



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 27 07 81
(21) PV 5699 - 81

(40) Zveřejněno 24 06 83
(45) Vydáno 01 12 84

225 222

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ G 01 N 27/30

(75)

Autor vynálezu

VYTŘAS KAREL ing. CSc.,
REMEŠ MIROSLAV ing. CSc., PARDUBICE,
ŘÍHA VÁCLAV ing. CSc., CHRUDIM

(54)

Iontově selektivní elektroda pro titrace organických iontů a
způsob její výroby

Vynález se týká iontově selektivní elektrody pro titrace organických iontů a způsobu její výroby.

Ke známým způsobům určování koncentrace iontových sloučenin patří potenciometrická měření pomocí iontově selektivních elektrod, které se dají použít jednak pro přímé stanovení metodou kalibračního grafu vyjadřujícího závislost napětí měrného článku na logaritmu koncentrace určované látky, jednak pro stanovení titrační, kdy se sleduje závislost napětí na přídatku odměrného roztoku a koncentrace se vypočítává určením ekvivalentní spotřeby, tj. vyhodnocením inflexního bodu takto získané potenciometrické titrační křivky. Komerčně vyráběné elektrody jsou uspořádány tak, že působení měřeného roztoku je vystaven jen jeden povrch membrány. Membrána je zpravidla připevněna na konec nevodivé trubičky, která je naplněna vnitřním srovnávacím elektrolytem, do něhož zasahuje vnitřní srovnávací elektroda /chloridostříbrná, kalomelová apod./. Vnitřní elektrolyt a vnitřní referentní elektroda jsou součástí iontově selektivní elektrody a v průběhu měření přispívají v celkové hodnotě rovnovážného napětí konstantním členem. V celkové elektrometrické síle článku^{se} stávajícího z měřeného roztoku, iontově selektivní elektrody a vnější referentní elektrody pak vystupuje člen obsahující aktivitu stanovovaného iontu, příp. aktivitu interferujících iontů a konstantní člen obsahující potenciálové skoky na všech fázových rozhráních s výjimkou rozhraní vnějšího povrchu membrány a zkoumaného roztoku. Možnosti praktických aplikací iontově selektivních elektrod s kapalinovou membránou se neobyčejně rozšířily zavedením nosičů na bázi makromolekulárních látek. Nutnost použití vnitřního elektrolytu klasicky konstruovaných elektrod je možno eliminovat tím, že se roztokem vhodného polymeru, plastifikátoru a dalších iontově selektivních aditiv ve vhodném rozpouštědle vytváří membrána na platinové elektrodě. Po odpaření rozpouštědla se pak k měření používá polo-

článek Pt/membrána/měřený roztok, jehož vodivost je dána kombinací elektronového a iontového mechanismu. Tento typ elektrod je vhodný pro rychlé testování citlivosti, selektivity a životnosti iontově selektivních membrán, zejména pak k aplikaci jako indikačních čidel pro potenciometrické titrace anorganických i organických iontů. Nevýhodou je v tomto případě vysoká cena platiny, případně zlata jako nosiče iontově selektivní membrány, což může mít vliv na rozsah aplikace v analytických laboratořích.

Iontově selektivní elektroda pro titrace organických iontů podle vynálezu spočívá v tom, že jako centrální vodič elektrody se může použít jakýkoliv podstatně levnější vodivý materiál, např. nerezavějící ocel, hliník, grafit, pozlacená měď, mosaz nebo stříbro, který je na svém povrchu opatřen izolací, která je tvořena buď plastickou nebo skleněnou silnostěnnou trubicí. Jeden konec vodiče je opatřen kontaktem a druhý konec vodiče je pokryt iontově selektivní membránou o tloušťce 0,1 až 0,3 mm.

Způsob výroby iontově selektivní elektrody spočívá v tom, že konec vodiče určený k pokrytí iontově selektivní membránou se opakovaně ponořuje do roztoku polyvinylchloridu nebo polyvinylbutyralu a polárního plastifikátoru, jako 2-nitrofenyl-alkyl-etheru, trikresylfosfátu, di-n-alkylftalátu, di-n-alkylsebakátu, di-n-alkyloxalátu apod. v tetrahydrofuranu nebo cyklohexanonu.

Navrhované elektrody byly použity jako indikační elektrody při potenciometrickém stanovení řady organických sloučenin iontového charakteru. Organické kationty nebo sloučeniny, které je možno na kationty převést jednoduchou reakcí, například protonizací, se titrují nejlépe tetrafenylboritanem sodným, mohou se však použít i jiná aniontová činidla, jako laurylsíran sodný, Reineckova sůl apod. Organické sloučeniny aniontového charakteru je zase možno titrovat vhodným kationtovým činidlem, jako cetylpyridiniumbromidem, Septonexem nebo jinou tetraalkylamoniovou solí. Společné těmto stanovením je to, že při nich do-

cháží k tvorbě iontových párů, které jsou obtížně rozpustné ve vodě, avšak dobře extrahovatelné do organických rozpouštědel. Z toho vyplývá, že membrána iontově selektivní elektrody nemusí být připravována s přísávkou elektroaktivní látky, jestliže se elektroda použije k indikaci výše uvedeného typu titrací. Aktivace membrány se pak provádí titračně: při titraci kationtové sloučeniny činidlem aniontového charakteru /nebo opačně/ se tvoří ve vodě nerozpustný iontový pár, který se průběžně extrahuje do plastifikátoru membrány, tam pak působí jako elektroaktivní látka -iontoměnič. Analogicky extrakčnímu procesu zde dochází k obnovenému ustavení rovnováhy mezi aktivitou sledovaného iontu v roztoku a membráně a tím i k ustavení rovnovážného potenciálu. Koncentrace iontoměniče v membráně je limitována hodnotou distribučního poměru uvažovaného iontového páru. Je výhodné, když po první titraci se článek, resp. elektroda, ponechá v přetitrávaném roztoku přes noc.

Na obr. 1 je schematicky znázorněna elektroda, která se skládá z centrálního vodiče 1, z izolace vodiče 2 a z iontově selektivní membrány 3.

Na obr. 2 jsou zaznamenány potenciometrické titrační křivky (k příkladu č. 1).

Na obr. 3 jsou zaznamenány potenciometrické titrační křivky (k příkladu č. 2).

Příklad 1

U hliníkového vodiče délky asi 12 cm, průměru 4 - 5 mm, opatřeného izolací /zpravidla PVC, vnější průměr asi 8 mm/ byla na obou koncích odstraněna izolace v délce asi 1 cm. Obnažený konec vodiče určený k potažení iontově selektivní membránou byl zaoblen jemným pilníkem, opačný konec byl upraven k zasunutí kontaktu. Membránový roztok byl připraven rozpuštěním plastu /polyvinylchloridu nebo polyvinylbutyralu, asi 30 mg ml⁻¹/ a plastifikátoru /viz text k obr. 2, asi 0,1 mg ml⁻¹/v tetrahydrofuranu. Do tohoto roztoku byl opakovaně ponořován obnažený konec vodiče, který se po volném odpaření rozpouštědla pokryl tenkým filmem měkčejšího plastu, který vytvořil membránu tloušťky 0,1 - 0,3 mm.

Takto připravená elektroda byla použita jako indikační čidlo v článku s elektrodou srovnávací /nasycenou kalomelovou elektrodou se solným můstkem obsahujícím 10^{-2}M NaNO_3 / pro titraci $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$ roztoků cetylpyridiniumbromidu $6,3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ roztokem tetrafenylboritanu sodného. Na obrázku č. 2 jsou zaznamenány potenciometrické titrační křivky získané s membránami z polyvinylchloridu /plné čáry/ nebo polyvinylbutyralu /přerušované čáry/, měkčenými 1 2-nitrofenyl-2-ethylhexyletherem, 2 trikresylfosfátem, 3 di-n-oktylftalátem, 4 di-n-oktylsebakátem, 5 n-butylbenzensulfonamidem a 6 4-hydroxybenzoanem 2-ethylhexylnatým. Elektrody byly připravovány bez přídavku iontoměniče a byly aktivovány titračním způsobem.

Příklad 2

Jako centrální vodič byla použita ocelová svářecí elektroda 1, pozlacená mosazná svářecí elektroda 2, pozlacená ocelová svářecí elektroda 3 a grafitová elektroda pro emisní spektroskopii 4 /číslování se vztahuje k obr. 3/. Vodivé materiály byly izolovány nepropustnými plastickými trubicemi, ve kterých byly pevně fixovány epoxidovou pryskyřicí. K pokrytí jednoho z konců vodiče /ve shodě s obr. 1/ byl připraven roztok PVC /85 mg/, di-n-oktylftalátu /0,2 ml/ a Reineckátu Akridinové oranže /0,5 mg/ v tetrahydrofuranu /3 ml/, do něhož byl konec vodiče několikrát opakovaně ponořen. Po každém ponoření se vyčkalo na odpaření rozpouštědla, až se centrální vodič pokryl membránou o předkládané tloušťce. Potenciometrickými články sestavenými vždy z jedné z těchto elektrod a nasycené kalomelové elektrody /se solným můstkem s 10^{-2}M NaNO_3 / byly indikovány titrace $4,5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ roztoků acetylcholinjodidu $5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ roztokem tetrafenylboritanu sodného. Potenciometrické titrační křivky /obr. 3/ měly shodný průběh, z čehož je zřejmé, že centrální vodič, pokud je z elektrochemického hlediska netečný ke složkám membrány, nemá na funkci elektrod podstatný vliv.

Příklad 3

225 222

Iontově selektivní elektroda byla připravena jako v příkladě 1 potažením hliníkového vodiče PVC membránou měkčenou 2-nitrofenyl-n-oktyletherem. V elektrochemickém článku s nasycenou kalomelovou elektrodou byla použita k indikaci titrací roztoku kyselého anthrachinonového barviva /C.I.62105/ odměrnými roztoky cetylpyridiniumbromidu nebo cetyltrimethylamoniumbromidu. Prakticky využitelné titrační křivky byly zaznamenány až do koncentrace 15 % V/V pomocného rozpouštědla /n-propanolu, bez jehož přídavku nelze připravit koncentrovanější roztoky použitých kationtových činidel/.

Uvedeného vynálezu je obecně možno využít k určování koncentrace organických látek iontového charakteru titračními metodami, při kterých dochází k tvorbě obtížně rozpustných iontových párů s činidlem opačného náboje. Rozsah analytických aplikací pokrývá širokou škálu organických sloučenin, jako kationtové a aniontové tenzidy, báze i kyselá barviva, alkaloidy a jiné sloučeniny farmaceutického významu, arendiazoniové soli a substituované soli amonné.

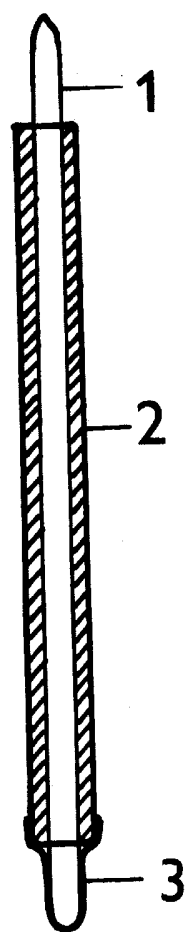
Pokrok dosažený tímto vynálezem spočívá ve velmi jednoduché přípravě iontové selektivní elektrody, konstruované z velmi levných materiálů a v univerzálnosti jejího použití při titracích organických sloučenin iontového charakteru. Vynález má využití zejména v laboratorní praxi při titracích založených na tvorbě iontových párů, kde nahrazuje zastaralý způsob vizuální indikace, dosud používané při stanoveních nebarevných iontových sloučenin. Zcela nově se uplatňuje při stanoveních obsahu báze i kyselých barviv a některých meziproductů výroby barviv /např. arendiazoniových solí/, pro něž vizuální indikaci nelze použít.

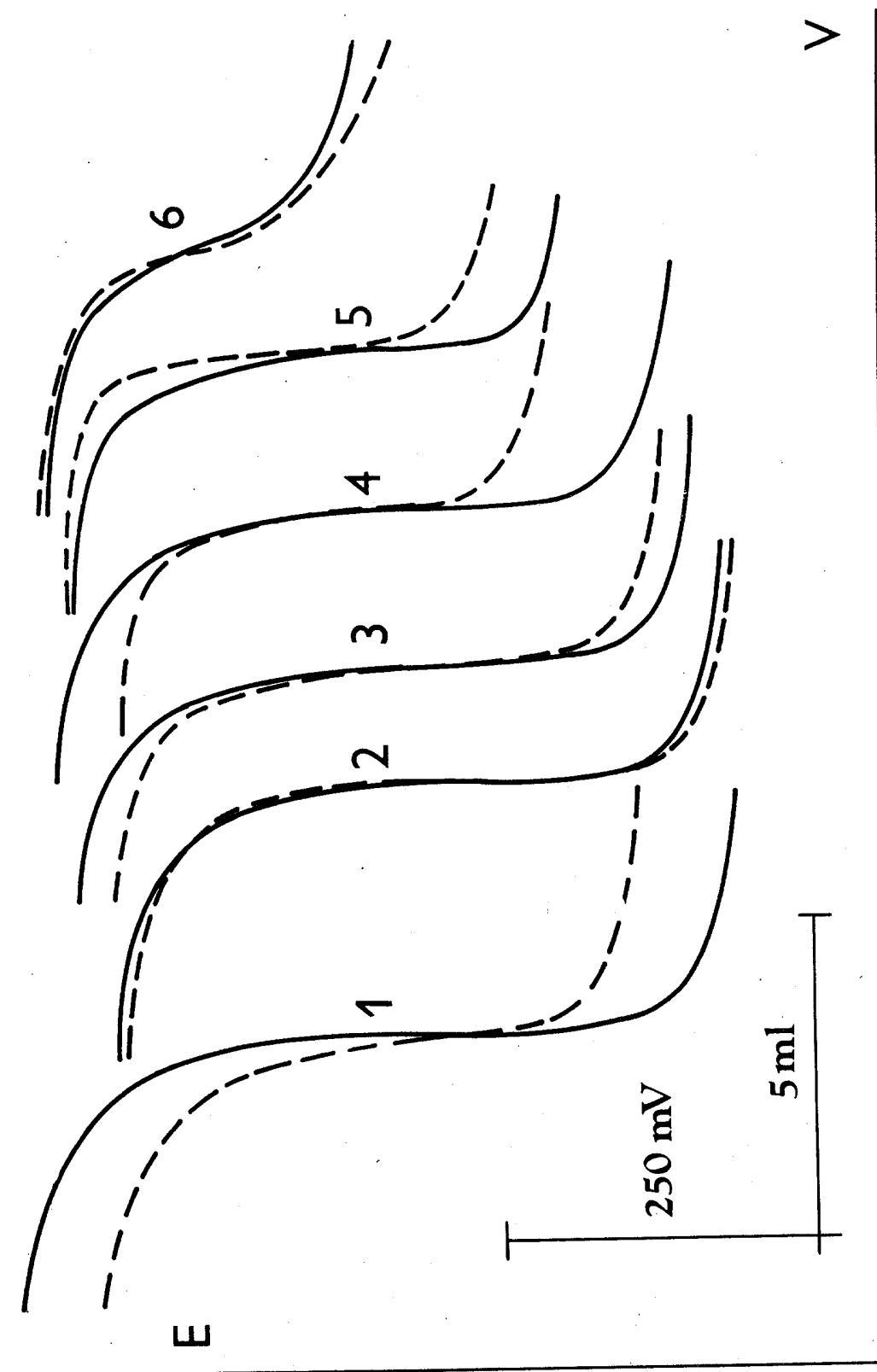
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

225 222

1. Iontově selektivní elektroda pro titrace organických iontů vyznačená tím, že je tvořena centrálním vodičem (1) z nere-zavějící oceli, hliníku, grafitu, pozlacené mědi, mosazi nebo stříbra, který je na svém povrchu opatřen izolací (2) tvořenou plastickou nebo skleněnou silnostěnnou trubicí, přičemž jeden konec vodiče (1) je opatřen kontaktem a druhý konec vodiče je pokryt iontově selektivní membránou (3) o tloušťce 0,1 až 0,3 mm.
2. Způsob výroby iontově selektivní elektrody podle bodu 1 vyznačený tím, že se konec vodiče opakovaně ponořuje do roztoku polyvinylchloridu nebo polyvinylbutyralu a polárního plastifikátoru, jako 2-nitrofenyl-alkyletheru, trikresylfosfátu, di-n-alkylftalátu, di-n-alkylsebakátu, di-n-alkyloxalátu v tetrahydrofuranu nebo cyklohexanonu.

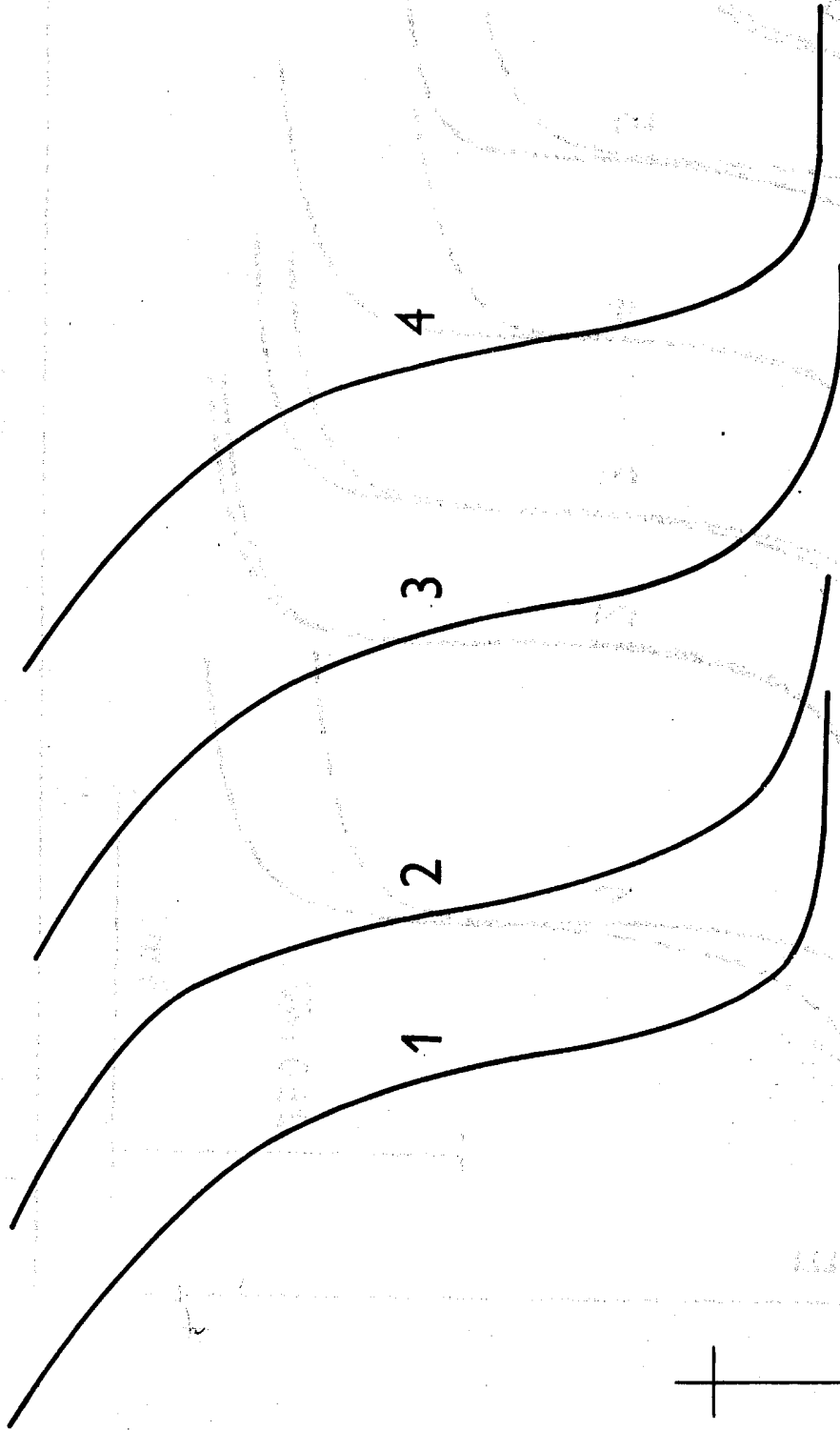
3 výkresy

*Обр. 1*



Obr. 2

E



50 mV

5 ml

Obr. 3