



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

252232

(II) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 25 B 13/08

(22) Přihlášeno 19 09 85

(21) PV 6675-85

(40) Zveřejněno 15 01 87

(45) Vydáno 15 09 88

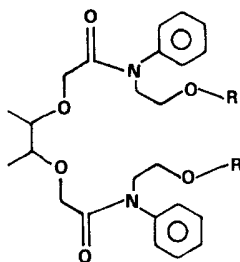
(75)

Autor vynálezu

PANOCH MIROSLAV RNDr., SEMLER MILOSLAV RNDr., TURNOV

(54) Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu

Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu se zlepšenými koeficienty selektivity, na bázi neutrálního nosiče - substituovaného diamidu kyseliny 4,5-dimetyl-3,6-dioxaoktandiové bez rozlišení konfigurace na uhlíkových atomech 4 a 5, čehož je dosaženo tím, že amidické dusíkové atomy diamidu jsou symetricky substituovány dvěma fenylly a dvěma 2-n-alkyloxyetyly, strukturního vzorce



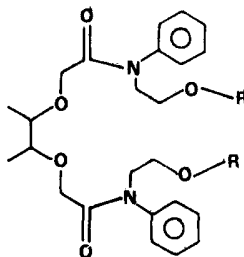
kde R je alkyl C_nH_{2n+1} s počtem uhlíkových atomů $n = 8$ až 11, jako je N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-oktyloxyetyl)-diamidu kyseliny 4,5-dimetyl-3,6-dioxaoktandiové nebo N,N'-di-fenyl-N,N'-di-(2-n-udecyloxyetyl)-diamidu kyseliny 4,5-di-metyl-3,6-dioxaoktandiové.

Vynález se týká membrány pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu se zlepšenými selektivními vlastnostmi.

V praxi jsou široce používány vápníkové iontově selektivní elektrody s membránou tvořenou filmem plastické hmoty, v níž je vhodným způsobem zabudována vlastní aktivní látka.

Jednou skupinou aktivních látek, používaných pro přípravu těchto membrán jsou tzv. "neutrální nosiče". Přípravu, použití a vlastnosti neutrálních nosičů s acyklickým řetězcem popsal Simon se spolupracovníky (D.Amman, R.Bissing, M. Goggi, E.Pretsch, W. Simon: *Helv. Chim.Acta* 58, 1 535 /1975/). Dále byly popsány nosiče na bázi substituovaných diamidů kyseliny 4,4,5,5-tetrametyl-3,6-dioxaoktandiové s otevřeným řetězcem (M.Panoch, M.Semler, O.Ryba, J.Petránek: *Čs.autorské osvědčení* č. 213 944) a některé další s cyklickým řetězcem. Použití neutrálních nosičů rozšířilo možnosti analytické aplikace elektrody zlepšením selektivních vlastností.

K dalšímu zlepšení koeficientů selektivity vápníkové iontově selektivní elektrody s neutrálními nosiči na bázi substituovaného diamidu kyseliny 4,5-dimetyl-3,6-dioxaoktandiové, bez rozlišení konfigurace na uhlíkových atomech 4 a 5 dojde použitím neutrálního nosiče podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že amidické dusíkové atomy diamidu jsou symetricky substituovány dvěma fenylem a dvěma 2-n-alkyloxyetyly, to je látek strukturního vzorce



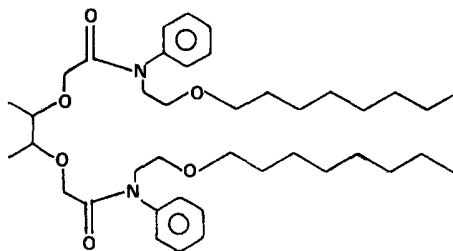
kde R je n-alkyl, C_nH_{2n+1} , s počtem uhlíkových atomů 8 až 11, jako je N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-oktyloxyetyl)diamid kyseliny 4,5-dimetyl-3,6-dioxaoktandiové nebo N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-undecyloxyetyl)-diamid kyseliny 4,5-dimetyl-3,6-dioxaoktandiové.

Membrány s těmito neutrálními nosiči vykazují širokou oblast lineární Nernstovské odezvy na aktivitu vápenatých iontů, zlepšenou selektivitu pro vápenaté ionty vůči iontům alkalických kovů, rychlou odezvu a malý drift potenciálu elektrody. Všechny uvedené membrány dosáhnout při změně koncentrace vápenatých iontů, $c = 10^{-4}$ mol/l na $c = 10^{-2}$ mol/l 95% směrnice do 20 sekund a drift potenciálu pro vápenaté ionty, $c = 10^{-2}$ mol/l je menší než ± 1 mV/24h.

Složení membrán, odezva a selektivní vlastnosti jsou patrné z následujících příkladů.

P ř í k l a d 1

Byla zhotovena membrána tloušťky 0,2 mm o složení 0,77 hmot. % neutrálního nosiče, konkrétně N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-oktyloxyetyl)-diamid kyseliny 4,5-dimetyl-3,6-dioxaoktandiové, bez rozlišení konfigurace na uhlíkových atomech 4 a 5, strukturního vzorce:



0,39 hmot. % tetrafenylboritanu sodného, 60,17 hmot. % o-nitrofenyl-n-oktyletheru a 38,67 hmot. % vysokomolekulárního polyvinylchloridu. Z membrány byla zhotovena elektroda s referentním elektrolytem CaCl_2 o koncentraci 0,1 mol/l a vnitřní referentní argetichloridovou elektrodou. Měření bylo prováděno při teplotě 239 až 295 K v článku s nasycenou kalomelovou elektrodou. Pro vodné roztoky chloridu vápenatého byly naměřeny tyto hodnoty elektromotorické síly článku:

CaCl_2	$C = \text{mol/l}$	EMS v mV
	10^{-6}	- 106,6
	10^{-5}	- 80,1
	10^{-4}	- 51,1
	10^{-3}	- 22,9
	10^{-2}	+ 3,0
	10^{-1}	+ 28,0

Metodou oddělených vzorků za použití vodných roztoků chloridů příslušných kationtů o koncentraci 0,1 mol/l byly při teplotě 293 až 295 K stanoveny pro elektrodu tyto hodnoty koeficientů selektivity:

$j =$	$K_{\text{Ca},j}^{\text{Pot}}$	$j =$	$K_{\text{Ca},j}^{\text{Pot}}$
NH_4^+	3×10^{-4}	Cs^+	$3,3 \times 10^{-4}$
Li^+	$1,5 \times 10^{-3}$	Mg^{2+}	3×10^{-5}
Na^+	$5,1 \times 10^{-4}$	Sr^{2+}	5×10^{-2}
K^+	4×10^{-4}	Ba^{2+}	$9,7 \times 10^{-3}$
Rb^+	9×10^{-4}	H^+	$3,6 \times 10^{-2}$

P ř í k l a d 2

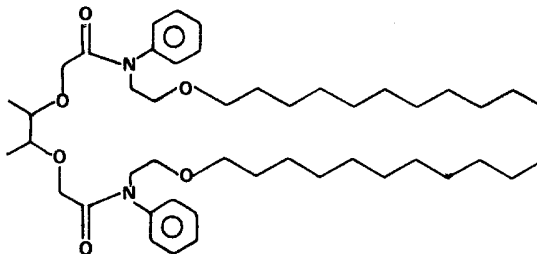
Byla zhotovena stejně tlustá membrána jako v příkladu 1 o složení 0,86 hmot. % neutrálního nosiče jako v příkladu 1, 0,43 hmot. % tetrafenylboritanu sodného, 60,08 hmot. % o-nitrofenyl-n-dodecyletheru a 38,63 hmot. % vysokomolekulárního polyvinylchloridu. Membrána byla měřena ve stejném uspořádání a stejným způsobem jako v příkladu 1. Odezva elektrody a její koeficienty jsou dále uvedeny:

CaCl_2	$c \text{ v mol/l}$	EMS v mV
	10^{-6}	- 106,3
	10^{-5}	- 79,8
	10^{-4}	- 50,8
	10^{-3}	- 21,9
	10^{-2}	+ 4,0
	10^{-1}	+ 28,6

$j =$	$K_{\text{Ca},j}^{\text{Pot}}$	$j =$	$K_{\text{Ca},j}^{\text{Pot}}$
NH_4^+	$5,1 \times 10^{-4}$	Cs^+	$5,1 \times 10^{-4}$
Li^+	$4,1 \times 10^{-3}$	Mg^{2+}	$2,3 \times 10^{-5}$
Na^+	$1,7 \times 10^{-3}$	Sr^{2+}	$6,7 \times 10^{-2}$
K^+	$1,2 \times 10^{-3}$	Ba^{2+}	$1,5 \times 10^{-2}$
Rb^+	$1,2 \times 10^{-3}$	H^+	$1,3 \times 10^{-2}$

P ř í k l a d 3

Byla zhotovena stejně tlustá membrána jako v příkladu 1 o složení 1,23 hmot. % neutrálního nosiče, konkrétně N,N' -difenyl- N,N' -di-(2-n-undecyloxyetyl)-diamid kyseliny 4,5-dimetyl-3,6-dioxaoktandiové, bez rozlišení konfigurace na uhlíkových atomech 4 a 5, strukturního vzorce



0,59 hmot. % tetrafenylboritanu sodného, 59,76 hmot. % *o*-nitrofenyl-*n*-oktyletheru a 38,42 hmot. % vysokomolekulárního polyvinylchloridu. Membrána byla měřena stejně jako v příkladu 1 a výsledky měření jsou uvedeny dále:

CaCl_2	c v mol/l	EMS v mV
	10^{-6}	- 107,6
	10^{-5}	- 82,4
	10^{-4}	- 53,4
	10^{-3}	- 24,6
	10^{-2}	+ 1,3
	10^{-1}	+ 26,3

$j =$	$K_{\text{Ca},j}^{\text{Pot}}$	$j =$	$K_{\text{Ca},j}^{\text{Pot}}$
NH_4^+	$4,2 \times 10^{-4}$	Cs^+	$3,2 \times 10^{-4}$
Li^+	$1,5 \times 10^{-3}$	Mg^{2+}	$2,9 \times 10^{-5}$
Na^+	$5,9 \times 10^{-4}$	Sr^{2+}	$4,8 \times 10^{-2}$
K^+	$4,6 \times 10^{-4}$	Ba^{2+}	$1,0 \times 10^{-2}$
Rb^+	$8,1 \times 10^{-4}$	H^+	$1,8 \times 10^{-2}$

P ř í k l a d 4

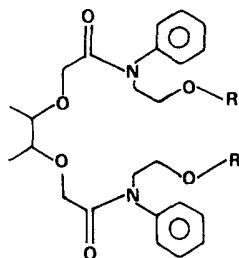
Byla zhotovena stejně tlustá membrána jako v příkladu 1 o složení 1,49 hmot. % neutrálního nosiče jako v příkladu 3, 0,67 hmot. % tetrafenylboritanu sodného, 59,55 hmot. % *o*-nitrofenyl-*n*-dodexyletheru a 38,29 hmot. % vysokomolekulárního polyvinylchloridu. Membrána byla měřena stejně jako v příkladu 1 a výsledky měření jsou uvedeny dále:

CaCl_2	c v mol/l	EMS v mV
	10^{-6}	- 109,4
	10^{-5}	- 82,5
	10^{-4}	- 53,6
	10^{-3}	- 25,0
	10^{-2}	+ 0,7
	10^{-1}	+ 25,6

$j =$	$K_{Ca,j}^{Pot}$	$j =$	$K_{Ca,j}^{Pot}$
NH_4^+	$4,9 \times 10^{-4}$	Cs^+	$4,2 \times 10^{-4}$
Li^+	$3,5 \times 10^{-3}$	Mg^{2+}	$4,4 \times 10^{-5}$
Na^+	$1,2 \times 10^{-3}$	Sr^{2+}	$4,7 \times 10^{-2}$
K^+	$7,3 \times 10^{-4}$	Ba^{2+}	$1,3 \times 10^{-2}$
Rb^+	$7,9 \times 10^{-4}$	H^+	$1,1 \times 10^{-2}$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu tvořená filmem plastické hmoty, například vysokomolekulárního polyvinylchloridu, měkčené měkčovadlem jako je o-nitrofenyl-n-oktylether nebo o-nitrofenyl-n-dodecylether, vyznačená tím, že jako neutrálního nosiče selektivního pro vápenaté ionty je použito diamidu kyseliny 4,5-dimetyl-3,6-di-oxaoktandiové, bez rozlišení konfigurace na uhlíkových atomech 4 a 5, jehož amidické dusíkové atomy jsou symetricky substituovány dvěma fenyle a dvěma 2-n-alkyloxyetyly strukturního vzorce



kde R je n-alkyl $-C_nH_{2n+1}$ s počtem uhlíkových atomů $n = 8$ až 11 , jako je N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-oktyloxyetyl)diamid kyseliny 4,5-dimetyl-3,6-dioxaoktandiové nebo N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-undecyloxyetyl)-diamid kyseliny 4,5-dimetyl-3,6-dioxaoktadiové.