



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255160

(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴

H 01 M 2/16

(22) Přihlášeno 07 03 86

(21) PV 1581-86.B

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 11 88

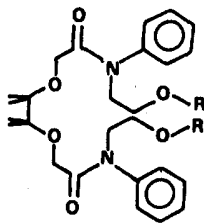
(75)

Autor vynálezu

PANOCH MIROSLAV RNDr., TURNOV, SEMLER MILOSLAV RNDr., PŘEPĚŘE

(54) Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu

Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu se zlepšenými selektivními vlastnostmi, zejména vůči draselným, rubidným a cesným iontům, tvořená filmem z plastické hmoty, např. polyvinylchloridu, měkčené změkčovadly, jako je o-nitrofenyl-n-oktylether nebo o-nitrofenyl-n-dodecylether, kde jako neutrálního nosiče, selektivního pro vápenaté ionty, je použito diamidu kyseliny 4,4,5,5-tetramethyl-3,6-dioxakorkové, jehož imidické dusíkové atomy jsou symetricky substituovány dvěma fenily a dvěma 2-n-alkyloxyethyl, schematického vzorce



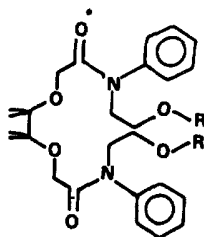
kde -R je n-alkyl C_nH_{2n+1} s počtem uhlíkových atomů 8 až 11, jako jsou N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-oktyloxyethyl)diamid kyseliny 4,4,5,5-tetramethyl-3,6-dioxakorkové nebo N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-undecyloxyethyl)diamid kyseliny 4,4,5,5-tetramethyl-3,6-dioxakorkové.

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

V praxi jsou široce používány iontově selektivní vápníkové elektrody s membránou tvořenou filmem plastické hmoty, v níž je zabudována vlastní aktivní látka. Jednou skupinou látek, používaných pro přípravu iontoměničů těchto membrán jsou tzv. "neutrální nosiče". Přípravu, použití a vlastnosti neutrálních nosičů s acyklickým řetězcem popsal Simon se spolupracovníky (Amman D., Bissig E., Güggi M., Pretsch E., Simon W.: Hlev. Chim. Acta 58, 1535 (1975)).

Neutrální nosiče na bázi kyseliny tetrametyltriglykolové s acyklickým řetězcem jsou popsány ve vynálezu (Panoch M., Semler M., Ryba O., Petránek J., čs. autorské osvědčení číslo 214 057) a s cyklickým řetězcem ve vynálezu (Petránek J., Ryba O., Semler M., Panoch M., čs. autorské osvědčení č. 213 944). Zlepšením selektivních vlastností membrán s neutrálními nosiči bylo rozšířeno použití vápníkové iontově selektivní elektrody v praxi.

Ještě většího zlepšení selektivních vlastností vápníkových iontově selektivních elektrod s membránou, tvořenou filmem z plastické hmoty, například vysokomolekulárního polyvinylalkoholu, měkkčené změkčovadly jako je o-nitrofenyl-n-oktylether nebo o-nitrofenyl-n-dodecylether, a to zejména vůči draselným, rubidným a cesným iontům, se dosáhne podle tohoto vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že jako neutrálního nosiče, selektivního pro vápenaté ionty je použito diamidu kyseliny 4,4,5,5-tetramethyl-3,6-dioxakorkové, jehož amidické dusíkové atomy jsou symetricky substituovány dvěma fenyly a dvěma 2-n-alkyloxyethylly, schematického strukturního vzorce



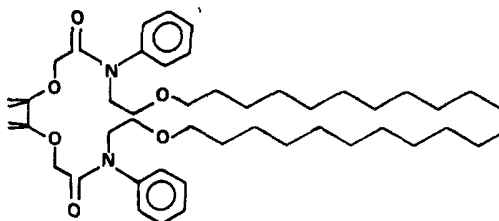
kde -R je n-alkyl C_nH_{2n-1} s počtem uhlíkových atomů $n = 8$ až 11, jako jsou N,N'-difenyl-N,N'-(2-n-oktyloxyethyl)diamid kyseliny 4,4,5,5-tetramethyl-3,6-dioxakorkové nebo N,N'-difenyl-N,N'-(2-n-undecyloxyethyl)diamid kyseliny 4,4,5,5-tetramethyl-3,6-dioxakorkové.

Membrány s těmito neutrálními nosiči vykazují širokou oblast lineární Nernstovské odezvy na aktivitu vápenatých iontů, rychlou odezvu, malý drift potenciálu a dobrou selektivitu, zejména vůči iontům amonným, draselným, rubidným a cesným.

Složení membrán, odezva a selektivní vlastnosti jsou patrný z dále uvedených příkladů.

P ř í k l a d 1

Byla zhotovena membrána tloušťky 0,2 mm složení 0,95 hmot. % neutrálního nosiče, konkrétně N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-oktyloxyethyl)diamid kyseliny 4,4,5,5-tetramethyl-3,6-dioxakorkové strukturního vzorce



0,46 hmot. % tetrafluoroboritanu sodného, 60,01 hmot. % o-nitrofenyl-n-oktyletheru, 38,58 hmot. procent vysokomolekulárního polyvinylchloridu. Z membrány byla zhotovena elektroda s referentním elektrolytem CaCl_2 , $c = 0,1 \text{ mol/l}$ a vnitřní referentní elektrodou argentschloridovou. Měření bylo provedeno při teplotě $293 \pm 5 \text{ K}$ v článku a referentní nasycenou kalomelovou elektrodou. Pro vodné roztoky chloridu vápenatého byly měřeny hodnoty elektromotorické síly článku, jak jsou uvedeny v tabulce I:

Tabulka I

CaCl_2 $c = (\text{mol/l})$	elektromotorická síla (mV)
10^{-6}	-88,7
10^{-5}	-60,4
10^{-4}	-31,9
10^{-3}	- 4,9
10^{-2}	+20,6
10^{-1}	+45,0

Metodou oddělených roztoků za použití chloridů příslušných kationtů o koncentraci $0,1 \text{ mol/l}$ byly při teplotě $293 \pm 5 \text{ K}$ stanoveny pro elektrodu hodnoty koeficientů selektivity, jak jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

$j =$	$K_{\text{Ca},j}^{\text{Pot}}$	$j =$	$K_{\text{Ca},j}^{\text{Pot}}$
NH_4^+	$3,4 \times 10^{-5}$	Cs^+	$3,3 \times 10^{-5}$
Li^+	$2,6 \times 10^{-2}$	Mg^{2+}	$9,4 \times 10^{-5}$
Na^+	$4,8 \times 10^{-4}$	Sr^{2+}	$2,7 \times 10^{-2}$
K^+	$4,7 \times 10^{-5}$	Ba^{2+}	$7,9 \times 10^{-4}$
Rb^+	$1,9 \times 10^{-5}$		

P ř í k l a d 2

Byla zhotovena stejně tlustá membrána jako v příkladu 1 o složení 1,27 hmot. % neutrálního nosiče jako v příkladu 1, 0,63 hmot. % tetrafluoroboritanu sodného, 59,71 hmot. % o-nitrofenyl-n-dodecyletheru a 38,39 hmot. % vysokomolekulárního polyvinylchloridu. Z membrány byla zhotovena elektroda stejně jako v příkladu 1 a stejně byla měřena hodnota elektromotorické síly článku, kde naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce III a koeficienty selektivity, kde naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce IV.

Tabulka III

CaCl_2 $c = (\text{mol/l})$	elektromotorická síla (mV)
10^{-6}	-100,4
10^{-5}	- 72,4
10^{-4}	- 43,7
10^{-3}	- 15,3
10^{-2}	+ 10,0
10^{-1}	+ 33,7

Tabulka IV

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

P ř í k l a d 3

Byla zhotovena stejně tlustá membrána jako v příkladu 1 o složení 1,55 hmot. % neutrálního nosiče, konkrétně N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-undecyloxyethyl)diamid kyseliny 4,4,5,5-tetramethyl-3,6-dioxakorkové, 0,68 hmot. % tetrafluoroboritanu sodného, 59,51 hmot. % o-nitrofenyl-n-dodecyletheru a 38,26 hmot. % polyvinylchloridu. Z membrány byla zhotovena elektroda stejně jako v příkladu 1, stejně byla měřena elektromotorická síla a koeficienty selektivity. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce V a VI.

Tabulka V

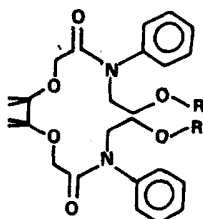
$CaCl_2$ c = (mol/l)	elektromotorická síla (mV)
10^{-6}	-98,1
10^{-5}	-72,8
10^{-4}	-44,2
10^{-3}	-15,8
10^{-2}	+ 9,9
10^{-1}	+34,0

Tabulka VI

$j =$	$K_{Ca,j}^{Pot}$	$j =$	$K_{Ca,j}^{Pot}$
NH_4^+	$2,7 \times 10^{-4}$	Ca^{+}	$2,0 \times 10^{-4}$
Li^{+}	$1,4 \times 10^{-2}$	Mg^{2+}	$5,4 \times 10^{-5}$
Na^{+}	$5,4 \times 10^{-4}$	Sr^{2+}	$1,3 \times 10^{-2}$
K^{+}	$1,1 \times 10^{-4}$	Ba^{2+}	$4,1 \times 10^{-4}$
Rb^{+}	$5,2 \times 10^{-5}$		

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu, tvořená filmem plastické hmoty, například vysokomolekulárního polyvinylakoholu, měkčené změkčovadly 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 4,4,5,5-tetramethyl-3,6-dioxakorkové, jehož imidické dusíkové atomy jsou symetricky substituovány dvěma fenyly a dvěma 2-n-alkyloxyethylly, schematického strukturního vzorce



kde -R je alkyl C_nH_{2n+1} s počtem uhlíkových atomů $n = 8$ až 11, jako jsou N,N-difenyl-N,N'-di-(2-n-oktyloxyethyl)diamid kyseliny 4,4,5,5-tetramethyl-3,6-dioxakorkové nebo N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-n-undecyloxyethyl)diamid kyseliny 4,4,5,5-tetramethyl-3,6-dioxakorkové.