

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 93 227

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 31.07.75 (P. 182454)

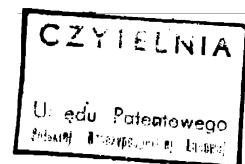
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 31.08.1978

MKP G01n 27/30

Int. Cl². G01N 27/30



Twórcy wynalazku: Kazimierz Sykut, Jadwiga Dumkiewicz, Aleksander Dumkiewicz

Uprawniony z patentu: Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej,
Lublin (Polska)

Elektroda jonoselektywna do oznaczania anionów

Przedmiotem wynalazku jest elektroda jonoselektywna z quasi-ciekłą membraną służącą do oznaczania stężeń anionów w roztworach.

Do ilościowego selektywnego oznaczania aktywności anionów w roztworach wodnych stosowane są obecnie elektrody selektywne ze stałymi membranami heterogenicznymi, homogenicznymi, jak też elektrody z ciekłą membraną. W większości tych rozwiązań kontakt membrany z wewnętrzną elektrodą zapewniony jest przez warstwę roztworu wewnętrznego.

Znana jest elektroda do oznaczania kationów z quasi — ciekłą membraną, którą stanowi wieloskładnikowa faza potencjałotwórcza, składająca się z czynnika aktywnego, polimeru organicznego, będącego bazą dla czynnika aktywnego oraz plastyfikatora, przy pomocy którego czynnik aktywny zostaje wprowadzony do polimeru — bazy. Faza potencjałotwórcza znajduje się w umieszczonym w korpusie elektrody zbiorniku, wykonanym z nierozpuszczalnego w składnikach fazy potencjałotwórczej materiału izolacyjnego, najlepiej teflonu. Bezpośrednio do fazy potencjałotwórczej wprowadzona jest elektroda odniesienia, którą jest elektroda Ag/AgCl.

Czynnikami aktywnymi, wchodzącymi w skład fazy potencjałotwórczej są czyste kwasy tłuszczowe lub ich mieszaniny, częściowo lub całkowicie obsadzone jonami wapniowców albo kwasy alkilofosforowe czyste lub częściowo obsadzone jonami wapniowców.

Jak stwierdzono obecnie, znaną elektrodę do oznaczania kationów, można przystosować do oznaczania stężeń anionów w roztworach. Osiągnąć to można przez umieszczenie w fazie potencjałotwórczej substancji, która byłaby rozpuszczalna w pozostałych składnikach fazy i jednocześnie selektywnie reagowałaby na zmianę aktywności oznaczanych anionów. Substancjami takimi w elektrodzie według wynalazku są ciekłe aniony, zwłaszcza aminy alifatyczne i IV — rzędowe sole amoniowe obsadzone jonami, względem których elektroda ma wykazywać selektywność.

Wynalazek zostanie bliżej objaśniony przykładami sposobu wykonania elektrod.

Przykład I. Do 14,5 g polichlorku winylu emulsyjnego dodano 72,5 g ftalanu dwubutyłowego oraz 13,0 g ciekłego anionitu, którym był nadchloran trójkaprylometyloamoniowy. Mieszaninę dokładnie rozcierano w moździerzu i usunięto z niej powietrze pod próżnią w temperaturze pokojowej. Mieszaninę wlewano do teflonowego zbiornika elektrody i żelowano 15 min. w temperaturze 150°C. Otrzymana elektroda selektywnie reaguje na zmianę aktywności jonów nadchloroanowych w zakresie stężeń $10^{-1} - 10^{-5}$ M. Nachylenie charakterystyki 59 mV/pClO₄⁻. Współczynniki selektywności:

$$\begin{array}{ll} K_{\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-} = 4,2 \cdot 10^{-5} & K_{\text{ClO}_4^-/\text{CO}_3^{2-}} = 7,5 \cdot 10^{-5} \\ K_{\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-} = 2,0 \cdot 10^{-3} & K_{\text{ClO}_4^-/\text{HCO}_3^-} = 4,7 \cdot 10^{-5} \\ K_{\text{ClO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}} = 4,0 \cdot 10^{-6} & K_{\text{ClO}_4^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \end{array}$$

Oporność elektrody wynosi 2 MΩ.

Przykład II. Elektrode wykonano według przykładu I, z tym, że anionitem był rodanek trójkaprylometyloamoniowy. Otrzymana elektroda selektywnie reaguje na zmianę aktywności jonów rodankowych w zakresie stężeń $10^{-1} - 10^{-4,5}$ M. Nachylenie charakterystyki wynosi 58 mV/pSCN⁻. Współczynniki selektywności otrzymanej elektrody:

$$\begin{array}{ll} K_{\text{SCN}^-/\text{Cl}^-} = 8,2 \cdot 10^{-4} & K_{\text{SCN}^-/\text{CO}_3^{2-}} = 3,1 \cdot 10^{-5} \\ K_{\text{SCN}^-/\text{NO}_3^-} = 1,9 \cdot 10^{-2} & K_{\text{SCN}^-/\text{HCO}_3^-} = 2,6 \cdot 10^{-4} \\ K_{\text{SCN}^-/\text{SO}_4^{2-}} = 4,7 \cdot 10^{-5} & K_{\text{SCN}^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 1,1 \cdot 10^{-4} \end{array}$$

Oporność elektrody wynosi 2 MΩ.

Przykład III. Elektrode wykonano według przykładu I, z tym, że anionitem był azotan trójkaprylometyloamoniowy. Otrzymana elektroda selektywnie reaguje na zmianę aktywności jonów azotanowych w zakresie stężeń $10^{-1} - 10^{-4}$ M. Nachylenie charakterystyki wynosi 57 mV/pNO₃⁻. Współczynniki selektywności otrzymanej elektrody:

$$\begin{array}{ll} K_{\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-} = 0,075 & K_{\text{NO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}} = 8,5 \cdot 10^{-4} \\ K_{\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-} = 0,02 & K_{\text{NO}_3^-/\text{HCO}_3^-} = 3,5 \cdot 10^{-3} \\ K_{\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}} = 0,0015 & K_{\text{NO}_3^-/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

Oporność elektrody wynosi 2 MΩ.

Elektroda według wynalazku, jak wykazano posiada dobre parametry analityczne, dużą trwałość oraz stabilność potencjału. Potencjał elektrod tego typu ustala się szybko. Działanie elektrod sprawdzono w praktyce.

Zastrzeżenie patentowe

Elektroda jonoselektywna do oznaczania stężeń anionów w roztworach, z quasi – ciekłą membraną, którą stanowi wieloskładnikowa faza potencjałotwórcza składająca się z polimeru organicznego, korzystnie polichlorku winylu, czynnika aktywnego i plastyfikatora, z n a m i e n n a t y m, że czynnikiem aktywnym wchodzącym w skład fazy potencjałotwórczej są ciekłe anionity, zwłaszcza aminy alifatyczne i IV-rzędowe sole amoniowe obsadzone jonami, względem których elektroda jest selektywna.