



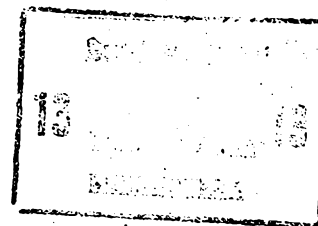
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) **SU** (11) **1155928** **A**

4 (51) G 01 N 27/30

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3685875/24-25

(22) 05.01.84

(46) 15.05.85. Бюл. № 18

(72) О.М.Петрухин, А.Ф.Жуков, А.Б.Колдаев, М.И.Кабачник, Т.Я.Медведь, Ю.М.Поликарпов и Г.В.Бодрин

(71) Московский ордена Ленина и ордена Трудового Красного Знамени химико-технологический институт им. Д.И.Менделеева

(53) 543.257(088.8)

(56) 1. Авторское свидетельство СССР № 958948, кл. G 01 N 27/30, 1982.

2. W. E. Morf, W. Simon Jon-Selective Electrodes Based on Neutral Carriers From: Jon-Selective Electrodes in Analytical chemistry. Ed by H. Freiser Phenym Publ Corp. vol. 1, 1978, p. 211-286.

(54)(57) СОСТАВ МЕМБРАНЫ ИОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ИОНОВ КАЛЬЦИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, содержащий поливинилхлоридную матрицу, электродоактивное соединение, о-нитрофенилалкиловый эфир

и добавку липофильного аниона, отличающийся тем, что, с целью повышения селективности электрода, в качестве электродоактивного соединения использована диокись тетратолилксилилендифосфина, а в качестве добавки, содержащей липофильный анион, использован парахлортетрафенилборат калия или натрия в следующих количествах, мас. %:

Диокись тетратолил- ксилилендифосфина	0,5-3,5
о-Нитрофенилалки- ловый эфир	63,4-66,5
Поливинилхлоридная матрица	32,0-33,5
Парахлортетрафенил- борат калия или натрия	0,1-1,05

2. Состав мембраны по п. 1, отличающийся тем, что в качестве о-нитрофенилалкилового эфира использован о-нитрофенилгептиловый эфир.

(19) **SU** (11) **1155928** **A**

Изобретение относится к ионометрии, в частности к ионоселективным потенциометрическим электродам и может быть использовано для определения активности катионов кальция в различных промышленных устройствах, при проведении научных исследований, в медицинских и биологических работах, например для определения содержания кальция в крови человека и животных, при анализе морской воды и т.д.

Известны ионоселективные электроды для определения активности Ca^{+2} в воде, в котором электродоактивным соединением является теноилтрифторацетон и триоктилфосфиноксид [1].

Однако селективность известных электродов невелика.

Наиболее близким техническим решением к предлагаемому является ионоселективный электрод для определения активности ионов кальция в растворе состав мембраны которого содержит поливинилхлоридную матрицу, электродоактивное соединение, о-нитрофенилалкиловый эфир и добавку липофильного аниона [2]. Известная мембрана на основе данного электродоактивного соединения имеет состав, мас. %:

Электродоактивное соединение	0,9
Тетрафенилборат натрия	0,4
о-Нитрофенилоктиловый эфир	64,3
Поливинилхлорид	34,4

Электрод, содержащий мембрану указанного состава, имеет следующие показатели селективности:

Мешающий ион	$\lg K_{\text{Ca-M}}$
Li	2,8
Na	3,5
K	3,8
Mg	4,5
Ca	0
Str	2,2
Ba	3,3

Однако селективность этого электрода недостаточна высока к ионам Li и Str, что делает невозможным определение малых концентраций Ca^{+2} , в присутствии больших количеств ионов Li и Str. Кроме того, синтез электродоактивного соединения, имеющего указанную структуру, чрезвычайно сложен, многостадийен и имеет низкий процент выхода

продукта, что существенно увеличивает себестоимость электрода.

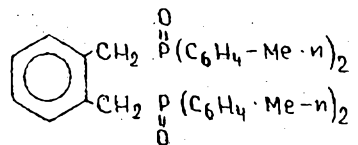
Цель изобретения - повышение селективности электрода.

Поставленная цель достигается тем, что в составе мембраны ионоселективного электрода для определения активности ионов кальция в водных растворах, содержащем поливинилхлоридную матрицу, электродоактивное соединение, о-нитрофенилалкиловый эфир и добавку липофильного аниона, в качестве электродоактивного соединения использована диокись тетратолилксилилендифосфина, а в качестве добавки, содержащей липофильный анион, применяют парахлортетрафенилборат калия или натрия в следующих количествах, мас. %:

Диокись тетратолилксилилендифосфина	0,5-3,5
о-Нитрофенилалкиловый эфир	64,0-66,5
Поливинилхлоридная матрица	32,0-33,5
Парахлортетрафенилборат калия или натрия	0,1-1,05

Причем в качестве о-нитрофенилалкилового эфира использован о-нитрофенилгептиловый эфир.

Диокись тетра(п-толил)-о-ксилилендифосфина имеет следующую структуру



$\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{P}_2\text{P}_2$; мол. вес 562,6; температура плавления 253-254° (из спирта)

Вещество получено впервые реакцией Арбузова о-ксилилендибромида с этиловым эфиром ди(п-толил)фосфинистой кислоты. К раствору 1,2 г о-ксилилендибромида в 10 мл ксилола при 100°C прибавляется по каплям 2,6 г этилового эфира ди(п-толил)фосфинистой кислоты (ток N_2), затем реакционная смесь нагревается при температуре бани 150°C в течение 40 мин. Выпавший осадок отделяется, промывается горячим бензолом и дважды кристаллизуется из спирта. Выход продукта 2,2 г (86%).

Селективность комплексообразования этого соединения обусловлена стерическим влиянием метиленовых групп о-кси-

лиленового мостика, образующих вокруг катиона кальция липофильную полость.

Электрод состоит из поливинилхлоридной трубки, на торец которой с помощью 15%-ного раствора поливинилхлорида в циклогексане приклеена мембрана указанного состава. Внутрь трубки вставлен внутренний электрод сравнения $Aq/AqCl$ и залит 0,1 М раствор $CaCl_2$.

Примеры изготовления электрода.

Пример 1. В бюксе взвешивают 5 мг (2,6%) тетратолилксилилендифосфиндиоксида, 120 мг (65%) о-нитрофенилоктилового эфира 0,3 мг (0,14%) парахлортетрафенилбората натрия, 61 мг (33%) поливинилхлорида.

В бюксы добавляют 2 мл тетрагидрофурана и, встряхивая, добиваются получения прозрачного раствора. Полученный раствор выливают в стеклянный цилиндр диаметром 33 мм, приточенный торец которого установлен на плоское стекло. Через сутки, после испарения тетрагидрофурана поливинилхлорид пластифицируется в эластичную пленку. Из пленки вырезают диски необходимого диаметра и приклеивают их к корпусу электрода.

Электрод кондиционируют в течение суток в 0,1 М растворе $CaCl_2$. Потенциометрические измерения проводят в ячейке: $Aq/AqCl/KCl$ 1 М/Раствор/Мембрана/0,1 М $CaCl_2/Aq/AqCl$. В качестве измерительного прибора использован рН-метр милливольтметр рН-121.

Полученный Са-селективный электрод имеет функцию к концентрации катионов Ca^{+2} в интервале $p/Ca = 1-5$, наклон этой функции близок к нернстовскому для двухзарядных катионов и составляет 25-28 мВ. Предел обнаружения ионов $Ca^{+2} = 5 \cdot 10^{-6}$ г.ион/л, рабочий интервал $pH = 5,0-11,0$. Дрейф потенциала после 3 сут кондиционирования в 0,1 М растворе $CaCl_2$ составляет ± 5 мВ в 1 мес. Время установления потенциала не более 3 мин.

При определении содержания Ca^{+2} в растворе для поддержания высокого значения ионной силы рекомендуется в качестве буфера использовать KCl или $NaCl$ при их концентрации 0,1 - 0,01 г.моль.

Пример 2. В бюксе взвешивают 1,0 мг (0,5%) диокси тетра-п-толилксилилендифосфина, 119 мг (64%) о-нитрофенилоктилового эфира, 0,2 мг

(0,1%) парахлортетрафенилбората натрия, 62 мг (35,4%) поливинилхлорида.

Из полученной смеси готовят мембрану по указанной методике. Полученный Са-селективный электрод, имеет функцию в интервале pCa 1-5.

Пример 3. В бюксе взвешивают 7 мг (3,5%) диокси тетра-п-толилксилилендифосфина, 123 мг (66,5%) о-нитрофенилгептилового эфира, 2,1 мг (1,05%) парахлортетрафенилбората натрия, 57 мг (8,95%) поливинилхлорида.

Из полученной смеси готовится мембрана по указанной методике. Полученный Са-селективный электрод, имеет функцию в интервале pCa 1-5.

Пример 4. В бюксе взвешивают 0,9 мг (0,46%) диокси тетра-п-толилксилилендифосфина, 118 мг (63%) о-нитрофенилгептилового эфира, 0,1 мг (0,05%) парахлортетрафенилбората калия, 63,5 мг (36,49%) поливинилхлорида.

Из полученной смеси готовится мембрана. Полученный Са-селективный электрод не обладает электродными характеристиками. Сопротивление мембраны очень велико.

Пример 5. В бюксе взвешивают 8 мг (4,1%) диокси тетра-п-толилксилилендифосфина, 125 мг (68%) о-нитрофенилгептилового эфира, 2,5, (1,5%) парахлортетрафенилбората натрия, 55 мг (26,4%) поливинилхлорида.

При получении мембраны часть электрода активного соединения выкристаллизовывается. При испытании электрода электродная функция отсутствует.

Методом смешанных растворов определены значения коэффициентов селективности электродов, имеющих различный состав мембран (см. таблицу, где ЭАС - тетратолилксилилендифосфиндиоксид; ПВХ - поливинилхлорид; НФГЭ, НФОЭ - о-нитрофенилгептиловый (октиловый) эфир соответственно; С1ТФБК - парахлортетрафенилборат калия; С1ТФБ - натрия соответственно.

Предлагаемый электрод имеет высокую селективность к ионам щелочных и щелочноземельных металлов, что позволяет проводить определение Ca^{+2} в присутствии высоких концентраций мешающих ионов. Селективность к катиону Mg^{+2} несколько хуже, чем у прототипа, что можно объяснить близкими значениями $K_{уст}$ комплексов тетра-

топилсилилендифосфиндиоксида с Ca^{+2} и Mg^{+2} .

Синтез электродактивного соединения несложен, характеризуется хорошими процентами выхода продукта, производится из доступных исходных соединений.

В состав электродной мембраны вводится вещество, содержащее липофильный анион, что способствует улучшению селективных свойств электрода. 10
Использованный параклортетрафенилборат щелочного металла обеспечивает лучшую растворимость компонентов мембраны.

В качестве растворителя может быть 15
использован о-нитрофенилалкиловый эфир с длиной алкильной цепи в 7-8 углеродных атомов.

В указанных пределах концентрация электродактивного соединения и добавки липофильного аниона на электродные свойства мембраны не влияет. Однако, следует отметить, что при повышении концентрации липофильного аниона, резко падает селективность Ca^{+2} по отношению к щелочным и щелочноземельным металлам.

Анализ при помощи предлагаемого электрода отличается быстротой, хорошей воспроизводимостью и высокой селективностью определения концентрации Ca^{+2} . Электрод несложен в изготовлении, доступен и отличается надежностью в работе, ориентировочная стоимость электрода небольшая.

№ пп	Состав мембраны, вес. %				E_q Ксд-м					
	ЗАС	раст.	ПВХ	Добавка	Li	Na	K	Mg	Sr	Ba
1	2,6	65	32,2	0,2	-3,8	-4,0	-4,0	-2,5	-2,5	-3,3
		НФГЭ		СЭТФБК						
2	0,5	66,4	33	0,1	-3,8	-4,0	-4,0	-2,5	-2,5	-3,3
		НФОЭ		СЭТФБNa						
3	3,5	63,4	32,05	1,05	-3,8	-4,0	-4,0	-2,5	-2,5	-3,3
		НФОЭ		СЭТФБК						
4	2,0	64	33,5	0,5	-3,8	-4,0	-4,0	-2,5	-2,5	-3,3
		НФГЭ		СЭТФБК						
5	2,7	65	32	0,3	-3,8	-4,0	-4,0	-2,5	-2,5	-3,3
		НФОЭ		СЭТФБNa						
6	2,0	64	34	0	+2,6	-3,8	-3,1	-2,5	-2,5	-3,0
		НФОЭ								
7	4,5	60	31	4,5	-3,2	-3,7	0	-1,8	-1,6	-2,5
		НФГЭ		СЭТФБК						

Редактор И. Касарда

Составитель И. Рогаль

Техред И. Асталош

Корректор М. Максимишинец

Заказ 3132/39

Тираж 897

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4