



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

240 059

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(11)

(B1)

(61)

- (23) Výstavní priorita
- (22) Přihlášeno 30 05 84
- (21) PV 4056-84

(51) Int. Cl.⁴

C 25 B 13/08,
C 07 C 103/32

- (40) Zveřejněno 13 06 85
- (45) Vydáno 01 07 87

(75)
Autor vynálezu

PANOCH MIROSLAV RNDr.;
SEMLER MILOSLAV RNDr., TURNOV

(54)

Membrána pro baryovou iontově
selektivní elektrodu

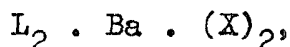
Membrána pro baryovou iontově selektivní elektrodu se zlepšenými vlastnostmi při aplikaci, je tvořena filmem polymerního materiálu jako je polyvinylchlorid, měkčeného změkčovadlem například o-nitrofenyl-n-oktyletherem nebo o-nitrofenyl-n-dodecyletherem, v němž je rozpuštěna komplexní barnatá sůl schematického vzorce $L_2.Ba.(X)_2$, kde X je lipofilní anion, například tetrafenylboritanový, tetra-(p-chlorfenyl)boritanový nebo tetra-(p-bifenyl)boritanový, Ba je baryový kation a L je ligand, derivát kyseliny tetraglykolové a to N, N'-difenyl-N, N'-di-(2-naftyl)diamin dle kyseliny 3,6,9-trioxaundekandiové.

Vynález se týká plastické membrány pro baryovou iontově selektivní elektrodu, nebo přesněji neutrálního nosiče tvořícího ligand barnatého komplexu, který je vlastní aktivní složkou měniče iontů v membráně.

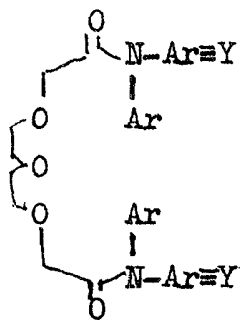
Jedním z novějších typů iontově selektivních elektrod, objevujících se v poslední době v literatuře i na trhu je baryová iontově selektivní elektroda. Přípravu barnatých komplexů a ligandů pro ně, tzv. neutrálních nosičů na bázi kyselin oligoglykolových se zabýval Simon se spolupracovníky. Jako komplexujících ligandů pro tato čidla použil bis-difenylamidy kyselin oligoglykolových, například bis-difenylamidu kyseliny tetraglykolové a anionty komplexních solí byly tvořeny lipofilními anorganickými anionty, například rhodanidy. Jako polymerní matrice pro membránu použil vysokomolekulárního polyvinylchloridu a jako rozpouštědla a zároveň změkčovačla pro polyvinylchlorid o-nitrofenyl-n-oktyletheru. Je známa i membrána pro baryovou iontově selektivní elektrodu podle čs. autorského osvědčení č. 217 537, kde jako aniontů pro komplexní soli je použito tetrafenylboritanového aniontu nebo jeho derivátů i podle čs. autorského osvědčení č. 224 919, kde jako ligandu je použito N,N'-difenyl-N,N'-di(ethoxykarbonylfenyl)-di-amidu kyseliny 3,6,9-trioxaundekandiové.

Ještě výhodnější vlastnosti při aplikaci vykazuje membrána pro baryovou iontově selektivní elektrodu podle vynálezu, tvořená filmem polymerního materiálu,

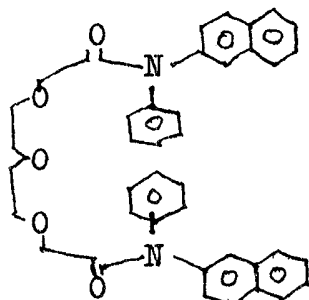
jako je polyvinylchlorid, měkčeného změkčovadlem, v němž je rozpuštěna komplexní barnatá sůl schematického vzorce



kde L je ligand, derivát kyseliny tetraglykolové, obecného vzorce



kde Ar je aryl a Y aromatické jádro a dále Ba je baryový kationt a X lipofilní aniont, například tetrafenylboritanový, tetra-(p-chlorfenyl)boritanový nebo tetra-(p-bifenilyl)-boritanový, jehož podstata spočívá v tom, že jako derivátu kyseliny tetraglykolové je použito N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-naftyl)diamidu kyseliny 3,6,9-trioxaundekandiové, vzorce



a jako rozpouštědla pro komplexy a zároveň změkčovadla je použito o-nitrofenylalkyletheru.

Příklad 1

240 059

Byla připravena membrána pro baryovou iontově selektivní elektrodu, obsahující komplex $L_2 \cdot Ba \cdot (X)_2$, kde L je ligand podle vynálezu, tedy N,N'-difenyl-N,N'-di(2-naftyl)diamid kyseliny 3,6,9-trioxaundekandiové, Ba je barytý kationt a X lipofilní aniont, v daném případě tetrafenylbpritánový. Matrice byla tvořena vysokomolekulárním polyvinylchloridem měkčeným o-nitrofenyl-n-oktyletherem. Membrána o tloušťce 0,2 mm měla

složení: komplex	1,94 hmot. %
polyvinylchlorid	38,37 hmot. %
o-nitrofenyl-n-oktylether	59,69 hmot. %

Z této membrány byla zhotovena elektroda s vnitřním referentním elektrolytem 0,1 mol/l $BaCl_2$ a vnitřní referentní elektrodou Ag/AgCl. S touto elektrodou byla provedena měření při teplotě 293 ± 1 K za použití článku: baryová iontově selektivní elektroda - nasycená kalomelová elektroda. Odezva elektrody na aktivitu barytých iontů byla měřena ve vodných roztocích chloridu barytého v rozmezí koncentrací 10^{-6} až 10^{-1} mol/l $BaCl_2$. Výsledky jsou uvedeny v tabulce I.

Tabulka I

koncentrace c $BaCl_2$ [mol/l]	elektromotorická síla článku EMS [mV]
10^{-6}	- 91,5
10^{-5}	- 69,7
10^{-4}	- 42,1
10^{-3}	- 14,9
10^{-2}	+ 10,9
10^{-1}	+ 35,9

Koeficienty selektivity, vyjádřené v $K_{Ba,j}^{Pot}$ byly měřeny ve stejném uspořádání a za stejných podmínek použitím metody oddělených vzorků za použití vodných roztoků

0,1 mol/l chloridů příslušných kationtů j. Jejich hodnoty jsou uvedeny v podobě $\log K_{Ba,j}^{Pot}$ v tabulce II.

Tabulka II

j	$\log K_{Ba,j}^{Pot}$	j	$\log K_{Ba,j}^{Pot}$
NH_4^+	- 2,65	Cs^+	- 2,57
Li^+	- 3,84	Mg^{2+}	- 6,27
Na^+	- 2,60	Ca^{2+}	- 3,13
K^+	- 2,12	Sr^{2+}	- 1,08
Rb^+	- 2,57		

Příklad 2

Byla připravena membrána obdobně jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že jako lipofilního aniontu X bylo použito tetra-(p-chlorfenyl)boritanového aniontu a jako změkčovadla o-nitrofenyl-n-dodecyletheru. Membrána tloušťky 0,2 mm měla složení:

komplex	2,26 hmot. %
polyvinylchlorid	38,24 hmot. %
o-nitrofenyl-n-dodecylether	59,50 hmot. %

Zhotovená elektroda s touto membránou byla proměřována podobně jako v příkladě 1 a byla měřena její odezva na aktivitu barnatých iontů a koeficienty selektivity. Hodnoty jsou uvedeny v tabulkách III a IV.

Tabulka III

c $BaCl_2$ [mol/l]	EMS [mV]
10^{-6}	- 93,3
10^{-5}	- 69,0
10^{-4}	- 41,3
10^{-3}	- 13,8
10^{-2}	+ 11,7
10^{-1}	+ 36,3

Tabulka IV

j	$\log K_{Ba,j}^{Pot}$
NH_4^+	- 3,44
Li^+	- 3,77
Na^+	- 3,19
K^+	- 3,11
Rb^+	- 3,18
Cs^+	- 3,34

Mg ²⁺	- 6,18
Ca ²⁺	- 3,28
Sr ²⁺	- 0,75

Příklad 3

Byla připravena membrána obdobně jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že jako lipofilního aniontu bylo použito tetra-(p-bifenylyl)boritanového aniontu a jako změkčovačla o-nitrofenyl-n-dodecyletheru. Membrána tloušťky 0,2 mm měla složení:

komplex	3,33 hmot. %
polyvinylchlorid	37,83 hmot. %
o-nitrofenyl-n-dodecylether	58,84 hmot. %

Zhotovená elektroda s touto membránou byla proměřována podobně jako v příkladě 1 a byla měřena její odezva na aktivitu barnatých iontů a koeficienty selektivity.

Hodnoty jsou uvedeny v tabulce V a VI.

Tabulka V

c BaCl ₂ [mol/l]	EMS [mV]
10 ⁻⁶	- 98,3
10 ⁻⁵	- 72,5
10 ⁻⁴	- 43,6
10 ⁻³	- 14,8
10 ⁻²	+ 11,4
10 ⁻¹	+ 35,5

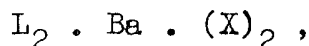
Tabulka VI

j	log K ^{Pot} _{Ba, j}
NH ₄ ⁺	- 2,78
Li ⁺	- 3,60
Na ⁺	- 2,56
K ⁺	- 2,01
Rb ⁺	- 2,36
Cs ⁺	- 2,77
Mg ²⁺	- 5,33
Ca ²⁺	- 3,29
Sr ²⁺	- 1,15

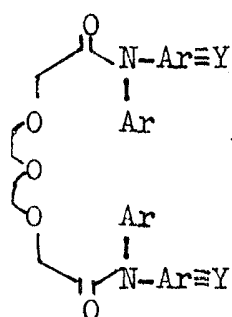
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

240 059

Membrána pro baryovou iontově selektivní elektrodu, tvořená filmem polymerního materiálu jako je polyvinylchlorid, měkčeného změkčovadlem například o-nitrofenyl-n-oktyletherem nebo o-nitrofenyl-n-dodecyletherem, v němž je rozpuštěna komplexní barnatá sůl schematického vzorce



kde L je ligand, derivát kyseliny tetraglykolové, obecného vzorce



kde Ar je aryl, Y je aromatické jádro a dále Ba je baryový kationt a X je lipofilní anion, například tetrafenylboritanový, tetra-(p-chlorfenyl)boritanový nebo tetra-(p-bifenylyl)boritanový, vyznačená tím, že jako derivátu kyseliny tetraglykolové je použito N,N'-difenyl-N,N'-di-(2-nafyl)diamidu kyseliny 3,6,9-trioxaundekandiové vzorce

