



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

244648

(11)

(11)

(51) Int. Cl.⁴

G 01 N 27/40

(22) Přihlášeno 07 03 85
(21) PV 1601-85

(40) Zveřejněno 17 09 85

(45) Vydáno 14 10 87

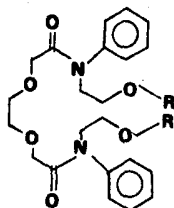
(75)

Autor vynálezu

PANOCH MIROSLAV RNDr., SEMLER MILOSLAV RNDr., TURNOV

(54) Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu

Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu vykazující širokou oblast lineární Nernstovské odezvy na aktivitu vápenatých iontů, vysokou selektivitu pro vápenaté ionty zejména vůči iontům alkalických kovů, malý drift potenciálu elektrody a rychlou odezvu, sestávající z filmu plastické hmoty, jako je polyvinylchlorid měkčeného změkčovadlem s výhodou o-nitrofenyl-n-alkyl-etherem, kde výhodou je dosaženo použitím neutrálního nosiče, tvořeného diamidem kyseliny 3,6-dioxakorkové, jehož amidické dusíkové atomy jsou substituovány symetricky dvěma fenoly a dvěma 2-n-alkyloxyethyl, schematického strukturního vzorce



kde -R je alkyl C_nH_{2n+1} , s počtem uhlíkových atomů $n = 8$ až 11 .

Vynález se týká membrány pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu.

Pro dosud známé vápníkové iontově selektivní elektrody se používají různé typy funkčních membrán. Pro membrány typu "slide state" lze použít krystalického wolframanu vápenatého (J. Veselý, J. Jindra, čs. pat. č. 163 358) nebo směsný krystal fluoridu vápenatého s fluoridem lanthanitým (C. H. Farren, NSR patent č. 2 101 339).

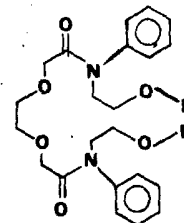
V polymerních polyvinylchloridových membránách byl prvním z aktivních materiálů di-n-alkylofosforečnan vápenatý (J. W. Ross jr., Science **156**, 1378 /1967/). Dále jsou známy vápenaté soli kyselin diarylofosforečných, například di-(4-n-oktylfenyl)-fosforečnan vápenatý (C. J. Tjell, J. Růžička, DOS 2 349 299) a di-(4-terc.-oktylfenyl)-fosforečnan vápenatý (R. E. Cosgrove, US patent č. 3 729 401).

Monokrystalická čidla z anorganických materiálů nedoznala většího rozšíření pro neideální odezvy a nízkou selektivitu. Aktivní materiály na bázi vápenatých solí diesterů kyseliny fosforečné vykazují dobrou odezvu elektrody na aktivitu vápenatých iontů, ale jejich analytické využití komplikuje jejich nízká selektivita zejména vůči H_3O^+ a Mg^{2+} iontům.

Dalšími materiály pro membrány vápníkových iontově selektivních elektrod jsou takzvané "neutrální nosiče", které poprvé popsal Simon se spolupracovníky (D. Amman, R. Bissig, M. Güggi, E. Pretsch, W. Simon: Helv. Chim. Acta **58**, 1535 (1975)). Dále byly popsány neutrální nosiče na bázi substituovaných diamidů kyseliny tetrametylglykokové a acyklickým řetězcem (M. Panoch, M. Semler, O. Ryba, J. Petránek, čs. autorské osvědčení č. 214 057) a cyklického polyetherdiaminu (J. Petránek, O. Ryba, M. Semler, M. Panoch, čs. autorské osvědčení č. 213 944).

Použití těchto materiálů rozšířilo analytickou aplikaci elektrody zlepšením selektivních vlastností, Simonem popsané deriváty n substituované kyseliny triglykolové (3,6-dioxakorkové) však přesto vykazují nízkou selektivitu vůči prakticky důležitým interferentům.

Ke zvýšení selektivity vápníkové iontově selektivní elektrody s membránou s neutrálním nosičem na bázi kyseliny 3,6-dioxakorkové dojde použitím neutrálního nosiče podle vynálezu, tvořeného substituovaným diamidem kyseliny 3,6-dioxakorkové, jehož podstata spočívá v tom, že dusíkové atomy diamidu jsou symetricky substituovány dvěma fenyl a dvěma 2-n-alkyloxyethyl, vyjádřeným obecným strukturním vzorcem.

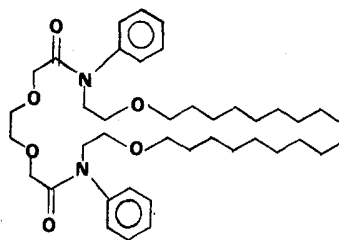


kde -R jsou n-alkyly s počtem uhlíkových atomů 8 až 11.

Membrány s těmito neutrálními nosiči vykazují širokou oblast lineární Nernstovské odezvy na aktivitu vápenatých iontů, vysokou selektivitu pro vápenaté ionty, zejména vůči iontům alkalických kovů, malý drift potenciálu elektrody a rychlou odezvu.

P ř í k l a d 1

Běžným způsobem byla připravena polymerní membrána tloušťky 0,2 mm o složení 38,63 hmot. % vysokomolekulárního polyvinylchloridu, 60,08 hmot. % o-nitrofenyl-n-oktyletheru, 0,45 hmot. % tetrafenylboritanu sodného a 0,84 hmot. % neutrálního nosiče podle vynálezu, konkrétně N,N'-difenyl-N,N'-di(2-n-oktyloxyethyl)diamidu kyseliny 3,6-dioxakorkové, strukturního vzorce



Z membrány byla zhotovena elektroda s referentním elektrolytem CaCl_2 o koncentraci $c = 0,1 \text{ mol/l}$ a vnitřní referentní argentichloridovou elektrodou. Elektroda byla měřena v článku a nasycenou kalomelovou elektrodou při teplotě 293 K. Ve vodných roztocích chloridu vápenatého byly naměřeny tyto hodnoty elektromotorické síly článku:

$c \text{ [mol/l]}$	elektromotorická síla [mV]
10^{-6}	- 100,9
10^{-5}	- 75,4
10^{-4}	- 46,3
10^{-3}	- 17,5
10^{-2}	+ 8,6
10^{-1}	+ 32,9

Pro elektrodu byly stanoveny tyto koeficienty selektivity metodou oddělených vzorků na použití vodných roztoků chloridů příslušných kationtů, při $c = 0,1 \text{ mol/l}$ a teplotě 293 K:

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

Příklad 2

Stejně tlustá membrána o složení 38,53 hmot. % polyvinylchloridu, 59,93 hmot. % o-nitrofenyl-n-oktyletheru, 0,46 hmot. % tetrafluorboritanu sodného a 1,08 hmot. % neutrálního nosiče, konkrétně N,N'-difenyl-N,N'-di(2-n-undecyloxyethyl)diamid kyseliny 3,6-dioxakorkové, byla použita pro iontově selektivní elektrodu jako v příkladu 1 a pro vodné roztoky chloridu vápenatého vykazovala tyto hodnoty elektromotorické síly článku:

$c \text{ [mol/l]}$	elektromotorická síla [mV]
10^{-6}	- 105,0
10^{-5}	- 76,4
10^{-4}	- 47,3
10^{-3}	- 18,2
10^{-2}	+ 8,9
10^{-1}	+ 33,5

Koeficienty selektivity měřené stejně jako v příkladu 1 vykazovaly tyto hodnoty:

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

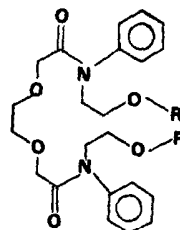
Příklad 3

Stejně tlustá membrána o složení 38,41 hmot. % polyvinylchloridu, 59,75 hmot. % o-nitrofenyl-n-dodecyletheru, 0,57 hmot. % tetrafluoroboritanu sodného a 1,27 hmot. % neutrálního nosiče, konkrétně N,N'-difenyl-N,N'-di(2-n-undecyloxyethyl) diamidu kyseliny 3,6-dioxakorkové byla použita pro výrobu vápníkové iontové selektivní elektrody podobně jako v příkladu 1 a byla stejně jako v příkladu 1 měřena a stanoveny koeficienty selektivity. Naměřené hodnoty vykazaly tyto výsledky:

c [mol/l]		elektromotorická síla τ [mV]	
	10^{-6}	-	100,3
	10^{-5}	-	78,5
	10^{-4}	-	49,7
	10^{-3}	-	20,8
	10^{-2}	+	5,9
	10^{-1}	+	32,4
J	$K_{1,J}^{Pot}$	J	$K_{1,J}^{Pot}$
Mg ²⁺	$6,2 \times 10^{-5}$	Na ⁺	$1,3 \times 10^{-2}$
Sr ²⁺	$3,6 \times 10^{-1}$	K ⁺	$2,5 \times 10^{-2}$
Ba ²⁺	4,1	Rb ⁺	$1,2 \times 10^{-2}$
Li ⁺	$2,0 \times 10^{-3}$	Cs ⁺	$8,1 \times 10^{-3}$

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Membrána pro vápníkovou iontově selektivní elektrodu, tvořená filmem plastické hmoty jako je polyvinylchlorid, měkčeného změkčovadlem, jako je o-nitrofenyl-n-alkylether, vyznačená tím, že jako neutrální nosič obsahuje diamid kyseliny 3,6-dioxakorkové, jehož amidické dusíkové atomy jsou substituovány symetricky dvěma fenyle a dvěma 2-n-alkyloxyethyl, schematického 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-oktyloxyethyl) diamidu kyseliny 3,6-dioxakorkové nebo N,N'-difenyl-N,N'-di(2-n-undecyloxyethyl) diamidu kyseliny 3,6 dioxakorkové.