



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

213 944

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 24 04. 80
(21) PV 2865-80

(51) Int. Cl.³ G 01 N 27/30

(40) Zveřejněno 15 09 81
(45) Vydáno 01 06 84

(75)

Autor vynálezu PETRÁNEK JAROMÍR ing.CSc., RYBA OLEN dr.CSc., PRAHA
SEMLER MILOSLAV dr., PANOCH MIROSLAV dr., TURNOV

(54) Polymerní membrána selektivní na vápenaté ionty

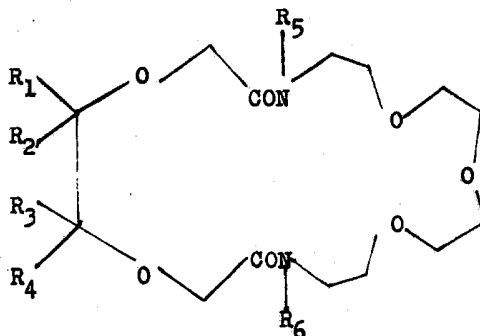
1

Vynález se týká polymerní membrány selektivní na vápenaté ionty

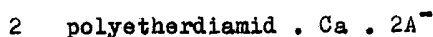
v literatuře popsané ionselektivní elektrody na vápník používají různé typy funkčních membrán. Jsou to především pevné membrány z anorganických krystalů jako $\text{CaF}_2 + \text{LaF}_3$ /Farren G.M., Ger. 2101339/ nebo CaWO_4 /Vegely J., Jindra J., Czech 163358/ a PVC membrány, které mají jako aktivní složku vápenatou sůl kyseliny oktylfenylfosforečné /Tjell J.C., Růžička J., Ger.Offen. 2,349299/ nebo 1,1,3,3-tetramethylbutyl/ fenylfosforečné /Cosgrove R.E., US 3729401/. Čidla založená na monokrystalech, nedoznala většího rozšíření zejména pro nízkou selektivitu a neideální odezvy. Podstatnou nevýhodou elektrod, používajících vápenaté soli kyselin alkylfosforečných je značná závislost jejich odezvy na pH, což komplikuje jejich analytické využití. Nedostatky obou typů zmíněných membrán odstraňují membrány s neutrálními nosiči. Řadu necyklických neutrálních ionoforů pro membrány selektivní na vápník popsal Simon se spolupracovníky /Helv. Chim. Acta 58, 1535, /1975/. Určitým nedostatkem sensorů založených na těchto neutrálních nosičích jsou paměťové efekty membrán, které zhoršují jejich odezvu při přechodu od koncentrovanějších ke zředěnějším roztokům.

Podstata membrány selektivní na vápenaté ionty, která je tvořena pevným filmem plastické hmoty, s výhodou polyvinylchloridu, obsahujícím aktivní neutrální nosič

ve změkčovadle použité plastické hmoty, spočívá podle vynálezu v tom, že aktivním neutrálním nosičem je komplex makrocyclických polyetherdiamidů obecného vzorce



kde R_1, R_2, R_3, R_4 jsou H nebo alkyl obsahující 1 - 4 atomy uhlíku, s výhodou methyl, R_5 a R_6 značí alkyl s 6 - 10 atomy uhlíku, s výhodou benzyl, přičemž obecné složení komplexu je



kde A^- je lipofilní organický anion, s výhodou tetrafenyl nebo tetra(p-chlorfenyl) borátový anion.

Jako změkčovadel lze s výhodou použít takových, která mají dielektrickou konstantu vyšší než 10, jako jsou například nitrované alkylarylethery, s výhodou nitrované fenyl-n-alkylethery, kde alkyl obsahuje v řetězci více než 6 atomů uhlíku.

Vápníkové elektrody založené na uvedeném komplexu mají výhodu v přesné definovaném složení aktivní komponenty, lineární odezvě s teoretickým průběhem v širokém koncentračním rozmezí $10^{-1}\text{M} - 10^{-5}\text{M}$ Ca^{2+} . Odezva elektrody na aktivitu vápenatých iontů je prakticky okamžitá, bez paměťových efektů. Elektrody vykazují vysokou selektivitu pro vápenaté ionty, zejména vzhledem k iontům Na, Mg, K, Rb, a Cs.

V dalším je vynález blíže objasněn na příkladech provedení.

Příklad 1

K roztoku 0,55 g polyetherdiamidu I ($R_1, R_2, R_3, R_4 = \text{CH}_3$; $R_5, R_6 = \text{benzyl}$) a 0,07 g $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ v 5 ml methanolu se přidá roztok 0,5 g tetra(p-chlorofenyl) borkalia v 3 ml methanolu. Vyloučená bílá sraženina se po odsátí překrystaluje z nitromethanu a vysuší při 110°C . Získá se 0,7 g komplexu o b.t. $218 - 220^\circ\text{C}$. Jeho složení dle elementární analýzy je 2 polyetherdiamid, $\text{Ca} \cdot 2(\text{ClC}_6\text{H}_4)_4\text{B}$

Příklad 2

50 mg komplexu z příkladu 1 se rozpustí v 1 ml o-nitro-fenyl-oktyletheru a smíchá s 10 ml 5% roztoku vysokomolekulárního polyvinylchloridu v cyklohexanonu. Roztok se naliže na vodorovnou skleněnou desku 7 x 15 cm. Odpařením cyklohexanonu za normální teploty se získá fólie síly cca 0,15 mm. Z této folie se vyřízne kroužek a upevní v elektrodovém tělese. Po nalití vnitřního standardního roztoku

se elektroda zkompletuje zasunutím svodné argentschloridové elektrody.

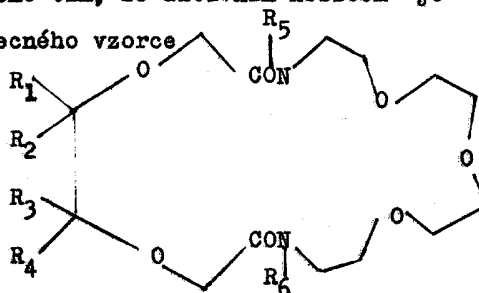
S takto připravenou elektrodou byly naměřeny následující selektivní koeficienty $\log k_{CaM}$ pro tyto ionty M:

Mg = -3,77; Sr = -0,93; Ba = -2,10; Li = -2,44; Na = -3,73;

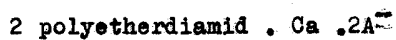
K = -3,66; Rb = -4,09; Cs = -4,30.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Polymerní membrána selektivní na vápenaté ionty, tvořená pevným filmem plastické hmoty, s výhodou polyvinylchloridu, která obsahuje aktivní neutrální nosič ve změkčovadle použité plastické hmoty, vyznačené tím, že aktivním nosičem je komplex makrocyclických polyetherdiamidů obecného vzorce



kde R_1, R_2, R_3, R_4 jsou H nebo alkyl, obsahující 1 až 4 atomy uhlíku, s výhodou methyl, R_5 a R_6 značí alkyl s 6 až 10 atomy uhlíku, s výhodou benzyl, přičemž obecné složení komplexu je



kde A^- je lipofilní organický anion, s výhodou tetrafenyl nebo tetra(p-chloro-fenyl) borátový anion.