



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 147 004

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl.³

(11) 147 004 (44) 11.03.81 3 (51) G 01 N 27/30
(21) WP G. 01 N / 216 864 (22) 14.11.79

(71) siehe (72)

(72) Siemroth, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Hennig, Ilse, Dr., DD

(73) siehe (72)

(74) Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Büro für
Neuererbewegung und Schutzrechte, 4020 Halle, Domplatz 4

(54) Sensitive Elektrode für anionische Tenside

(57) Elektroden, die für anionische Tenside sensitiv sind, dienen zur quantitativen Bestimmung der Tensidaktivität oder Konzentration in wässrigen Lösungen. Das Ziel der Erfindung ist eine für anionische Tenside sensitive Elektrode mit einer hohen Meßgenauigkeit und langer Funktionsdauer, die einfach herstellbar ist. Erfindungsgemäß ist der wesentliche Bestandteil einer solchen Elektrode eine Matrixmembran, die aus einer homogenen Mischung eines Plastmaterials, vorzugsweise Polyvinylchlorid, mit einer Lösung einer aktiven Komponente hergestellt wird. Als aktive Komponente werden Tetraalkyl- oder Triarylalkylphosphoniumsalze anionischer Tenside, vorzugsweise Dodecylsulfat, eingesetzt, wobei wenigstens ein Alkylrest aus einer Kohlenstoffkette von mindestens 10 Kohlenstoffatomen besteht. Als Lösungsmittel für die aktive Komponente sind entweder Gemische von o- und p-Nitrophenyl-n-alkyläthern, wobei der Alkylrest aus einer Kohlenstoffkette von mindestens 6 Kohlenstoffatomen besteht, oder Bis-(2-äthylhexyl)adipat Tris-(n-octyl)trimellitat
Bis-(2-äthylhexyl)sebacat 2-Äthylhexyldiphenylphosphat
Tris-(2-äthylhexyl)phosphat Decyldiphenylphosphat
geeignet. Diese Elektroden finden Anwendung als Sensoren in Forschung, Produktion und besonders im Umweltschutz.

216864 -1-

Titel der Erfindung

Sensitive Elektrode für anionische Tenside

Anwendungsgebiet der Erfindung

Elektroden, die für anionische Tenside sensitiv sind, dienen zur quantitativen Bestimmung der Tensidaktivität oder -konzentration von wäßrigen Lösungen. Solche Elektroden besitzen eine große Bedeutung als Sensoren in der Forschung, in der Produktionskontrolle und besonders im Umweltschutz. Sie ermöglichen eine sehr schnelle und einfache quantitative Bestimmung der Tensidkonzentration wäßriger Lösungen und lassen sich auch als Indikatorelektrode für die potentiometrische Titration anionischer Tenside einsetzen.

Charakterisierung der bekannten technischen Lösungen

In der Literatur sind mehrere für anionische Tenside sensitive Elektroden beschrieben. Ihnen allen gemeinsam ist, daß sie als tensidsensitives Material eine Substanz, nachstehend aktive Komponente genannt, gelöst in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel enthalten. Als aktive Komponenten solcher tensidsensitiven Elektroden wurden bisher

Cetyltrimethylammonium-dodecylsulfat (Analyt.Chim.Acta 1972, 61, 159-62; Analyt.Chim.Acta 1973, 67, 387-93; J.Electro-analyt.Chem. 1977, 85, 146-61);

Cetylpyridinium-dodecylsulfat (Analyt.Chim.Acta 1971, 55, 385-93; Analyt.Chim.Acta 1973, 67, 387-93);

Tetradecyldimethylbenzylammonium-dodecylsulfat (Bunseki Kagaku 1974, 23, 1081-2; Denki Kagaku 1975, 43, 209-12);

Cetyltributylammonium-dodecylsulfat (Biochim.Biophys.Acta 1977, 497, 627-30);

Tris-phenanthrolin-eisen(II)-alkylbenzolsulfat (Analyt.Lett. 1974, 7, 173-6);

Bis-dimethylglyoxim-1,10-phenanthrolin-kobalt(III)-dodecylsulfat (Mikrochim.Acta 1977 II, 639-50);

Bis-diphenylglyoxim-1,10-phenanthrolin-kobalt(III)-dodecylsulfat (Z.analyt.Chem. 1978, 290, 237-40)

beschrieben.

Außerdem ist auch die Verwendung von speziell modifiziertem Polyvinylchlorid, welches quaternäre Ammoniumgruppen enthält, in Form von Membranen für tensidsensitive Elektroden bekannt (J.Elektroanalyt.Chem. 1977, 85, 145-61). Die Herstellung dieses Polyvinylchlorids ist sehr aufwendig, und die damit hergestellten Elektroden besitzen einen sehr hohen elektrischen Widerstand, weshalb Messungen nur bei sehr guter Abschirmung möglich sind.

In den meisten Fällen ist die Lösung dieser aktiven Komponenten als Flüssigkeit in den Elektroden enthalten. Dies bedingt einen komplizierten Elektrodenaufbau, bei dem auch der Einsatz spezieller Dichtungsmaterialien erforderlich ist, und zur Herstellung des Elektrodenkörpers sind teure und schwer zu bearbeitende Materialien erforderlich. Außerdem sind solche Elektroden mechanisch sehr empfindlich und deshalb kaum unter Routinebedingungen einsetzbar.

Der Elektrodenaufbau kann jedoch vereinfacht werden, wenn die Lösung der aktiven Komponente homogen mit einem geeigneten Plastmaterial in der Art eines Weichmachers vermischt wird und diese Mischung in Form einer Matrixmembran als tensidsensitives Material Verwendung findet, wie dies auch schon beschrieben wurde (Analyt.Lett. 1974, 7, 173-6; J.Electroanalyt.Chem. 1977, 85, 145-61). Außerdem sind diese Elektroden mechanisch stabil. Sie zeigen jedoch nur eine kurze Funktionsdauer, da bei ihnen offenbar das Lösungsmittel der aktiven Komponente oder die aktive Komponente selbst aus der Membran ausgewaschen wird. Dies macht oftmalige Eichung erforderlich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist eine sensitive Elektrode für anionische Tenside, die einfache Messungen ermöglicht und eine hohe Meßgenauigkeit, lange Funktionsdauer, einfache Herstellbarkeit und große mechanische Stabilität in sich vereint.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist eine neue, geeignetere und leicht zugängliche aktive Komponente für die Matrixmembran, die aus einer Mischung eines Plastmaterials mit einer Lösung einer solchen aktiven Komponente hergestellt wird und als sensitiver Teil der Elektrode wirkt, sowie ein neues Lösungsmittelsystem für diese aktive Komponente.

Erfindungsgemäß besteht die Matrixmembran aus einer homogenen Mischung von 0,25 bis 10 Gew.-% eines Tetraalkyl- oder Triarylalkylphosphoniumsalzes eines Tensides, vorzugsweise Dodecylsulfat, wobei wenigstens ein Alkylrest eine Kohlenstoffkette von mindestens 10 Kohlenstoffatomen besitzt als aktiver Komponente, 20 bis 70 Gew.-% Polyvinylchlorid und 30 bis 70 Gew.-% eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches. Die aktiven Komponenten sind leicht durch Reaktion von Trialkyl- oder Triarylphosphinen mit Alkylhalogeniden, vorzugsweise Alkylbromiden oder -jodiden, zugänglich. Die so erhaltenen Tetraalkyl- oder Triarylalkylphosphoniumbromide oder -jodide lassen sich leicht in die Salze der entsprechenden Tenside durch Ionenaustausch an einer mit anionischem Tensid beladenen Säule eines Anionenaustauschers überführen. Diese Verbindungen sind sehr lipophil und werden daher kaum aus der Matrixmembran ausgewaschen.

Neben der aktiven Komponente selbst besitzt auch das Lösungsmittel für diese Komponente eine große Bedeutung für die Funktion, die Selektivität und die mechanische Stabilität der tensidsensitiven Matrixmembran. Als Lösungsmittel eignen sich

Bis-(2-äthylhexyl)adipat	Tris-(n-octyl)trimellitat
Bis-(2-äthylhexyl)sebacat	2-Äthylhexyldiphenylphosphat
Tris-(2-äthylhexyl)phosphat	Decyldiphenylphosphat

und besonders ein Gemisch aus o- und p-Nitrophenyl-n-alkyl-

äthern, wobei der Alkylrest aus einer Kohlenstoffkette von mindestens 6 Kohlenstoffatomen besteht. Das Gemisch von o- und p-Nitrophenyl-n-alkyläthern muß so zusammengesetzt sein, daß es bei einer Temperatur von 20° C flüssig ist.

Die Matrixmembran der sensitiven Elektrode für anionische Tenside läßt sich auf einfache Weise durch Vermischen einer Lösung der aktiven Komponente in den angegebenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen mit der Lösung eines Plastmaterials, vorzugsweise Polyvinylchlorid, in einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Tetrahydrofuran oder Cyclohexanon, und anschließendes Verdampfen des Lösungsmittels für das Plastmaterial bei Zimmertemperatur herstellen.

Die so erhaltene Matrixmembran kann an einen für diesen Zweck bekannten Elektrodenkörper angebracht oder an einen erfindungsgemäßen Elektrodenkörper aus weichmacherfreiem Polyvinylchlorid homogen angeklebt werden. Da hierbei kein Weichmacher aus dem Polyvinylchlorid in die Matrixmembran auswandern kann, erhöht sich die Funktionsdauer einer solchen Elektrode.

Die Innenlösung einer solchen Elektrode besteht aus einer wäßrigen Lösung, die ein lösliches Salz des entsprechenden anionischen Tensides und Natrium- oder Kaliumchlorid enthält. In diese Lösung taucht eine Ableitelektrode ein, die entweder aus einer Silber/Silberchloridelektrode oder aus einer anderen speziellen Elektrode besteht. In Verbindung mit einer üblichen Referenzelektrode ist die Zellspannung einer solchen tensidsensitiven Meßkette abhängig von der Aktivität der Tensidanionen in der Lösung, in welche diese Meßkette eingetaucht wird.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung einer Lösung der aktiven Komponente

Zu 50 ml eines Gemisches, besteht aus gleichen Teilen von o- und p-Nitrophenyl-n-octyläther gibt man 1 g Tributyl-octadecylphosphonium-dodecylsulfat. Darauf wird geschüttelt bis eine klare Lösung entsteht.

Beispiel 2

Herstellung der Matrixmembran für anionische Tenside

Man vermischt 420 mg einer Lösung nach Beispiel 1 mit einer Lösung von 180 mg Polyvinylchlorid in 6 ml Tetrahydrofuran. Dieses Gemisch gießt man in einen Glasring mit einem Durchmesser von 33 mm und einer Höhe von 15 mm, der sich auf einer planen Glasplatte befindet. Dann bedeckt man den Glasring mit Filterpapier und läßt 24 bis 36 Stunden an der Luft bei 20 bis 25° C stehen. Nach Verdunsten des Tetrahydrofurans hat sich auf der Glasplatte eine homogene Membran mit den Eigenschaften von Weichgummi gebildet, die leicht durch Abziehen des Glasringes von der Glasplatte unzerstört gelöst werden kann.

Beispiel 3

Anbringen der Matrixmembran und Füllung der Elektrode

Die nach Beispiel 2 erhaltene Matrixmembran legt man auf eine plane Glasplatte. Dann taucht man das Ende des Elektrodenkörpers aus weichmacherfreiem Polyvinylchlorid, im einfachsten Falle ein Rohr aus diesem Material, für eine Minute in Tetrahydrofuran, welches 1 Gew.-% Polyvinylchlorid gelöst enthält. Danach wird das so behandelte Ende des Elektrodenkörpers unter leichtem Druck auf die Matrixmembran gesetzt und dort belassen. Nach Verdampfen des Tetrahydrofurans an der Luft hat sich der Elektrodenkörper fest, dicht und homogen mit der Matrixmembran verbunden. Die überstehenden Teile der Matrixmembran werden nun mit einem geeigneten Werkzeug auf den äußeren Durchmesser des Elektrodenkörpers gebracht. Hierauf wird der Elektrodenkörper mit einer Lösung gefüllt, die man durch Mischen gleicher Teile einer 10^{-2} m Natriumdodecylsulfat-Lösung mit 10^{-2} m Natriumchlorid-Lösung erhält. In diese Lösung taucht eine geeignete Ableitelektrode, im einfachsten Falle ein elektrolytisch mit Silberchlorid überzogener Silberdraht, ein.

Erfindungsansprüche

1. Sensitive Elektrode zur quantitativen Bestimmung anionischer Tenside in Lösungen, gekennzeichnet dadurch, daß die Elektrode als sensitives Material eine Matrixmembran enthält, die aus einer homogenen Mischung von 0,25 bis 10 Gew.-% eines Tetraalkyl- oder Triarylalkylphosphoniumsalzes eines anionischen Tensides, wobei wenigstens ein Alkylrest eine Kohlenstoffkette von mindestens 10 Kohlenstoffatomen besitzt, als aktiver Komponente, 30 bis 70 Gew.-% eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches als Lösungsvermittler und 20 bis 70 Gew.-% Polyvinylchlorid als Plastmaterial besteht.
2. Elektroden nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Lösungsvermittler für die aktive Komponente ein Gemisch aus o- und p-Nitrophenyl-n-alkyläthern ist, wobei der Alkylrest aus einer Kohlenstoffkette von mindestens 6 Kohlenstoffatomen besteht.
3. Elektroden nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Lösungsvermittler für die aktive Komponente
Bis-(2-äthylhexyl)adipat Tris-(n-octyl)trimellitat
Bis-(2-äthylhexyl)sebacat 2-Äthylhexyldiphenylphosphat
Tris-(2-äthylhexyl)phosphat Decyldiphenylphosphat
ist.
4. Elektroden nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Matrixmembran mit Hilfe einer Lösung von Polyvinylchlorid in Tetrahydrofuran homogen an einen Elektrodenkörper aus weichmacherfreiem Polyvinylchlorid geklebt wird.