



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU

## K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

200 371

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita  
(22) Přihlášeno 01 04 78  
(21) PV 2109 - 78

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> C 25 B 11/04  
G 01 N 27/30

(40) Zveřejněno 31 12 79  
(45) Vydáno 15 01 83

(75)  
Autor vynálezu NOVÁK JOSEF RNDr.CSc.a ZEMANOVÁ DAGMAR prom.chem.,PRAHA

(54) Membrána pro iontově selektivní elektrodu

1

Předmětem vynálezu je membrána iontově selektivní elektrody. Přesněji řečeno, vynález se týká materiálu pro výrobu membrány iontově selektivní elektrody, vhodné ke stanovení sirničkových popřípadě některých dalších iontů v roztocích.

V oboru elektrochemie se v minulých letech zaměřila pozornost na iontově selektivní elektrody, které obsahují homogenní nebo heterogenní tuhoun membránu, ve které je vytvořena síť iontů určitého druhu s časově neměnnou strukturou, a jejíž potenciál selektivně reaguje na aktivitu jistých iontů, které jsou přítomny v analyzované tekutině. V současné době je známo mnoho iontově selektivních elektrod obsahujících membrány, které se od sebe liší chemickým složením podle toho, k jakému účelu slouží.

Například jsou známy membrány vyrobené z halogenidů stříbrných s vlastnostmi tuhého elektrolytu, kde při běžných teplotách je nositelem iontů stříbrný aniont (E. Koch a kol. : Z. physik. chem. (B) 38 / 1937 / 295); podobně je tomu u membrán vytvořených ze sirníku stříbrného (C. Wagner. : J. chem. physik. 21 / 1953 / 1819), které v důsledku jejich vhodné vodivosti a skrovné rozpustnosti patří mezi velmi spolehlivá zařízení. Také jsou známy membrány vytvořené z lisované směsi sirníku stříbrného a sirníku příslušného kovu a používané jako součást iontově selektivních elektrod pro  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  a  $Cd^{2+}$  (Orion Research guide to specific ion Electrodes and Instrumentation, Cambridge, Mass. 1969). Jiným typem je membrána z fluoridu lanthanitého dopovaného europiem (M. S. Frant. a kol. : "Science" 154 / 1966 / 1553), která je citlivá na

fluoridové ionty, dále membrána na basi vápenaté soli kyseliny dioktylfosforečné, která je selektivní vůči  $\text{Ca}^{2+}$  (Gr.A.Rechnitz a kol. : "Anal. chem." 41 / 1969 / ). Je také známa membrána na basi pevného diethyldithiokarbamidanu stříbrného, popsáno v čes. autor. osvědčení č. 188677, membrána ze stříbrné soli 2-merkaptobenzthiazolu a membrána z tetraalkylthiuramdisulfidu stříbrného, popsáno v čes. autor. osvědčení č. 188699 a jsou určeny k potenciometrickým stanovením.

Uvedené membrány se sice osvědčily při mnohých analýsách, přesto však nevyhovují ve všech případech, které přicházejí v úvahu. Ukázalo se proto jako účelné a potřebné, aby byl vyřešen nový typ membrány pro iontově selektivní elektrody, která se bude vyznačovat lineární závislostí na logaritmu koncentrace iontů jednomocného stříbra a iontů dvojmocné mědi, olova, rtuti a síry v roztoku, bude vůči uvedeným iontům velmi citlivá a bude ostře reagovat na změnu koncentrace vodíkových iontů v rozmezí pH 3 až 10.

Zmíněné cíle jsou dosaženy tímto vynálezem tuhé membrány pro iontově selektivní elektrody, vhodnou zejména k stanovení iontů jednomocného stříbra, iontů dvojmocné mědi, olova, rtuti a síry. Podstatou vynálezu je chemické složení membrány, kde jako materiálu membrány je použito mono-nebo polykrystalické sloučeniny olova a selenidu nebo teluridu olovnatého. Sloučeninou olova při tom může být selenid olovnatý nebo telurid olovnatý.

Vynález vychází z poznatku, že sloučeniny selenu a teluru jsou snadno dostupné i jako přírodní minerály, například jako selenid olova (klausthaltit) obsahující cca 28 hmotnostních % selenu, směsné selenidy Ierbachit a zorgit obsahující selenidy olova, rtuti, mědi, stříbra, železa atd. s cca 31 hmotnostními % selenu, dále jako telurové rudy, telurid olova (altaït), směsný telurid  $\text{Au}_2\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{Te}_6\text{S}$  (nagyagit s 19 až 30 hmotnostními % teluru, i když v průmyslové praxi zdrojem teluru a selenu pro výrobu jejich sloučenin s olovem bude spíše anodový kal.

Membrána podle vynálezu může být zabudována do jakékoliv vhodné iontově selektivní a indikační elektrody, například elektrody uvedené v autorském osvědčení č. 194425, sestávající z tělesa elektrody ve tvaru trubice, v jejíž spodní části je k vnitřním stěnám trubice přitmelena membrána ve tvaru plochého kotouče, při čemž vnitřní prostor nad kotoučem je naplněn tlumícím roztokem, například alkalickým octanem. Elektrody s membránou podle vynálezu mohou být výhodně využity v oboru elektrometrických stanovení v analytické chemii, při selektivním stanovení iontů dvojmocné síry, mědi, olova, rtuti, jednomocného stříbra a dalších látek, jako indikační elektrody při potenciometrickém stanovení siřnkových iontů nebo při analýsách sloučenin obsahujících thio-nebo dithioskupinu.

Výhodou elektrod s membránou podle vynálezu je jejich vysoká selektivita vůči iontům siřnkovým, měďnatým a rtuťnatým, zejména však vůči iontům olovnatým. Na rozdíl od dosud známých elektrod lze elektrodu s membránou podle vynálezu použít pro titrace olovnatou solí, například při stanovení síranů na basi elektrometrické indikace. Citlivosti membrány vůči rtuťnatým iontům lze využít i pro nepřímé elektrometrické stanovení chromitých, železitých a vizmutitých iontů chelatometrickou titrací. Ustabilování potenciálů na elektrodě s membránou ze selenidu olovnatého i na elektrodě s membránou z teluridu olovnatého je rychlé a obvykle proběhne v době 10 až 50 sekund podle toho, jaký iont je zjišťován, a podle prostředí, ve

kterém se analyza provádí. Zjištěné hodnoty lze dobře reprodukovat s dostatečně významnou potenciálovou změnou.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Membrána pro iontově selektivní elektrodu, zejména pro stanovení iontů jednomocného stříbra nebo iontů dvojmocné mědi, olova, rtuti a říry, vyznačené tím, že jako materiálu membrány je použito mono- nebo polykrystalické sloučeniny olova a selenidu nebo teluridu clovnatého.