



УКРАЇНА

(19) UA (11) 65135 (13) C2
(51) МПК (2006)
G01N 27/30
G01N 27/333

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СКЛАД МЕМБРАНИ ІОНОСЕЛЕКТИВНОГО ЕЛЕКТРОДА ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ АКТИВНОСТІ ІОНІВ РУБІДІЮ

1

(21) 2003065230

(22) 06.06.2003

(24) 10.10.2007

(72) БОГАТСЬКА ЕЛЕОНОРА ГРИГОРІВНА, UA,
БОРДУНОВ АНДРІЙ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ, UA,
ПАСТУШОК ВІКТОР МИКОЛАЙОВИЧ, UA, ТІТОВА
НАТАЛІЯ ЮРІЇВНА, UA

(73) ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. О.В.
БОГАТСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ, UA

(56) DE 3725597 A1, 09.02.1989
Lukyanenko N.G., Titova N.Y., Nesterenko N.L. et.al.
Anal. Chim. Acta, 1992, v. 263, p.p. 169-173
US 4242191 A, 30.12.1980

2

(57) Склад мембрани іоноселективного електрода для визначення активності іонів рубідію, що містить макроциклічну сполуку, полівінілхлорид і пластифікатор, який відрізняється тим, що як макроциклічну сполуку він містить 1-(2'-гідрокси-5'-метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-

тетраоксациклопентадекан, а як пластифікатор склад містить дидецилфталат, за наступним співвідношенням вказаних компонентів, мас. %:

1-(2'-гідрокси-5'-метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекан	1,5-12,5
полівінілхлорид	29,0-32,5
дидецилфталат	решта.

Винахід відноситься до аналітичної хімії, зокрема до потенціометричного метода контролю концентрації катіонів в різних середовищах.

В аналітичній практиці існує проблема визначення іонів рубідію у зв'язку з тим, що відсутні Rb^+ селективні іонофори [див. Laboratory Chemicals, Fluka, Germany, 2001/2002, p.1267]. В наслідок цього, існуючі в поточний час хімічні методи аналізу вимагають попереднього видалення із аналізуємої проби катіонів калію (K^+) і цезію (Cs^+).

Найближчим до винаходу, що заявляється, є склад мембрани іоноселективного електрода для визначення активності іонів рубідію, що містить, мас. %:

1, 3, 12, 14 -тетраза-6, 9, 17, 20, 25 - пентаокса-біцикло [12.8.5] гептакозан-	6,5
2,13-дітіона	0,6
тетрофенілборат калію	31,0
полівінілхлорид	61,9.

[див. Lukyanenko N.G., Titova N.Y., Nesterenko N.L. et al. Anal.Chim.Acta, v.263, p.p.169-173, 1992].

Склад даної мембрани обрано прототипом.

Прототип і винахід, що заявляється, мають у своєму складі такі спільні ознаки:

- макроциклічна сполука;

- полівінілхлорид;
- пластифікатор (у прототипа - це орто-нітрофеніл-октиловий ефір).

Але склад мембрани по прототипу має невисоку селективність по відношенню до катіонів, які близькі за розмірами до Rb^+ (K^+ і Cs^+). Крім того, криптанди мають велику собівартість, їх дуже важко одержувати як в лабораторних умовах так і у виробництві.

В основу винаходу поставлено задачу створити склад мембрани іоноселективного електрода, в якій за рахунок заміни макроциклічної сполуки і пластифікатора, забезпечити підвищення селективності до іонів рубідію.

Поставлена задача вирішена у складі мембрани іоноселективного електрода для визначення активності іонів рубідію, що містить макроциклічну сполуку, полівінілхлорид і пластифікатор тим, що як макроциклічну сполуку він містить 1-(2'-гідрокси-5'- метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекан, а як пластифікатор склад містить дидецилфталат, за наступним співвідношенням вказаних компонентів, мас. %:

1-(2'-гідрокси-5'- метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекан	1,5-12,5
--	----------

(13) C2

(11) 65135

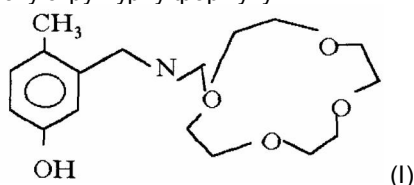
(19) UA

полівінілхлорид 29,0-32,5
дідецилфталат решта.

Новим у винаході, що заявляється, є те, що як макроциклічну сполуку склад містить 1-(2'-гідрокси-5'-метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекан, а як пластифікатор - дідецилфталат. Новизна заявленого винаходу також полягає в іншому масовому співвідношенні компонентів мембрани.

Причинно-наслідковий зв'язок між сукупністю ознак, що заявляється, і досягненням заявленого технічного результату, можна пояснити наступним.

В заявленому складі, як електроактивна сполука використовується аза-краун-естер з фенольним фрагментом (I), який відноситься до класу поліфункціональних макрогетероциклів і має таку структурну формулу:



Дана сполука має більш низькі величини стійкості комплексу з Rb^+ у порівнянні з криптаном у прототипу, а тому, як наслідок, більші швидкості обмінних реакцій на кордоні мембрано-вимірюємий розчин. На підставі аналізу молекулярних моделей СРК (Corey-Pouling-Koltun. Загальноприйняті молекулярні моделі для аналізу можливих структурних перебудови молекулами у просторі) встановлено, що тільки за наявності CH_3 групи в фенольному фрагменті сполуки I краун-естер здатний формувати з катіоном Rb^+ комплекси включення 1:1. Підтвердженням наведеного є те, що, наприклад, близький за хімічною структурою до 1-(2'-гідрокси-5'-метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекану аза-краун-ефір-1-(2'-гідрокси-5'-нітробензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекан також Rb^+ - селективний у складі іоноселективного електрода.

Але, його катіонна селективність $K_{Rb,M}^{POT}$ по відношенню до катіонів лужних металів суттєво менша, ніж у до 1-(2'-гідрокси-5'-метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекана, який входить до складу мембрани іоноселективного електрода.

Кількість вмісту компонентів мембрани підібрана експериментально так, при зменшенні кількості 1-(2'-гідрокси-5'-метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекана, менше 1,5мас.%, збільшується термін встановлення рівноважних значень мембранного потенціалу (е.р.е), зменшується крутизна калібрувального графіка, зростає інтервал визначуваних концентрацій Rb^+ в розчині. При збільшенні вмісту 1-(2'-гідрокси-5'-метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекана більше, ніж 12,5мас.% погіршується селективність мембрани.

При зменшенні або збільшенні кількості полівінілхлориду (менше 29мас.% і більше 32,5мас.%) погіршуються механічні властивості

мембрани: адгезія і пластичність, які тестуються візуально.

1-(2'-гідрокси-5'-метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекан (I) одержують кип'ятінням розчину 0,01 М N-метокси-метил-моноаза-15-краун-5 в 20мл CCl_4 з 0,001 моль фенолу протягом 8 годин. Після видалення розчинника виділяють чистий продукт. Вихід 73%. ПМР спектр δ м.г. (Гц) 2,82т (4Н, NCH_2 $\gamma=6,00$); 3,51-3,90 м (18 н, CH_2O , Ar CH_2N); 6,67-8,1 ом (3Н, ArH); $C_{17}H_{26}N_2O_7$ М.в. 370.

Детально синтез макроциклічної сполуки I описано в науковій статті Lukyanenko N.G., Pastushok V.N., Bordunov A.V. Synthesis, №3, p.241-242, 1991.

Мембрану іоноселективного електрода, для визначення активності іонів рубідію готують таким чином. В скляний бюкс вміщують 10мг (2,5%) макроциклічної сполуки I, 130мг (32,5%) полівінілхлориду С-70, 260мг (65,0%) дідецилфталату і розчиняють їх при постійному перемішуванні на магнітній мішалці в 6 мл свіжоперегнаного тетрагідрофурану при нагріванні до 30°C.

Розчин вміщують в скляну чашку Петрі. Диски з плівки (d=1см) наклеюють на торці полівінілхлоридних трубок (D=1см, R=5см). Приготовлені таким чином електроди заповнюють 0,1М розчином $RbCl$ і кондиціонують у цьому ж розчині 12 годин.

Виміри е.р.с. (мембранного потенціалу) проводять в розчинах хлоридів лужних і лужноземельних металів, виготовлених на $5 \cdot 10^{-3}$ М тріс-HCl буфері рН 7,5-11,5. Всі вимірювання е.р.с. здійснюють в електрохімічній чарунці:

Ag, AgCl | 0,1 М $RbCl$ || полівінілхлоридна мембрана | 0,1 М вимірювального розчину рН 7,5-11,5 | 0,1 М KCl | AgCl, Ag

Як електрод порівняння використовують ЭВЛ-1МЗ, заповнений 1М KCl.

В індикаторному електроді використовується срібний дріт, покритий шаром хлористого срібла.

Приклад 1. Приготували мембрану іоноселективного електрода для визначення активності іонів рубідію як описано вище. Компоненти брали у такому співвідношенні, мас. %:

1-(2'-гідрокси-5'-метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекан	2,5
полівінілхлорид	32,5
дідецилфталат	65,0.

Мембранні потенціали реєстрували на рН-метрі ОР211/1. Вимірювання е.р.с. проводили методом роздільно вимірювальних розчинів (див. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Т.4. - М., 1985. С.131).

Електродні характеристики отриманого іоноселективного електрода:

- інтервал лінійної електродної функції 10^{-1} - 10^{-4} М,
- крутизна 52 ± 1 мВ/р Rb ,
- границя визначення Rb^+ в чистих розчинах - $5 \cdot 10^{-5}$ М,
- гістерезис в інтервалі концентрацій Rb^+ 10^{-1} - 10^{-4} М складає 3 мВ,

- час установлення стабільного значення мембранного потенціалу $E_M = 5-10$ сек.

Визначення коефіцієнтів потенціометричної селективності іоноселективного електрода проводили при $pH=7,5$.

Результати наведені в таблиці.

$$\lg K_{Rb,M}^{ПOT} = \frac{E_{Rb} - E_M}{S} + \frac{Z_{Rb}}{Z_M} (\lg a_{Rb}) - \lg a_M,$$

де E_{Rb} , E_M - у.р.с. мембрани іоноселективного електрода, коли у розчині знаходяться Rb^+ або M^+ - катіон,

Z_{Rb} , Z_M - заряди катіонів.

a_{Rb} , a_M - активність катіонів.

Приклад 2. Приготували мембрану іоноселективного електрода для визначення селективності рубідію як описано вище. Компоненти брали у такому співвідношенні, мас. %:

1-(2'-гідрокси-5'-метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекан 1,5
полівінілхлорид 32,5
дідецилфталат 66,0.

Коефіцієнти катіонної селективності наведені в таблиці.

Приклад 3. Приготували мембрану іоноселективного електрода для визначення селективності рубідію як описано вище. Компоненти брали у такому співвідношенні, мас. %:

1-(2'-гідрокси-5'-метилбензил)-1-аза-4,7,10,13-тетраоксациклопентадекан 1,5
полівінілхлорид 29,0
дідецилфталат 58,5.

Коефіцієнти катіонної селективності наведені в таблиці.

Приклад 4. Склад мембрани по прототипу.

Коефіцієнти катіонної селективності наведені в таблиці.

Як видно з наведених даних по величинам $K_{Rb,M}^{ПOT}$ для K^+ , Na^+ , H^+ і катіонів лужноземельних металів Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} (приклад 1) заявлений склад мембрани Rb^+ іоноселективного електрода перевищує на 0,5-1,0 порядка значення

$K_{Rb,M}^{ПOT}$ прототипу (приклад 4). Особливо важливою величиною для аналітичного застосування

заявленого складу мембрани є $K_{Rb,M}^{ПOT} = 4,1 \cdot 10^{-3}$. Це означає, що заявленим складом мембрани можна проводити визначення активності катіонів рубідію в присутності 200-кратного надмірного вмісту катіонів K^+ в розчині (у прототипу - в присутності 65-кратного надмірного вмісту катіонів K^+).

При граничному вмісту електродноактивного краун-ефіра в мембрані змінюється значення потенціометричної селективності мембрани Rb^+ -

іоноселективного електрода ($K_{Rb,M}^{ПOT}$). Для малої кількості електродноактивної речовини $\approx 1,5$ мас. % (приклад 2) зменшується селективність мембрани

в присутності катіонів лужноземельних металів (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} на 1,5 порядка величини.

При максимальному вмісту електродноактивної речовини (приклад 3) відбувається зниження селективності по відношенню до катіонів лужних металів (Cs^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+) на 1-1,5 порядка величини.

Коефіцієнти катіонної селективності $K_{Rb,M}^{ПOT}$ іоноселективного електрода

Катіони	№ № Прикл	
	1	2
Rb^+	1,000	1,000
Cs^+	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
K^+	$4,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Na^+	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Li^+	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
NH_4^+	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Ba^{2+}	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Sr^{2+}	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
Ca^{2+}	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Mg^{2+}	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$9,5 \cdot 10^{-3}$
H^+	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-2}$
S_{Rb} , μB	52	48
ПО, М	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$