

Kurze Mitteilungen

Maximalumfang: 6 Schreibmaschinenseiten (alles inbegriffen). Bis zum 10. des Monats bei der Redaktion eingehende Manuskripte können günstigenfalls am 15. des folgenden Monats veröffentlicht werden.

Simultanbestimmung von Hydroxyl- und Epoxidgruppen in Epoxidharzen

R. Kerker und M. Störi*
Ciba-Geigy AG, Basel

Abstract

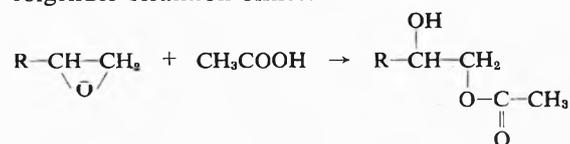
A simultaneous titrimetric determination of the epoxy- and hydroxyl group in epoxyresins is given. After reaction of the resin with acetyl bromide and hydrolysis of the unreacted acetylation agent the residual hydrobromic acid and acetic acid are titrated simultaneously. The acetylation is carried out in N,N-dimethylacetamide as an excellent solvent even for longer chained resins. The method shows a good reproducibility for hydroxyl equivalents down to about 0,3 equivalents per kilogram.

Zusammenfassung

Es wird eine massanalytische Methode zur simultanen Bestimmung von Epoxid- und freien Hydroxylgruppen in Epoxidharzen beschrieben. Die simultane Titration von Bromwasserstoffsäure und Essigsäure erfolgt nach Umsetzung des Harzes mit Acetyl bromid und Hydrolyse des überschüssigen Reagens. Die Acetylierung erfolgt in N,N-Dimethylacetamid, welches sehr gute Lösungseigenschaften auch für länger-kettige Harze aufweist. Die Methode zeigt eine gute Reproduzierbarkeit auch bei Hydroxyläquivalenten bis hinunter zu ungefähr 0,2 Äq/kg.

Einleitung

Es ist bekannt, dass bei der Kinetik zur Härtung von Epoxidharzen der Hydroxylgehalt eine wichtige Grösse darstellt. Eine streng selektive Erfassung der freien Hydroxylgruppe durch Acetylierung ist nicht möglich, da der vorhandene Essigsäureüberschuss vor allem bei erhöhter Acetylierungstemperatur den Oxiranring nach folgender Reaktion öffnet:



Die entstandene Hydroxylgruppe reagiert in bekannter Weise mit dem Acetanhydrid. Da die Aufspaltung des Oxiranringes in Gegenwart von Essigsäure nur langsam erfolgt, fällt diese Methode für die Ermittlung des gesamten Hydroxyläquivalentes ausser Betracht.

Die freie Hydroxylgruppe wurde bisher in den meisten Fällen als Differenz aus Gesamtveresterungsäquivalent und Epoxidgehalt errechnet. Eine Zusammenfassung dieser Methoden, welche auf Ringöffnung mittels Pyridinhalogenid und Acetylierung mit Acetanhydrid beruhen, wurde von A. Bring und Fr. Kadleček [1] pu-

bliziert. Ein wesentlicher Nachteil dieser Methoden besteht darin, dass die Ermittlung der freien Hydroxylgruppe aus dem Gesamtveresterungsäquivalent nach Ringöffnung und dem gesondert bestimmten Epoxidgehalt rechnerisch erfolgt. Dabei wirken sich Fehler, welche aus zwei getrennten Titrations mit unterschiedlichen Titranten entstehen können, auf die Genauigkeit des Ergebnisses nachteilig aus. Die zur quantitativen Acetylierung benötigte erhöhte Reaktionstemperatur von 90 bis 100°C kann bei einzelnen Epoxiden eine mehr oder weniger starke Braunfärbung verursachen. Diese gelegentlich intensive Verfärbung des Reaktionsgemisches, eine nicht bekannte Reaktion zwischen Epoxidharz und Pyridin, steht in unmittelbarem Zusammenhang mit den Streuwerten für den Hydroxylgehalt.

J. Mitchell und D. M. Smith [2] erfassen die freie Hydroxylgruppe durch Veresterung mit Essigsäure und Bortrifluorid als Katalysator und bestimmen das Reaktionswasser nach Karl Fischer. Die selektive Anwendung der Veresterung in Gegenwart der Epoxidgruppierung gelingt deshalb nicht, weil zur quantitativen Veresterung eine Reaktionstemperatur von mindestens 60°C erforderlich ist, bei solchen Bedingungen gleichzeitig aber auch der Oxiranring durch die überschüssige Essigsäure bereits mit nicht mehr zu vernachlässigender Geschwindigkeit geöffnet wird. Verschiedene Arbeiten zur Erfassung des aktiven Wasserstoffes basieren auf der Verwendung von Lithium-Aluminium-Hydrid [3-5]. Die meisten dieser Vorschriften sind modifizierte Zerewitinow-Methoden und erfordern entsprechende gasvolumetrische Ausrüstungen. G. A. Stenmark und F. T. Weiss [6] zeigen nach dieser Methode die Selektivität der Hydroxylbestimmung neben Epoxidgruppen in Kondensationsprodukten von Epichlorhydrin mit Polyolen verschiedener Kettenlängen.

Ein titrimetrisches Verfahren mit elektrometrischer Endpunktsindikation [7] umgeht den für die nichtserienmässige Analyse oft unwirtschaftlichen apparativen Aufwand einer gasvolumetrischen Analyse. Wir haben versucht, in Anlehnung an die Arbeit von D. E. Jordan [8], Lithium-Aluminium-Hydrid durch das weniger basische und damit gegenüber Aldehyden, Ketonen, Estern, Aminen und Äthoxygruppen spezifische Lithium-Aluminium-Amid zu ersetzen. Die An-

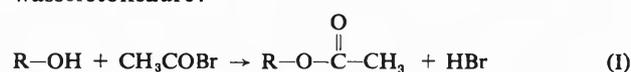
* Korrespondenzadresse: Dr. M. Störi, Zentrale Analytik, Ciba-Geigy AG, CH-4002 Basel

wendung dieses Titranten auf Epoxidharze ergab durchwegs schleppende Endpunktsanzeigen. Der erhebliche Aufwand für die Herstellung des Reagens und dessen beschränkte Haltbarkeit ermöglichen im Falle von vorwiegend Einzelanalysen keinen wirtschaftlich vertretbaren Einsatz der Methode.

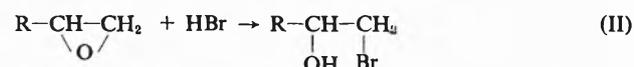
Methodik

Da bei der selektiven Erfassung der Hydroxylfunktion ein Angriff auf den Oxiranring aus experimentellen Gründen kaum gänzlich auszuschliessen ist, und vor allem bei sehr niedrigen Hydroxylgehalten bereits zu erheblichen Fehlern führen kann, haben wir unsere Anstrengungen auf eine einfach zu handhabende Acetylierungsmethode ausgerichtet, welche eine rasche Öffnung des Oxiranringes gewährleistet und die Hydroxyl- und Epoxidfunktion durch eine Simultantitration erfasst. Da bekanntlich Spuren von Halogenwasserstoffsäure die Ringöffnung beschleunigen, verspricht die Verwendung von Acetylhalogenid als Acetylierungsreagens gegenüber Acetanhydrid Vorteile. Die Simultantitration von Hydroxyl- und Epoxidgruppe basiert auf folgenden gleichzeitig ablaufenden Reaktionen:

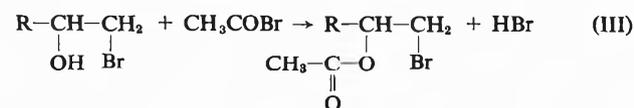
1. Acetylierung der freien Hydroxylgruppen mit Acetylbromid unter Freisetzung von 1 Äquivalent Bromwasserstoffsäure:



2. Öffnung des Oxiranringes in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure unter Anlagerung von Bromwasserstoffsäure:



3. Acetylierung der Bromhydrinverbindung mit Acetylbromid unter Freisetzung von 1 Äquivalent Bromwasserstoffsäure:



Nach anschliessender Verseifung des nichtverbrauchten Acetylbromids mit Pyridin/Wasser werden Bromwasserstoffsäure und Essigsäure zweistufig mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung titriert. Aus der Differenz der beiden Säuren zu den entsprechenden Säuren des direkt verseiften Acetylierungsreagens lassen sich Hydroxyl- und Epoxidäquivalent der Probe berechnen.

Von den geprüften Lösungsmitteln eignet sich N,N-Dimethylacetamid, sowohl bezüglich Löslichkeit der Epoxidharze, als auch im Verhalten gegenüber dem Acetylierungsmittel bestens.

Experimentelles

Reagenzien:

Acetylbromid, puriss. N,N-Dimethylacetamid, puriss. Fluka, Art. Nr. 38840. Methanol, absolut z. A., Merck, Art. Nr. 6009. Molekularsieb 4 Å, Perlform ca. 2 mm, Merck, Art. Nr. 5708. 0,5 N Kaliumhydroxid in Äthanol. Pyridin, puriss. Fluka, Art. Nr. 82702.

1. N,N-Dimethylacetamid, Wassergehalt < 0,02%

Molekularsieb bei ca. 300°C 2 Stunden aktivieren, und ca. 20 g zu 1000 ml Dimethylacetamid geben und verschlossen über Nacht stehen lassen.

2. Acetylierungsreagens

15,0 ml Acetylbromid mit ungefähr 100 ml N,N-Dimethylacetamid, wasserfrei lösen, dann 1–2 ml Methanol zusetzen und mit N,N-Dimethylacetamid auf 500 ml stellen. Das Reagens ist, gut verschlossen, mehrere Stunden haltbar, muss jedoch täglich frisch hergestellt werden. Der Zusatz von Methanol erzeugt die zur Initialisierung der Epoxidringöffnung erforderliche Menge Bromwasserstoffsäure und beschleunigt die Reaktion, vor allem bei Harzen mit sehr kleinen Hydroxylgehalten.

Kontrolle des Wirkungswertes:

20,00 ml Acetylierungsreagens mit 50 ml absolutem Methanol versetzen und nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten 5 ml Pyridin/Wasser (1+1) zugeben und dann potentiographisch titrieren.

Die Differenz zwischen 1. und 2. Potentialsprung entspricht der im Acetylierungsgemisch anfänglich vorhandenen freien Essigsäure. Sie soll nicht mehr als ca. 1–2 ml betragen. Dies entspricht einem Wirkungswert des Acetylierungsgemisches von 80–90% der Theorie. Vgl. Grafik: «Titrationsbeispiel».

Ausführung

Eine in Summe Epoxid und Hydroxyl 3,0–3,5 mVal entsprechende Menge Prüfsubstanz (*W*, g) in die im Exsikkator nachgetrockneten 200 ml Schliffenmeyerkolben einwiegen. Nach Zugabe von 20,00 ml Acetylierungsreagens den Kolben mit einem Schliffstopfen verschliessen und das Gemisch auf einem Magnetrührer rühren, bis die Substanz gelöst ist. Nötigenfalls ist das Harz vorgängig mit N,N-Dimethylacetamid warm zu lösen.

Nach einer Reaktionszeit von 1 Stunde bei Raumtemperatur den Überschuss an Acetylierungsreagens mit 5 ml Pyridin/Wasser (1+1) während 15 Minuten bei Raumtemperatur verseifen. Das Reaktionsgemisch mit ca. 50 ml Aceton in einen Titrierbecher überspülen und potentiographisch titrieren. Gleichzeitig unter analogen Bedingungen eine Blindprobe mitführen.

Die Titration wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Gerät: Potentiograph Metrohm E 536

Elektrode: Glas, kombiniert Metrohm EA 120

Titrant: 0,5 N Kaliumhydroxydlösung in Äthanol

Auswertung des Potentiogramms:

Harzprobe:

Verbrauch bis 1. Potentialsprung: A_1 ml

Verbrauch bis 2. Potentialsprung: A_2 ml

Blindprobe:

Verbrauch bis 1. Potentialsprung: B_1 ml

Verbrauch bis 2. Potentialsprung: B_2 ml

Berechnung:

$$\frac{(B_1 - A_1) \cdot 0,5}{W} = \text{Äquivalent Epoxid/kg Harz}$$

$$\frac{(B_2 - A_2) - 2 \cdot [(B_1 - A_1)] \cdot 0,5}{W} = \text{Äquivalent freies Hydroxyl/kg Harz}$$

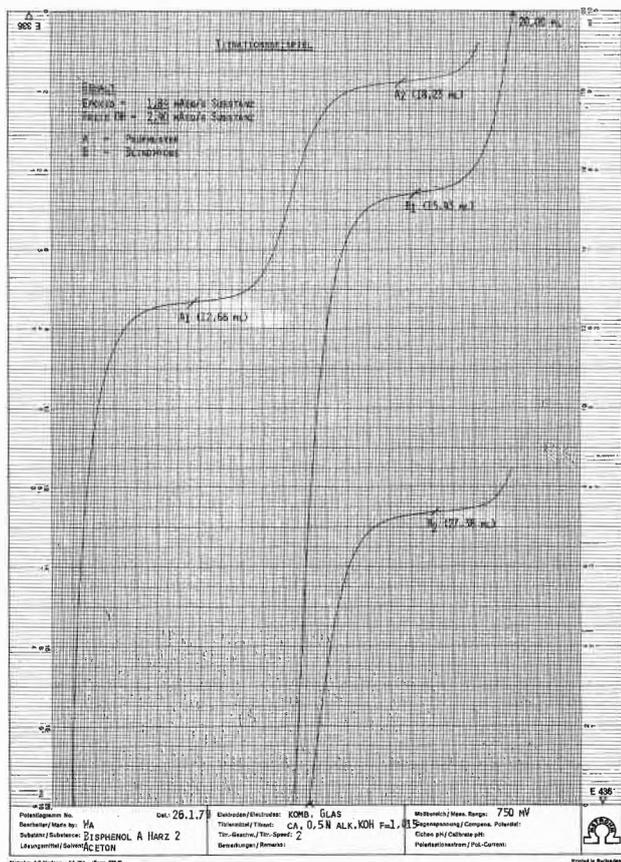
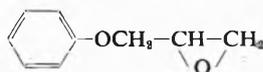


Abb. 1: Titrationsbeispiel

Resultate

In Tabelle 1 sind die durch Simultantitration an Standardgemischen von Phenylglycidyläther und Glycerin-1,3-di-p-tolyläther ermittelten Epoxid- und Hydroxyl-äquivalente zusammengestellt.

Reinheit der Einzelkomponenten:

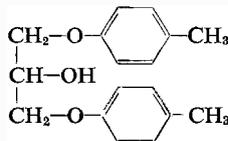


Phenylglycidyläther

(Umsetzung mit Tetraäthylammoniumbromid)

gefunden: 6,66 Äq/kg; $s = 0,01$ Äq/kg, $N = 6$ (95% Niveau)

Theorie: 6,66 Äq/kg



Glycerin-1,3-di-p-tolyläther

(Acetylierung mit Acetylbromid)

gefunden: 3,66; 3,67 Äq/kg

Theorie: 3,67 Äq/kg

Tabelle 1: Abmischungen Phenylglycidyläther/Glycerin-1,3-di-p-tolyläther

Gemische (Theorie)		Gemische (gefunden) Äq/kg			
Epoxid	Hydroxyl	Epoxid	Δ abs.	Hydroxyl	Δ abs.
6,22	0,25	6,16	-0,06	0,22	-0,03
6,12	0,30	6,07	-0,05	0,30	$\pm 0,0$
5,95	0,39	5,89	-0,06	0,40	+0,01
4,07	1,43	4,03	-0,04	1,41	-0,02
3,20	1,91	3,16	-0,04	1,92	+0,01
3,05	1,99	3,00	-0,05	2,02	+0,03
2,46	2,31	2,38	-0,08	2,31	$\pm 0,00$
2,27	2,42	2,24	-0,03	2,43	+0,01
1,36	2,92	1,32	-0,04	2,94	+0,02
0,82	3,22	0,79	-0,03	3,23	+0,01
		Abweichung		Abweichung	
		$\bar{\Delta} = -0,05$ abs.		$\bar{\Delta} = +0,015$ abs.	

Die Reproduzierbarkeit der Methode wurde an Bisphenol A-Harzen (IV) verschiedener Kettenlängen geprüft und ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Diskussion von Methode und Resultaten

Der generelle Vorteil der vorgestellten Methode besteht in der simultanen Erfassung von Epoxid- und Hydroxylgruppen innerhalb weiter Grenzen. Die Bestimmung kann, auch an Einzelproben oder Kleinserien zeitökonomisch durchgeführt werden und kommt ohne mühsam herzustellende luftempfindliche Reagenzien und entsprechenden apparativen Aufwand aus. Acetylbromid als Acetylierungsmittel hat gegenüber Acetylchlorid den Vorteil vernünftiger Reaktionszeiten schon bei Raumtemperatur. Damit erübrigt sich auch eine Berücksichtigung der Flüchtigkeit des Acetylierungsmittels bei höheren Temperaturen. Dementsprechend ist auch die Standardabweichung der ebenfalls untersuchten Variante mit Acetylchlorid beträchtlich höher. Die Verwendung von Acetylhalogenid als Acetylierungsreagens gewährleistet, im Gegensatz zu dem gebräuchlichen Acetanhydrid, nicht nur eine rasche Öffnung des Oxiranringes, es ermöglicht eine vernünftige

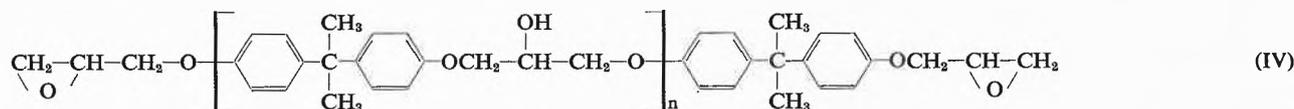


Tabelle 2:
Reproduzierbarkeit am Beispiel von Bisphenol A-Harzen

Präp. Nr.	Simultantitration Epoxid	Äq/kg Hydroxyl	Epoxid Äq/kg durch Umsetzung mit (CH ₃ CH ₂) ₄ NBr	Mittlere Kettenlänge \bar{n}
1	5,26	0,40	5,30	0,1-0,2
	5,27	0,43	5,32	
	5,25	0,45		
	5,21	0,39		
	5,20	0,43		
	5,20	0,41		
	$\bar{x} = 5,232$ $s_{\text{abs}} = 0,032$ $s_{\text{rel}} = 0,61\%$	$\bar{x} = 0,418$ $s_{\text{abs}} = 0,022$ $s_{\text{rel}} = 5,26\%$		
2	1,82	2,40	1,88	~2
	1,86	2,42	1,89	
	1,86	2,39		
	1,85	2,41		
	1,86	2,40		
	1,85	2,40		
	$\bar{x} = 1,850$ $s_{\text{abs}} = 0,015$ $s_{\text{rel}} = 0,84\%$	$\bar{x} = 2,403$ $s_{\text{abs}} = 0,010$ $s_{\text{rel}} = 0,42\%$		
3	1,71	2,45	1,75	~3
	1,74	2,49	1,76	
	1,78	2,43		
	1,78	2,44		
	1,76	2,44		
	1,77	2,44		
	$\bar{x} = 1,757$ $s_{\text{abs}} = 0,027$ $s_{\text{rel}} = 1,54\%$	$\bar{x} = 2,448$ $s_{\text{abs}} = 0,021$ $s_{\text{rel}} = 0,86\%$		
4	1,31	2,76	1,33	~4-5
	1,28	2,75	1,33	
	1,30	2,76		
	1,29	2,69		
	1,28	2,74		
	1,28	2,75		
	$\bar{x} = 1,290$ $s_{\text{abs}} = 0,013$ $s_{\text{rel}} = 0,98\%$	$\bar{x} = 2,742$ $s_{\text{abs}} = 0,026$ $s_{\text{rel}} = 0,96\%$		
5	0,53	3,14	0,56	~9
	0,56	3,15	0,56	
	0,59	3,12		
	0,59	3,11		
	0,59	3,13		
	0,58	3,11		

Präp. Nr.	Simultantitration Epoxid	Äq/kg Hydroxyl	Epoxid Äq/kg durch Umsetzung mit (CH ₃ CH ₂) ₄ NBr	Mittlere Kettenlänge \bar{n}
	$\bar{x} = 0,573$ $s_{\text{abs}} = 0,024$ $s_{\text{rel}} = 4,2\%$	$\bar{x} = 3,127$ $s_{\text{abs}} = 0,016$ $s_{\text{rel}} = 0,51\%$		
	0,30	3,30	0,32	~12
0,32	3,30	0,32		
0,32	3,34			
0,36	3,30			
0,35	3,24			
0,35	3,28			
$\bar{x} = 0,333$ $s_{\text{abs}} = 0,023$ $s_{\text{rel}} = 6,9\%$	$\bar{x} = 3,293$ $s_{\text{abs}} = 0,033$ $s_{\text{rel}} = 0,99\%$			

tigere Dosierung und hält damit den Masslösungsverbrauch in optimalen Grenzen. Die Erfassungsgrenze der Hydroxylgruppenbestimmung beträgt ca. 0,2 Äq/kg. Bei einem Gehalt von 0,4 Äq/kg wurde mit 6 Bestimmungen eine Standardabweichung des Mittelwertes von 5% relativ erzielt.

Dank

Die Autoren danken Herrn G. Zamofing für seine Mitarbeit und zuverlässige Durchführung der Laborversuche.

Literatur

- 1 A. Bring und Fr. Kadleček: Plaste und Kautschuk, 5 (1958) 43.
- 2 J. Mitchell und D. M. Smith: Aquametry, Volume V, 1. edition, (1948) 272.
- 3 J. A. Krynitsky, J. E. Johnson und H. C. Carhart: Anal. Chem. 20 (1948) 311.
- 4 J. A. Krynitsky, J. E. Johnson und H. C. Carhart: J. Am. chem. SOC., 70 (1948) 486.
- 5 T. Zerwitinow: Ber 40 (1907) 2026.
- 6 G. A. Stenmark und F. T. Weiss: Anal. Chem. 28 (1956) 1784.
- 7 K. J. Litner, R. H. Schleif und T. Higuchi: Anal. Chem. 22 (1950) 534.
- 8 D. E. Jordan: Anal. chim. Acta 30 (1964) 297.

Liquid Membrane *p*H Electrode Based on a Synthetic Proton Carrier *

Daniel Erne, Daniel Ammann and Wilhelm Simon **

Swiss Federal Institute of Technology, Department of Organic Chemistry, Zürich (Switzerland)

Abstract

A new synthetic H⁺-selective ion-carrier suitable as a component for liquid membrane electrodes is described. Electrodes based on PVC membranes make possible the measurement of physiological H⁺ ion activities in the presence of typical extra- or intracellular backgrounds of the interfering ions Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Ca²⁺. The same H⁺-carrier can be used in liquid membrane microelectrodes.

Introduction

Although *p*H glass electrodes exhibit outstanding selectivity [1] and have been in widespread use for about 50 years [2], a miniaturization of the active element to a size of around 1 μm poses technical problems [3–5]. In addition, glass membranes are prone to breaking, which makes certain clinical applications hazardous [6]. Liquid membrane electrodes do not have these disadvantages [7,8]. Recently a *p*H-responsive membrane electrode based on the H⁺-carrier *p*-octadecyloxy-*m*-chloro-phenyl-hydrazone-mesoxalonnitrile (OCPH) in a block copolymer elastomer matrix containing about 60% polysiloxane and 40% poly(bisphenol-A carbonate) was described [8,9]. Since this ionophore was not found to induce proton permselectivity in other matrices [8], use in liquid membrane microelectrodes for physiological studies was not possible. Although various proton carriers are known to be active in biological systems (uncouplers) [10,11], they are inadequate as components in liquid membrane electrodes. Virginiamycin S has been reported to facilitate the transport of protons and some alkali and alkaline earth cations across lipid membranes [12,13]. Since the 3-hydroxy-picolinamide residue is responsible for the proton carrier properties of the antibiotic [12,13], we prepared such lipophilic amides (see Fig. 1) for use in *p*H-responsive liquid membranes.

Experimental

Electrode and membrane system

Cells of the type

Ag; AgCl, KCl(satd.)/samplesolution//membrane//buffersolution
*p*H 7.0 (0.04 M KH₂PO₄, 0.023 M NaOH, 0.015 M NaCl), AgCl;
 Ag have been used. The composition of the liquid membrane was 11.4 wt.-% 3-hydroxy-*N*-dodecylpicolinamide, 54.9 wt.-% sebacic acid dibutylester (grade II, Sigma Chemie GmbH, D-8014 Neubiberg) and 33.7 wt.-% poly vinylchloride (PVC SDP hochmolekular, Lonza AG, CH-3930 Visp) and was prepared according to [14]. The synthesis of the ligand is described in [15]. The ¹H-NMR-, IR- and mass-spectra of the product are in full

accordance with the structure, and an elemental analysis gave the following results:

C₁₈H₃₀N₂O₂: Calc. C 70.55% H 9.87% N 9.14%
 Found C 70.50% H 10.00% N 8.98%

EMF-measurements

The EMF-measurements were performed at 21 ± 1°C using a high impedance amplifier (operational amplifier 1702-01, Tele-dyne Philbrick, Mass., USA) in combination with an integrating digital voltmeter (Solartron A210, Solartron Electronic Group Limited, Farborough, Great Britain). The standard deviation due to the measuring equipment was ± 20 μV for a single determination. The EMF values were recorded at selected time intervals by a BCD printer (Print Swiss DT 21 MKII, Wenger Datentechnik, Basel, Switzerland).

In all experiments the *p*H of the sample solution was supervised with a Philips C21 *p*H glass electrode. The EMF of the liquid membrane electrode was measured simultaneously using the reference electrode of the *p*H glass combination electrode. The titrations were carried out using an automatic titrator (Potentiograph E436, Metrohm AG, CH-9100 Herisau, Switzerland).

Reagents

The measurements in the physiological *p*H range were performed in tris-(hydroxy-methyl)-aminomethane (TRIS) (puriss. p.a., Fluka A. G., CH-9470 Buchs) buffered solutions. The total buffer concentration was 0.05 M. Doubly quartz distilled water and chemicals (p.a.) from Merck, Dixa AG, Zürich, Switzerland, were used throughout.

Results and Discussion

In order to keep the error in the activity determination introduced by interfering ions M below 1%, the selectivity factors log K_{HM}^{Pot} [16] have to be
 ≤ -8.51 (M = Na⁺), ≤ -7.05 (K⁺), ≤ -7.67 (Mg²⁺),
 and ≤ -7.75 (Ca²⁺)

if the *p*H of the sample solution is 7.46 and the ionic background is comparable to an extracellular environment. The corresponding numbers for an intracellular environment are
 ≤ -7.50 (Na⁺), ≤ -8.80 (K⁺), ≤ -8.15 (Mg²⁺), and
 ≤ -7.00 (Ca²⁺)

(for ion background see Fig. 1 and [17]). State-of-the-art *p*H glass electrodes indeed have values log K_{HM}^{Pot} ≤ -13 for monovalent interfering ions M [1]. Fig. 1 demonstrates that liquid membrane electrodes based on 3-hydroxy-*N*-dodecylpicolinamide exhibit the theoretically expected proton response over the *p*H range 7 to 8.2 even if the ionic background in the buffer solutions corresponds to intra- respectively extracellular environments. This shows clearly that the selectivity of this sensor is even better than required.

In Fig. 2 a typical titration curve is given. The expected equivalence point is identical for both the glass electrode and the liquid membrane electrode, and the latter shows a *p*H change at the inflection region of about 6 *p*H-units.

* Received February 2, 1979

** Correspondence to Prof. Dr. W. Simon, Laboratorium für Organische Chemie der ETH, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich

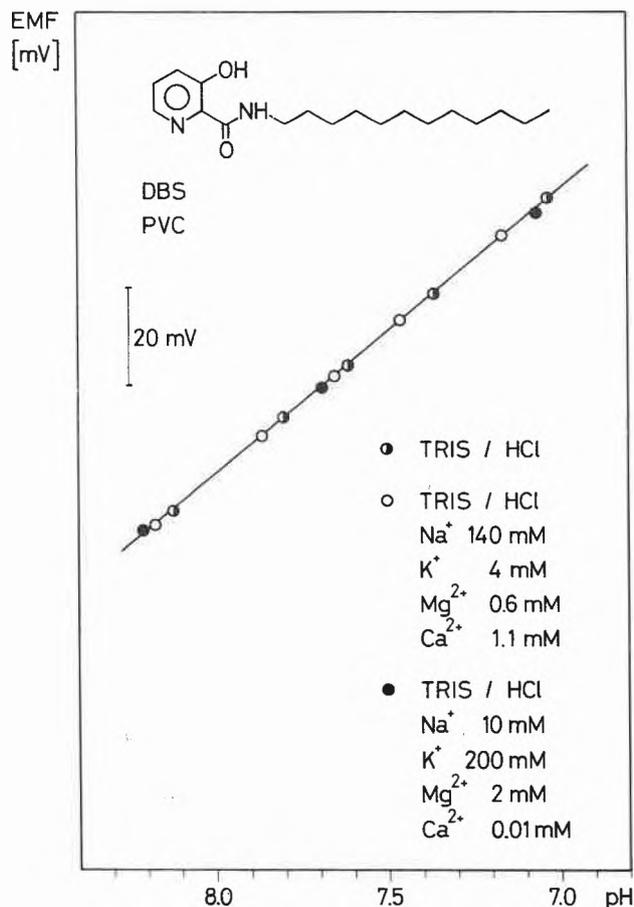


Fig. 1: pH-response for the H^+ -selective liquid membrane electrode to TRIS-buffered solutions without interfering ions (●), with extracellular ion-background (○) and with intracellular ion-background (●), respectively. The linear regression yields a slope which corresponds to 99.1% of the slope of the glass electrode.

The 90% rise time [16] of the electrode obtained by adding 0.5 ml 1M HCl to 30 ml of TRIS-buffered solution (pH-change from pH 8.14 to pH 6.94) is about 5 sec, and is comparable to the response times observed for the glass electrode. Since in this experiment the speed of mixing in the sample solution is rather critical, the actual response time of the sensor could be considerably smaller than indicated.

EMF-stabilities (standard deviation, $21 \pm 0.1^\circ C$) of ± 0.19 mV ($N = 147$) (glass electrode under same conditions: ± 0.04 mV ($N = 146$)) were obtained over periods of 14 hours in TRIS-buffered solutions of pH 7.3.

The life time of the PVC liquid membrane electrode in contact with TRIS-buffered solutions is at least 1 month. In contrast to OCPH [8] the carrier presented here induces proton permselectivity in a large variety of membrane solvents and matrices. Since it simultaneously shows the required selectivity it is an attractive component for H^+ -selective liquid-membrane microelectrodes. Indeed, a solution consisting of 20 wt.-% of the homologue 3-hydroxy-N-octylpicolinamide,

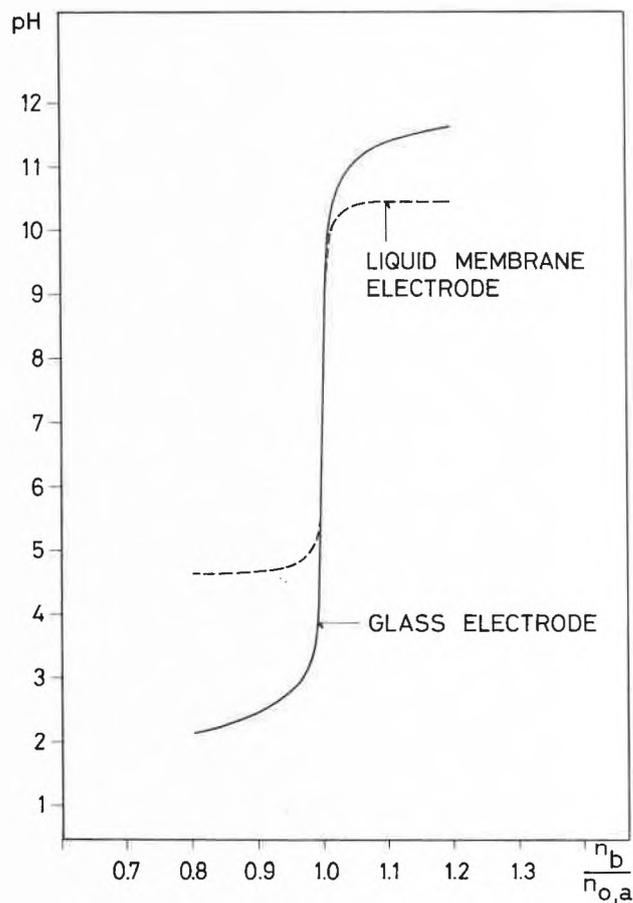


Fig. 2: Titrations of $5 \cdot 10^{-3}$ M HCl with 0.1 M NaOH using the liquid membrane electrode described here as well as a glass electrode (n_b : moles base added; $n_{o,a}$: initial moles acid).

0.5 wt.-% sodium-tetra-phenyl-borate and 79.5 wt.-% o-nitro-phenyl-n-octyl-ether has been successfully used in microelectrodes with a tip diameter of about $2 \mu m$ and environments as indicated in Fig. 1. A detailed study of such microelectrodes is in progress.

Acknowledgement

This work was partly supported by the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. We thank S. Levy and J. Coles (Experimental Ophthalmology Laboratory, 22, rue Alcide-Jentzer, CH-1211 Genève 4) for the opportunity to use the infra structure of their laboratory to perform preliminary experiments with our microelectrodes. We thank E. Grell (Max-Planck-Institut für Biophysik, Heinrich-Hoffmann-Strasse 7, D-6000 Frankfurt am Main 71) for his kind gift of a small sample of the antibiotic virginiamycin S.

Literature

- 1 G. Eisenman, ed.: Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations, Marcel Dekker, New York 1967.
- 2 J. O. Isard: in Ref. 1, p. 51.
- 3 L. R. Pucacco and N. W. Carter: Anal. Biochem. 89 (1978) 151.
- 4 T. Shigemitsu, H. Baumgärtl and D. W. Lübbers: Pflügers Arch. Suppl. vol. 362 (1976) R 52.
- 5 R. C. Thomas, ed.: Ion-sensitive Intracellular Microelectrodes, Academic Press, London, New York 1978.

- 6 *W. Mindt, H. Maurer and W. Möller*: Arch. Gynecol. 226 (1978) 9.
- 7 *J. L. Walker, Jr.*: Anal. Chem. 43 (1971) 89 A.
- 8 *O. H. LeBlanc, Jr., J. F. Brown, Jr., J. F. Klebe, L. W. Niedrach, G. M. J. Slusarczuk and W. H. Stoddard, Jr.*: J. appl. Physiol. 40 (1976) 644.
- 9 *R. L. Coon, N. C. J. Lai and J. P. Kampine*: J. appl. Physiol. 40 (1976) 625.
- 10 *B. Neumcke and E. Bamberg*, in: Membranes (G. Eisenman, ed.), Vol. 3, Marcel Dekker, New York, Basel 1975, p. 215.
- 11 *R. deLevie*: J. Electroanal. Chem. 69 (1976) 265.
- 12 *E. Grell, I. Oberbäumer, H. Ruf and H. P. Zingsheim*: in: Biochemistry of Membrane Transport (G. Semenza and E. Carafoli, eds.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1977, p. 147.
- 13 *E. Grell and I. Oberbäumer*, in: Chemical Relaxation in Molecular Biology (I. Pecht and R. Rigler, eds.), Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1977, p. 371.
- 14 *G. J. Moody, R. B. Oke and J. D. R. Thomas*: Analyst 95 (1970) 910.
- 15 U.S. Patent 3,228,950 (January 11, 1966).
- 16 *G. G. Guilbault, R. A. Durst, M. S. Frant, H. Freiser, E. H. Hansen, T. S. Light, E. Pungor, G. Rechnitz, N. M. Rice, T. J. Rohm, W. Simon and J. D. R. Thomas*: Pure Appl. Chem. 48 (1976) 127.
- 17 *P. C. Meier, D. Ammann, W. E. Morf and W. Simon*: in: Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices (*J. Koryta*, ed.), John Wiley & Sons, Ltd., Chichester 1978 (in press).