ELECTROD Cu^{2+}-SELECTIV CU CONTACT SOLID

Olesea BURLEA (URZICA

A cationic sensor with solid graphite contact has been prepared, based on N_1, N_5-bis (salicylidene)-S-methyl-isothiocarbohydrazone as sensing material incorporated in to the plasticized PVC-membrane. The sensor exhibited Nernstian response (26,6 mV/decade) in the region between 10^{-1}-10^{-5} mol/L with a the detection limit of 10^{-5} mol/L for copper cation. The working pH of the electrode was in the 2-5 range, the response time 30-60 s and can be used for least 3 month.

Introducere. Metodele fizico-chimice de analiză se impun a fi pe larg utilizate în practică pentru că asigură credibilitatea şi siguranţa calităţii mărfurilor pe piaţă, mai ales în cazul materiei prime, a produselor alimentare, medicamentelor, îmbrăcămintei şi încălţămintei. Controlul calităţii trebuie să fie realizat prin procedee rapide, uşor realizabile, nontoxice, sigure şi ieftine. Unul din procedeele care corespund cerinţelor de mai sus este metoda de analiză potenţiometrică. Ea oferă modalităţi sigure şi destul de simple pentru analiză [1]. Electrozii ion-selectivi (EIS) au fost utilizaţi pe scară largă pentru a determina activităţile ionilor pentru monitorizarea mediului, diagnostic medical şi analize industriale. Cu toate acestea, datorită prezenţei soluţiei interioare, electrozii selectivi clasici, cu soluţie internă, prezintă dezavantajele inconvenientelor pentru miniaturizare, dificultatea producţiei şi fragilitatea la presiune. EIS cu contact solid prezintă o mai mare durabilitate şi o mai puţină întreţinere, şi sunt mai uşor de miniaturizat decât EIS clasic [2].

Rezultate şi discuţii. Apariţia răspunsului EIS cu contact solid pentru electrodul selectiv de Cu(II) este asigurată de transferul electronic dintre soluţia externă–membrană–conductorul electronic. Conductorul electronic este reprezentat de grafit, căci reprezintă unul dintre cei mai ieftini şi accesibili conductori. În componenţa membranei există ionoforul N_1, N_5-bis(saliciliden)-S-metilizotiocarbohidrazonă care complexează ionii de cupru, oferindu-le stabilitate. În soluţia externă la fel se găsesc ioni de cupru cu concentraţia de 0,1 M.

Pentru realizarea acestei lucrări, iniţial, din membrana preparată, au fost asamblaţi electrozi cu mai multe straturi intermediare între

membrana polimerică și contactul solid de grafit. Au fost confecționați 9 senzori potențiometrici, iar cele mai bune rezultate au fost înregistrate de electrodul cu următorul raport masic al componentelor stratului intermediar: m(PVC): m(grafit): m(ionofor) = 0,0410 g: 0,2150 g: 0,0015 g.

În Figura 1 este indicată curba de calibrare a senzorului, care prezintă o funcție cationică, iar panta este de 26,6 mV/decadă și limita de detecție de 10^{-5} M.

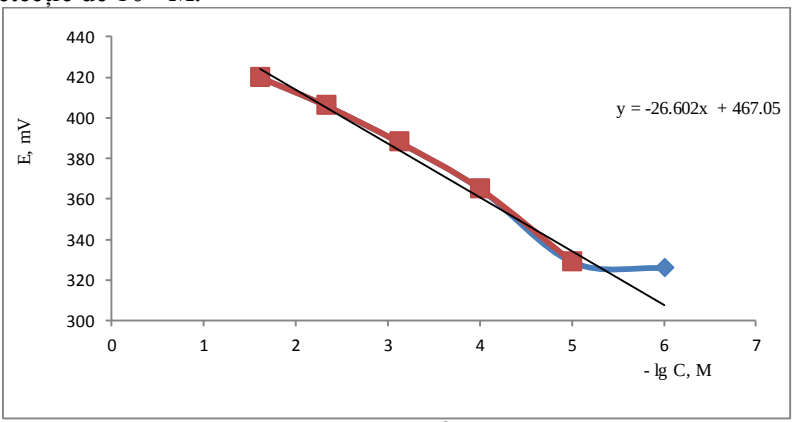


Fig. 1. Curba de calibrare Cu^{2+} a senzorului EIS 9

Senzorul dat are un timp de răspuns de 30-60 s și reproductibilitatea rezultatelor se menține timp de 3 luni. După această perioadă se micșorează valoarea pantei, iar măsurările sunt însoțite de erori mai mari decât cele acceptabile.

Coeficienții de selectivitate sunt unul dintre parametrii cei mai solicitați ai unui EIS. Acesta reprezintă o măsură a capacității senzorului de a distinge specia analizată de compușii structural asemănători care pot interfera cu rezultatul analitic real [3]. Valorile coeficienților de selectivitate au fost determinate prin metoda soluțiilor separate (Tab.).

Tabel

Valorile negative a logaritmului constantei de selectivitate

Ion	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	NH_4^{2+}	K^{+}	Mg^{2+}	Na^{+}
-lg k	0,74	1,49	1,52	1,55	1,59	1,86	2,17	2,61	6,68

Din datele obţinute rezultă că interferenţe la măsurarea potenţiometrică cu acest senzor prezintă ionii Pb^{2+}, pe când cele mai puţine interferenţe le prezintă ionii de Na^{+}. Efectul genant al ionului de plumb(II) poate fi explicat prin participare în reacţia de complexare cu ionoforul din membrană, astfel este perturbat echilibrul care duce la apariţia potenţialului.

Un alt parametru analitic, caracteristic electrozilor ion-selectivi, este domeniul optim de pH de funcţionare, care reprezintă influenţa concentraţiilor ionilor de hidrogen din soluţii asupra răspunsului senzorului într-un anumit domeniu de pH [4]. Pentru senzorul asamblat în această lucrare, domeniul optim poate fi determinat din diagrama de distribuţie a speciilor de Cu^{2+} în funcţie de pH (Fig. 2). Din ea rezultă că domeniul optim de pH de funcţionare este cuprins în limitele de 2-5, deoarece la un pH mai acid se va distruge polimerul, iar la un pH mai mare intervine procesul de hidroliză, iar în soluţii vor fi prezente şi alte specii ionice.

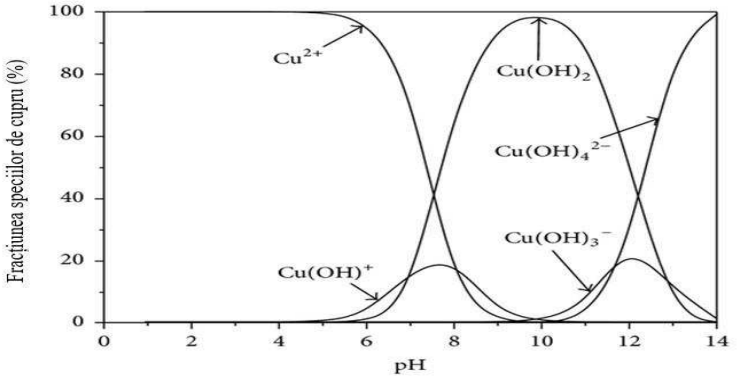


Fig. 2. Diagrama de distribuţie a speciilor de Cu^{2+} în funcţie de pH

Concluzii: A fost asamblat un nou electrod Cu^{2+}-selectiv cu contact solid, cu membrană polimerică, ce are ca ionofor N_1, N_5-bis(Saliciliden)-S-metilizotiocarbohidrazonă. Senzorul este caracterizat de panta 26,6 mV/decadă, limita de detecţie 10^{-5} M, domeniul optim de pH de funcţionare este cuprins în limitele 2-5. Interferenţe la măsurarea potenţiometrică cu acest senzor prezintă ionii Pb^{2+}.

Referințe:

1. DÎRU, M. *Senzori potențiometrici pe baza pivalaților trinucleari ai cromului (III)* / Autoreferat al tezei de doctor în chimie, Chișinău, 2012.
2. LI, J., YIN, T., QIN, W. An effective solid contact for an all-solid-state polymeric membrane Cd^{2+}-selective electrode: three-dimensional porous graphene-mesoporous platinum nanoparticle composite. In: *Sensors and Actuators B: Chemical,* 2017, vol. 239, pp. 438-446.
3. GALLARDO-GONZALEZ, J., SAINI, A., BARAKET, A., BOUDJAOUI. S., et al. A highly selective potentiometric amphetamine microsensor based on all-solid-state membrane using a new ion-pair complex, $[3,3'\text{-}Co(1,2\text{-}closo\text{-}C_2B_9H_{11})_2] - [C_9H_{13}NH]^+$. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, Vol. 266, pp. 823-829.
4. BUCK, R.P., LIDNER, E. Recomendations for nomenclature of ion-selective electrodes. In: *Pure &App. Chem.*, 1994, vol. 66, no. 12, pp.2527-2536.

Recomandat
Mariana DÎRU, dr., lector univ.