

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN — POLONIA

VOL. XLIV/XLV, 2

SECTIO AA

1989/1990

Wydział Chemii UMCS
Zakład Chemii Analitycznej i Analizy Instrumentalnej

Ryszard DUMKIEWICZ, Kazimierz SYKUT,
Anna KUSAK

**Elektrody z pseudociekłą fazą membranową
o funkcji H_3O^+**

Hydrogen Electrodes with a Pseudoliquid Potential Determining Phase

Szklane elektrody o funkcji H_3O^+ od dawna stosowane w praktyce analitycznej wykazują pewne niedogodności w specyficznych zastosowaniach analitycznych. Na przykład wysoka oporność szklanej membrany w potencjometrycznych czujnikach gazowych lub osadzanie się protein [1] na powierzchni membrany ograniczają analityczną przydatność tych elektrod. Dlatego też zostały podjęte prace mające na celu opracowanie elektrod pehametrycznych, które byłyby wolne od tych ograniczeń [2, 3, 4].

Badania nad równowagą protonowania lipofilnych etanoloamin wykazały, że w roztworach wodnych o $pH > 3$ przeważają nieprotonowane formy tego związku. Podobne zachowanie wykazują lipofilne aminy trzeciorzędowe [5] oraz obojętne związki makrocykliczne [6].

W wyniku tych badań opracowano polimerowe układy membranowe, których potencjał zależy od pH roztworu. Elektroda membranowa z tri-dodecyloaminą wykazuje prawie nernstowską odpowiedź w zakresie $4 < pH < 9$ [5].

Elektroda z neutralnym nośnikiem wykazuje nernstowskie nachylenie charakterystyki w zakresie $0,5 < pH < 7,0$ [6].

Jak wynika z przedstawionego materiału właściwości elektrod o funkcji H_3O^+ zależą od składu polimerowej fazy membranowej. Dlatego też postanowiono zbadać wpływ aktywnych składników pseudociekłej fazy membranowej (tj. plastyfikatorów i amin) na parametry analityczne elektrod.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

ODCZYNNIKI

Do sporządzenia buforów Brittona—Robinsona używano odczynników cz.d.a. produkcji POCh Gliwice. Plastyfikatory: ftalan di-butylowy (DBF), produkcji Ubichem Limited, England; fosforan tri-butylowy (TBP), Merck, Schuchardt; sebacynian di-butylowy, Laborchemikalien, RFN. Aminy: tri-decyloamina (TDA), Merck, Schuchardt; tri-oktyloamina (TOA), Fluka A.G. Busch; Alamina 336, General Mills Chemicals, USA.

KONSTRUKCJA ELEKTRODY

Elektroda składa się z korpusu oraz wymiennego cylindrycznego czujnika teflonowego, w którym znajduje się pseudociekła faza membranowa. Stosowano dwa rodzaje elektrod wyprowadzających: elektrodę grafitową oraz elektrodę drugiego rodzaju Ag/AgCl. Szczegóły konstrukcyjne elektrody podane zostały we wcześniejszych pracach [7, 8].

CIEKŁY WYMIENIACZ

Rolę ciekłego wymiennicza spełniały trzeciorzędowe aminy alifatyczne. Nie były one wcześniej oczyszczone.

PREPARATYKA FAZY MEMBRANOWEJ

Fazy membranowe o optymalnym składzie przygotowano odważając 0,1 g aminy; 1,29 g plastyfikatora; 0,6 g PCW; 0,01 g czterofenyloboranu potasowego. Mieszaniny odpowietrzano. Przygotowanymi mieszaninami napełniano czujniki elektrody. Mieszaniny żelowano bezpośrednio w czujnikach z zamocowaną elektrodą wewnętrzną w temperaturze $\approx 100^\circ\text{C}$ w czasie 30 min. Sporządzono też serię elektrod, w których fazę membranową przygotowano metodą odparowania rozpuszczalnika. W tym celu 1 g mieszaniny o podanym wyżej składzie rozpuszczono w 1,5 ml tetrahydrofuranu. Otrzymany roztwór nanoszono kroplami na powierzchnię czujnika. Po odparowaniu rozpuszczalnika (≈ 24 h) otrzymano na powierzchni czujnika błonkę o grubości $\approx 0,15$ mm. Przed pomiarami elektrody otrzymane metodą żelowania lub odparowywania kondycjonowano w buforze o $\text{pH} = 7$ w czasie ≈ 2 h.

ROZTWORY BUFOROWE

Serię buforów Brittona—Robinsona o pH 2–12 sporządzono według receptury [9], pH buforów sprawdzono przy użyciu elektrody szklanej Radiometer GK 23010.

POMIAR SEM

SEM układu mierzono przy pomocy miernika Orion Research Microprocessor Ionalyzer 901 z elektrodą odniesienia Orion 90-01. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej w roztworach mieszanych mieszałem mechanicznym.

CZAS ODPOWIEDZI

Czas odpowiedzi elektrod wyznaczano metodą wstrzyknięcia do rozcieńczonego buforu (1:5) o $pH=7$ kolejno 0,5 ml 0,1 M HCl oraz 0,5 ml 0,1 M NaOH. Zmiany potencjału elektrody w czasie rejestrowano przy pomocy rejestratora BME EMC 79812 XY Recorder produkcji węgierskiej.

WPŁYW ANIONÓW

Wpływ niektórych anionów na potencjał elektrod badano sporządzając krzywe kalibracyjne w roztworach azotanów i chlorków o stężeniach 10^{-1} – 10^{-3} M rozcieńczonych buforami Brittona—Robinsona o $pH=3$; $pH=7$; $pH=10$.

WYNIKI I DYSKUSJA

Pseudociekłą fazę membranową elektrod o funkcji wodorowej charakteryzuje następujący skład ilościowy:

- 5% — amina,
- 64,5% — plastifikator,
- 30,0% — PCW,
- 0,5% — czterofenyloboran potasowy.

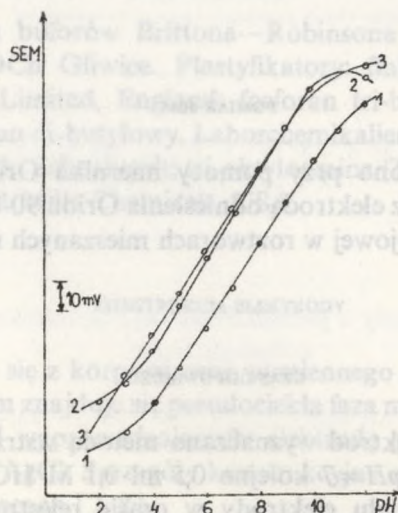
Badano właściwości dziewięciu elektrod o następującym składzie jakościowym fazy membranowej:

1. TDA—DBF; 2. TDA—TBP; 3. TDA—DBS; 4. TOA—DBF;

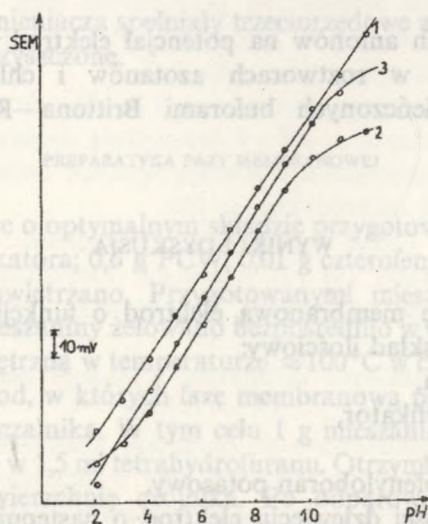
5. TOA—TBP; 6. TOA—DBS; 7. Alamina 336—DBF;

8. Alamina 336—TBP; 9. Alamina 336—DBS.

Otrzymane krzywe kalibracyjne elektrod pokazano na rycinach 1, 2, 3.

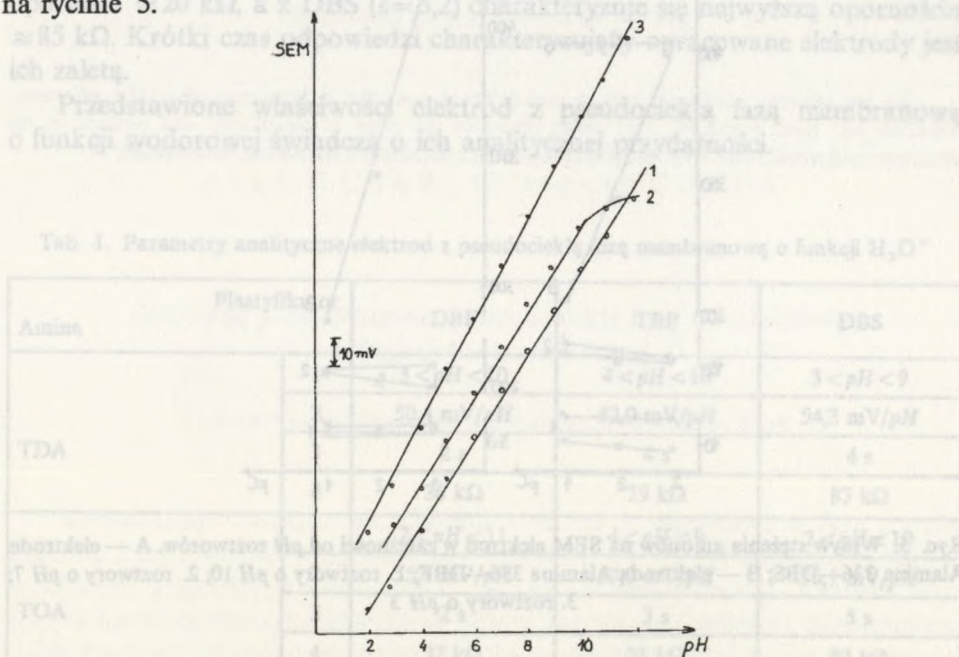


Ryc. 1. Krzywe kalibracyjne elektrod z trójdodecyloaminą. Plastyfikatory: 1. ftalan dibutyłowy (DBF); 2. fosforan tributyłowy (TBP); 3. sebacynian dibutyłowy (DBS)

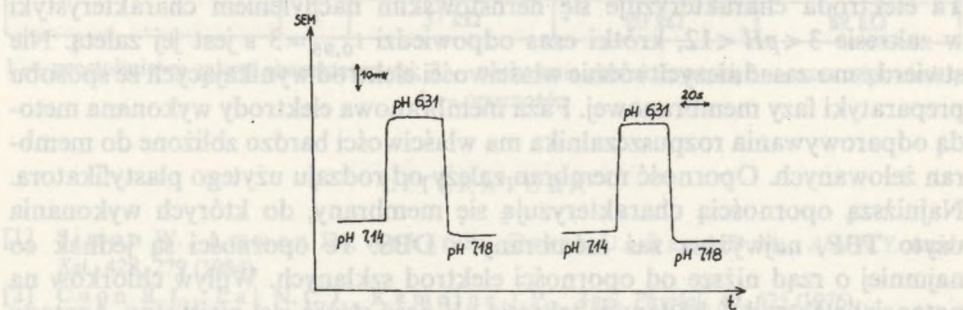


Ryc. 2. Krzywe kalibracyjne elektrod z trójoktyloaminą. Plastyfikatory: 1. ftalan dibutyłowy (DBF); 2. fosforan tributyłowy (TBP); 3. sebacynian dibutyłowy (DBS)

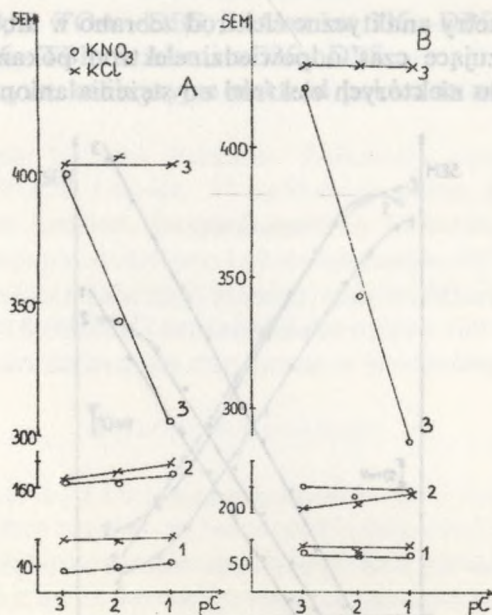
Niektóre parametry analityczne elektrod zebrano w tabeli 1. Przykładowe krzywe charakteryzujące czas odpowiedzi elektrod pokazano na rycinie 4. Zależność potencjału niektórych elektrod od stężenia anionów przedstawiono na rycinie 5.



Ryc. 3. Krzywe kalibracyjne elektrod z Alaminą 336. Plastyfikatory: 1. ftalan dibutylowy (DBF); 2. fosforan tributylowy (TBP); 3. sebacynian dibutylowy (DBS)



Ryc. 4. Czas odpowiedzi elektrod: 1. Alamina 336—DBS; 2. Alamina 336—DBF



Ryc. 5. Wpływ stężenia anionów na SEM elektrod w zależności od pH roztworów. A — elektroda Alamina 336—DBS; B — elektroda Alamina 336—DBF; 1. roztwory o pH 10; 2. roztwory o pH 7; 3. roztwory o pH 3

Z przedstawionych wyżej danych wynika, że niektóre badane układy membranowe wykazują prawie nernstowską zależność SEM od pH roztworu. Najlepsze rezultaty uzyskano stosując układ membranowy Alamina 336—DBS. Ta elektroda charakteryzuje się nernstowskim nachyleniem charakterystyki w zakresie $3 < pH < 12$, krótki czas odpowiedzi $t_{0,95} = 3$ s jest jej zaletą. Nie stwierdzono zasadniczych różnic właściwości elektrod wynikających ze sposobu preparatyki fazy membranowej. Faza membranowa elektrody wykonana metodą odparowywania rozpuszczalnika ma właściwości bardzo zbliżone do membran żelowanych. Oporność membran zależy od rodzaju użytego plastyfikatora. Najniższą opornością charakteryzują się membrany, do których wykonania użyto TBP, najwyższą zaś membrany z DBS. Te oporności są jednak co najmniej o rząd niższe od oporności elektrod szklanych. Wpływ chlorków na potencjał elektrod w badanym zakresie pH oraz stężeń jest nieistotny. Azotany wykazują interferencję w roztworach kwaśnych. W roztworach obojętnych i alkalicznych interferencja tych anionów jest minimalna.

Jak wynika z przedstawionych rezultatów trzeciorzędowe aminy użyte do preparatyki fazy membranowej w niewielkim stopniu wpływają na parametry analityczne elektrod. Elektrody TDA charakteryzuje najniższe nachylenie

charakterystyki $\approx 90\%$ nachylenia teoretycznego, a elektrody z Alaminą 336 mają nachylenie teoretyczne. Oporność elektrod zależy od stałej dielektrycznej użytego plastyfikatora. Faza membranowa z TBP ($\epsilon=7,96$) ma najniższą oporność $\approx 20 \text{ k}\Omega$, a z DBS ($\epsilon=3,2$) charakteryzuje się najwyższą opornością $\approx 85 \text{ k}\Omega$. Krótki czas odpowiedzi charakteryzujący opracowane elektrody jest ich zaletą.

Przedstawione właściwości elektrod z pseudociekłą fazą membranową o funkcji wodorowej świadczą o ich analitycznej przydatności.

Tab. 1. Parametry analityczne elektrod z pseudociekłą fazą membranową o funkcji H_3O^+

Plastyfikator		DBF	TBP	DBS
Amina				
TDA	1	$3 < pH < 10$	$4 < pH < 10$	$3 < pH < 9$
	2	$50,4 \text{ mV/pH}$	$52,0 \text{ mV/pH}$	$54,3 \text{ mV/pH}$
	3	2 s	4 s	4 s
	4	36 $\text{k}\Omega$	19 $\text{k}\Omega$	83 $\text{k}\Omega$
TOA	1	$2 < pH < 11$	$4 < pH < 9$	$2 < pH < 10$
	2	$55,6 \text{ mV/pH}$	$57,0 \text{ mV/pH}$	$56,1 \text{ mV/pH}$
	3	2 s	3 s	5 s
	4	37 $\text{k}\Omega$	21 $\text{k}\Omega$	82 $\text{k}\Omega$
Alamina 336	1	$2 < pH < 12$	$3 < pH < 9$	$2 < pH < 12$
	2	$58,2 \text{ mV/pH}$	$58,6 \text{ mV/pH}$	$58,9 \text{ mV/pH}$
	3	3 s	5 s	5 s
	4	37 $\text{k}\Omega$	20 $\text{k}\Omega$	88 $\text{k}\Omega$

1 — prostopadły zakres charakterystyki; 2 — nachylenie charakterystyki; 3 — czas odpowiedzi;
4 — oporność

LITERATURA

- [1] Simon W., Amman D., Anker P., Oesch U., Band D.M., *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 428, 279 (1984).
- [2] Coon R.L., Lai N.C.J., Kampine J.P., *Appl. Physiol.*, 40, 625 (1976).
- [3] Erne D., Amman D., Simon W., *Chimia*, 33, 88 (1979).
- [4] Erne D., Schenker K. U., Amman D., Pretsch E., Simon W., *Chimia*, 35, 178 (1981).
- [5] Schuthess P., Shijo Y., Pham V., Pratsch E., Amman D., Simon W., *Anal. Chim. Acta*, 131, 111 (1981).
- [6] Oesch U., Brzoska Z., Xu A., Rusterhotz B., Suter G., Pham V., Welte D., Amman D., Pretsch E., Simon W., *Analyt. Chem.*, 58, 2285 (1986).

- [7] Sykut K., Dumkiewicz R., Dumkiewicz J., *Ann. UMCS, Sec. AA*, **13**, 1 (1978).
 [8] Dumkiewicz R., *Talanta*, **36**, (4) 509 (1989).
 [9] *Poradnik fizykochemiczny*, WNT, Warszawa 1974.

SUMMARY

An ion-selective electrode with a pseudoliquid potential determining phase for pH determination has been prepared. This paper discusses the effect of plastificizer and amines on the electrode properties. The basic electrode analytical parameters have been determined.

Tab. I. Parametry analityczne elektrody z pseudociekłą fazą potencjalnie wyznaczającą pH.

Aminy	Plastifikatory	DBP	TBP	DBS
TDA	1	$1 < E < 10$	$4 < E < 10$	$1 < E < 5$
	2	30-40 mV/pH	30-40 mV/pH	2-3 mV/pH
	3	2	2	4
	4	10 mV	10 mV	10 mV
TDA	1	$1 < E < 10$	$4 < E < 10$	$1 < E < 5$
	2	30-40 mV/pH	30-40 mV/pH	2-3 mV/pH
	3	2	2	4
	4	10 mV	10 mV	10 mV