

ELECTROZI INTERNI DE REFERINȚĂ

Prof. univ. dr. ing. Sonia GUTT
Universitatea „Ștefan cel Mare” Suceava

Rezumat

Măsurarea pH-ului este condiționată de calitatea și stabilitatea electrozilor de referință și a celor interni de referință. Cei mai afectați de procesul de coroziune sunt electrozii interni de referință care vin în contact direct cu soluția electrodului cu membrană. Pentru creșterea rezistenței acestora, drept variante constructive se propun conexiunile solide și suporturile conductoare. Până acum cei mai performanți electrozi de referință sunt electrozii emailați la care membrana de sticlă se aplică prin tehnica serigrafiei.

Abstract

The pH measurement is conditioned by the quality and the stability both reference electrodes and internal reference electrodes. The internal electrodes are the most affected by the corrosion process because they are in physical contact with the solution inside the electrode membrane. A lot of constructive variants propose solid internal connections and conducting supports. Until now, the most performed internal electrodes are the enamel electrodes with glass membrane applied by the screen-printing technique.

Introducere

Măsurarea potențimetrică a pH-ului presupune formarea unei pile galvanice între un electrod indicator pentru ionul determinat și un electrod de referință. Cel mai utilizat electrod indicator este electrodul cu membrană de sticlă. Potențialul electrodului este dat de diferența de activitate chimică a unui ion comun aflat de ambele părți ale membranei și se măsoară între doi electrozi câte unul de fiecare parte a membranei. Un electrod de referință se găsește în proba cu soluție, iar de cealaltă parte a membranei se găsește un electrod intern de referință, scufundat în soluția care umple electrodul de sticlă. Se realizează astfel o celulă electrochimică în care electrodul de referință și electrodul intern de referință au același potențial la orice temperatură. De asemenea, pH-ul

soluției din bulbul electrodului de sticlă trebuie să fie constant. Sistemul electrochimic astfel realizat trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- electrodul de referință și electrodul intern trebuie să aibă același potențial
- electrodul intern trebuie să aibă același coeficient de temperatură ca și electrodul de referință și trebuie să răspundă la modificările de temperatură cu o inerție cât mai mică posibil
- pH-ul soluției interne trebuie să fie independent de temperatură
- capacitatea de tamponare trebuie să fie adecvată pentru a menține pH-ul constant o mare perioadă de timp în ciuda procesului de solubilizare
- interiorul electrodului de sticlă nu este accesibil pentru curățire astfel încât produșii care s-ar forma să nu interfere în procesul

de măsurare

- soluția internă a electrodului de sticlă nu trebuie să înghețe sau să se stratifice în domeniul de temperaturi în care electrodul este depozitat sau utilizat.

Unul dintre cei mai utilizați electrozi de referință este electrodul de clorură de argint reprezentat de sistemul electrochimic Ag/AgCl și realizat dintr-un fir de argint acoperit cu clorură de argint. Acest electrod are avantajul că poate fi folosit și la temperaturi ridicate cu condiția ca soluția internă de KCl să aibă o concentrație mai mică de 1 mol/l pentru a preveni formarea de cloroargentați.

Principalul dezavantaj al acestui tip de electrod de referință îl constituie procesul secundar de coroziune a membranei de sticlă în contact cu soluția de pH cunoscut din interiorul electrodului de sticlă. Acest dezavantaj a determinat numeroase cercetări finalizate cu soluții pentru înlocuirea conducerii ionice cu o conducție electronică. Astfel, prima soluție găsită a fost aceea a umplerii electrodului din sticlă cu mercur dar electrodul rezultat este foarte sensibil la vibrații.

O altă modalitate de a înlătura dezavantajul menționat o constituie înlocuirea ionilor de metale alcaline din soluția internă cu ioni de Ag^+ sau de Cu^{1+} care au mobilitate prin membrana de sticlă. O altă soluție o reprezintă depunerea chimică a unui strat de Ag pe suprafața exterioară a membranei capilare de sticlă. Stratul depus poate fi fixat pe suprafață cu un material de întărire printr-un procedeu electrochimic. Contactul electric poate fi realizat și prin intermediul unei halogenuri de Ag. Combinațiile chimice utilizate pentru realizarea contactului nu sunt legate puternic de sticlă și de aceea ele plutesc liber la suprafața stratului dezalcalinizat. Din acest motiv, viața unui astfel de

electrod este scurtă și aplicabilitatea lui este redusă. Gray și Young au reușit să deshidrateze zona de tranziție prin uscarea unui amestec de Ag/AgCl la temperaturi de 400-650°C. Schindler și Gühlich au îndepărtat stratul de apă ce aderă la suprafața de sticlă cu ajutorul unui ciment $\text{ZnO}/\text{H}_3\text{PO}_4$ care intră în contact cu Ag/AgCl. Fjeldly și Nagy au realizat contactul cu sticla prin intermediul unui proces de coroziune chimică. Suprafața de sticlă a fost lăsată să reacționeze cu o suspensie de fluorură de argint în alcool izopropilic. Ioni de Ag^+ și de F^- sunt absorbiți de către membrana de sticlă astfel încât se formează o legătură puternică cu conexiune electrică reversibilă, figura 1.

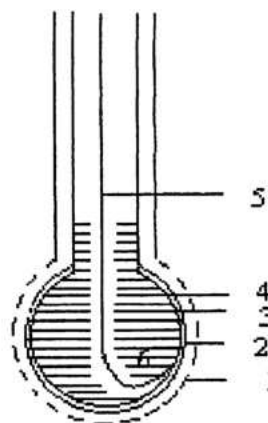


Fig. 1. Electrod cu conexiune solidă cu fluorură de argint /1/.

1. strat dezalcalinizat, 2. miez de sticlă, 3. zonă de reacție, 4. lac conductor de argint, 5. fir de cupru, 6. cauciuc siliconic

Zona de tranziție se caracterizează printr-un gradient de concentrație Li/Ag care determină un potențial variabil de difuzie. Cercetările ulterioare au urmărit înlocuirea Ag de către un metal alcalin

corespunzător pentru îndepărtarea sursei de interferență. Pentru cei mai mulți electrozi cu membrană de sticlă cel mai potrivit metal înlocuitor este litiul.

Pe suprafața membranei de sticlă s-a depus un strat de iodură de litiu în absența oricăror urme de apă. Sarcina este transportată la conductorul metallic printr-un amestec complex de iodură/benzidină. Construcția electrodului se caracterizează prin următorul lanț electrochimic ce permite realizarea de electrozi foarte compacți:

Probă, H^+ / H^+ , Li^+ / Li^+ / sticlă, $H^+ , Li^+ / Li^+ / I^- / I_2, e^- / Pt / e^-$

Un alt procedeu utilizat în obținerea de electrozi performanți constă în aplicarea membranei de sticlă pe un conductor electric solid, deci un procedeu invers celui anterior prezentat. Acest tip de depunere crește rezistența mecanică a membranei. Depunerea se poate realiza corespunzător cu condiția ca cei doi coeficienți de expansiune să fie comparabili., figura 2.

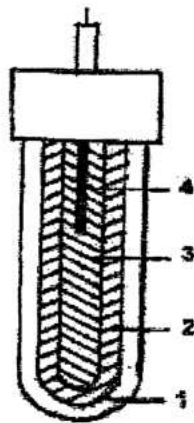


Fig. 2. Electrode de sticlă compact.

1. membrană de sticlă, 2. iodură de litiu, 3. iodură/benzidină, 4. platina

Depunerea directă a unei membrane de sticlă pe un strat de metal oxidat are aceeași eficiență ca și utilizarea

unui strat vitros intermediar de clorură metalică

Cei mai performanți electrozi de referință cu conductor solid sunt electrozii emailați. Din punct de vedere constructiv, aceștia sunt alcătuiți din trei straturi dintre care cel din mijloc este un strat din Ag metalic pentru conducție electrică, figura 3.

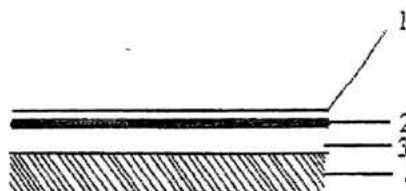


Fig. 3. Electrode emailat.

1. email selectiv pentru ionii de hidrogen, 2. strat de argint, 3. email impregnat, 4. substrat metalic feros

Stratul conducător de argint permite aplicarea membranei de sticlă pe substraturi ceramice, figura 4.



Fig. 4. Electrode cu membrană de sticlă aplicată pe suport ceramic

1. membrană de sticlă, 2. strat de CuO/FeO , 3. strat de Pt/Pd , 4. fosterită

Coeficientul de dilatare termică a fosteritei este mai mare decât cel al membranei de sticlă. La răcire membrana de sticlă va rămâne tensionată ceea ce face ca duritatea ei să fie similară cu cea a emailului sau oțelului.

În prezent membranele de sticlă cu grosimea de 30 μm sunt aplicate pe suport prin tehnica serigrafiei. Pasta de sticlă este aplicată pe suport cu ajutorul unui liant corespunzător și apoi încălzită la 850°C. Rezistența electrodului este în acest caz

mai mică 10Gr chiar când suprafața electrodului este de numai 4 mm². Uneori, un astfel de electrod nu se ridică la performanțele electrozilor de sticlă standard în ceea ce privește menținerea punctului de zero și a timpului de calibrare.

Bibliografie.

1. D. R. Heldman, Introduction to Food Engineering, Academic Press, Toronto, 1994
2. St. E. Manahan, Quantitative Chemical Analysis, Usa, 1986;
2. G. D. Christian, Analytical Chemistry, USA, 1994;
3. H. Galster, PH Measurement, VCH, Wienheim, RFG, 1991.