

NOI ELECTROZI ION-HIDROGEN SELECTIVI

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

Rezumat

În lucrare sunt prezentate noi tipuri de electrozi indicatori ce pot fi folosiți pentru determinarea pH-ului. Există aplicații în care electrozii clasici de sticlă nu pot fi folosiți deoarece sunt atacați de mediu coroziv sau mediul conține proteine ce sunt absorbite de către sticlă și atunci ei pot fi înlocuiți cu electrozi cu membrană ionselectivă. Noile tipuri de electrozi ionhidrogen selectivi sunt folosiți cu succes în industria alimentară, iar sub formă de microelectrozi în medicină.

Abstract

The paper presents the new type of measurement electrodes for pH determination. There are a lot of applications which determine glass electrodes destructions such as absorption of proteins and corrosive mediums. That is why they are replaced with exchanger membrane electrodes, successfully used in food industry and medicine as microelectrode.

Introducere

pH-ul este una dintre cele mai importante mărimi determinate în procesele tehnologice din industria alimentară și de a cărei valoare depinde evoluția materiei prime și calitatea produsului finit. Transformările pe care le suferă carnea din momentul sacrificării și până la obținerea produsului finit, precipitarea caseinei, stabilirea acidității berii și a vinului, etc. impun determinarea cu precizie a pH-ului. Metoda utilizată este cea potențiomtrică ce

presupune utilizarea a doi electrozi, unul indicator pentru ionul de hidrogen și celălalt de referință (calomei, clorură de argint). Cel mai utilizat electrod indicator este electrodul de sticlă. Utilizarea acestui electrod este limitată datorită unor fenomene ce pot apărea, ca:

- procese de coroziune ale membranei de sticlă datorită soluției interne
- prezența ionului fluorură în soluția supusă testării

Electrodul de sticlă poate fi înlocuit în determinările potențiomtrice de către electrozi din oxizi metalici sau electrozi

redox care chiar dacă au fost utilizați înaintea electrodului de sticlă ei reprezintă o alternativă fiind în prezent reconsiderați, studiați și perfecționați. În prezent cercetările sunt orientate către electrozii de oxigen și cei ionofori, care constituie o alternativă pentru electrozii de sticlă.

Mecanismul schimbului ionic la electrozi.

Principala caracteristică a membranei electrozilor este permeabilitatea acesteia numai pentru cationi. Ionii de hidrogen migrează prin membrană în soluția interioară. Potențialul membranei este dat de diferența dintre cel al soluției exterioare și a celei interioare și se poate calcula cu relația lui Donnan sau folosind legea lui Nernst.

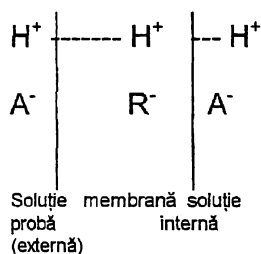


Fig.1. Mecanismul transferului de protoni prin sistemul trifazic

A⁻ - anionul din soluție
R⁻ - sarcina negativă fixată pe schimbătorul de ioni

Membrana de sticlă ce prezintă dezavantajele menționate poate fi înlocuită cu membrane schimbătoare de ioni. Materowa și Algowa au preparat pentru prima dată o membrană schimbătoare de ioni din polistiren în soluție de toluen, pe care au folosit-o pentru determinarea titrului unei soluții de acid fluorhidric. Mai târziu, Eriksson și Johansson au utilizat drept membrană, o membrană Permaplex, un cationit puternic, iar ca soluție internă acid azotic, cu concentrația $c=1\text{mol/l}$ și HCl,

$c=0,1\text{ mol/l}$. Selectivitatea acestui schimbător este însă limitată.

Electrozii cu membrană schimbătoare de ioni înlocuiesc electrozii de sticlă în cazul analizei acizilor puternici și în special a acidului fluorhidric de asemenea, se utilizează în măsurarea pH-ului soluțiilor folosite în băile de decapare. Mecanismul de conducție a membranei schimbătoare de ioni este analog celui al conducției prin migrarea protonilor în apă. Membrane selective se pot obține prin polimerizarea anodică a unor substanțe în interiorul electrozilor metalici în urma unui proces de oxidare. Exemple de astfel de polimeri sunt :1-2 diamino benzenul și amino-PVC care pot fi folosiți pentru determinări la pH între 4 și 10. Ionoforii, compuși activi ai membranelor polimerice lichide, sunt substanțe liofile și formează legături complexe cu o serie de ioni pe care îi transportă prin faza lichidă. Aceste legături sunt reversibile astfel încât este posibil un transport de protoni din faza apoasă, prin faza lipidică, într-o altă fază apoasă.

Probă soluție	Membrană ionoforă	Soluție tampon intern
H ⁺ ----- ---	-----(HI) ⁺	-----H ⁺
A ⁻ ----- --	-----(A) ⁻	-----A ⁻

- (HI)⁺ este o legătură ionoforică de hidrogen
- (A)⁻ anionul membranei

Neutralitatea electrică a membranei este menținută prin prezența anionilor lipofilici. Pentru a asigura conductivitate membranei se încorporează în aceasta o sare ce include tetrafenil borat de sodiu sau tetra 4- clorofenil boratul de potasiu. Un astfel de electrod este prezentat în figura 2.

Electrodul este de fapt un microelectrod cu un diametru total de 1 mm.

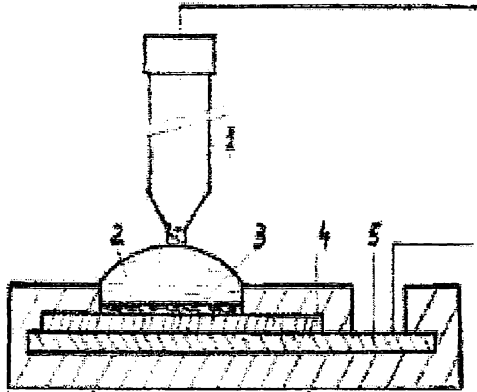


Fig. 2. Electrode ionofor (Siddiqui și Wuhmann)

- 1 - electrode de referință
- 2 - proba de soluție
- 3 - strat ion-selectiv
- 4 - sistem redox
- 5 - strat metalic

Un astfel de electrode datorită dimensiunii sale poate fi folosit pentru probe de mărimea unei picături. Cele mai importante aplicații ale acestui tip de electrode sunt cele cu scop medical precum și cele din industria alimentară unde electrozii de sticlă sunt mai puțin folosiți întrucât au tendința de a absorbi proteine. Acești electrozi au, de asemenea, o rezistență redusă, un microelectrod cu dimensiune de 0,8-1,0 μm având o rezistență de 100 $\text{G}\Omega$ care este corespunzătoare pentru măsurarea pH-ului în celule individuale. Membrana electrozului prezentat conține 10% tri-o-dodecilamină și 0,7% tetrafenilborat de sodiu dizolvate în *o*-nitrofenil octil eter. Acest fluid umple la maximum lungimea de 0,5 mm din vîrf, restul electrozului conținând un sistem tampon corespunzător și un electrode intern de referință convențional, figura 3.

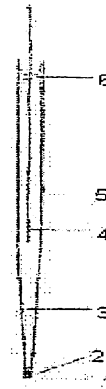


Fig. 3. Ultramicro electrode sub formă de vegea pentru măsurări intracelulare

- 1.- vârful electrozului < 1 μm în diametru
- 2 - soluție ionoforică
- 3 - soluție tampon internă
- 4 - electrode intern
- 5 - tub capilar hidrofob
- 6 - chit siliconic

Cele mai importante caracteristici ale acestor electrozi sunt caracteristica de lipofilicitate și durata de viață a electrozilor. Caracteristica de lipofilicitate se definește ca logaritmul coeficientului de distribuție între *n*-octanol și apă.

A doua caracteristică, viața electrozului, depinde în totalitate de caracteristica de lipofilicitate. Polimerii au caracteristica de lipofilicitate 22 sau 23. Membrana polimerică devine mai dură în timp, iar mobilitatea ionoforilor se reduce. Din aceste motive, viața acestor electrozi este de numai câteva luni. Există cercetări cu privire la mărirea duratei de viață a electrozilor prin imersarea lor în soluții corespunzătoare substanțelor ce constituie membranele de transfer. Electrozii ionoforici nu sunt totuși competitivi cu electrozii de sticlă, în ceea ce privește domeniul de lucru, selectivitatea, robustețea și durata de viață a electrozului.

Bibliografie

1. H. Gaster, pH Measurement, Editura Thomas Muntzer Germania, 1990
2. S.Gutt, Chimie fizică, Editura Universității Șteaf cel Mare Suceava, 1997
- 3.G.D. Christian, Analytical Chemistry, USA, 1994
4. L. Antropov, Électrochimie Théorique, Editura MIR, Moscova, 1979
5. R.Singh, D. Heldman, Introduction to Food Engineering, Londra , 1993