

Invenția se referă la metoda potențiometrică de determinare a conținutului de cupru utilizând ca indicator un electrod Cu^{2+} -selectiv. Electrocul propus poate fi aplicat pentru determinarea cantitativă a cuprului în diferite probe reale (minereuri, preparate farmaceutice, produse fitosanitare).

Cuprul are o importanță vitală atât în industrie cât și în sisteme biologice. La diferite etape, în diverse domenii, este determinată cantitatea / monitorizat conținutul de cupru în probe reale. În acest scop sunt utilizate metodele de analiză: volumetrică, spectrofotometrică, voltamperometrică, potențiometrică. Metoda potențiometrică bazată pe utilizarea electrodului Cu^{2+} -selectiv oferă mai multe avantaje:

- durata mică de realizare a experimentului;
- echipament nesofisticat;
- reactivi accesibili și relativ ieftini.

În literatura de specialitate sunt descriși mai mulți electrozi Cu^{2+} -selectivi ce au ca ionofori săruri insolubile de cupru(II), porfirine, poliesteri macrociclici, baze Schiff, derivați ai benzimidazolului ș.a.

În sursa [1] este prezentat un electrod Cu^{2+} -selectiv cu matrice polimerică, ce are ca ionofor un ligand din clasa azinelor. Senzorul este caracterizat de următorii parametri funcționali: panta $30,0 \pm 0,2$ mV/decadă, limita de detecție $4,0 \cdot 10^{-6}$ M, domeniul optim de pH de funcționare 4,0 – 5,0 și 6,0 – 10,0, timpul de răspuns ≤ 20 s și durata de exploatare 3 luni. Este de menționat faptul că panta electrodului este $30,0 \pm 0,2$ mV/decadă doar în primele 10 zile de funcționare, apoi scade până la $26,8 \pm 0,2$ mV/decadă.

Dezavantajul acestui electrod este durata mică de exploatare, după trei luni nu mai poate fi utilizat în măsurări potențiometrice.

Un alt electrod selectiv la prezența ionilor de cupru(II) are ca ionofor un derivat al tiosemicarbazidei [2]. Electrocul înregistrează un răspuns potențiometric stabil în soluții de Cu^{2+} , cu o pantă de $28,6 \pm 0,4$ mV/decadă, în domeniul de concentrații $1,0 \cdot 10^{-5}$ - $1,0 \cdot 10^{-1}$ M. Timpul de răspuns al senzorului este 25 s, iar durata de exploatare 10 săptămâni. După 10 săptămâni panta descrește până la 14,3 mV/decadă, iar limita de detecție crește până la $4,3 \cdot 10^{-4}$ M.

Dezavantajul acestui senzor, ca și în cazul precedent, este durata mică de exploatare.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în asamblarea unui nou electrod Cu^{2+} -selectiv ce are ca ionofor un ligand de tip Salen N_2O_2 și este caracterizat de parametri analitici acceptabili pentru analize potențiometrice și are o durată de exploatare de 6 luni.

Esența invenției constă în faptul că se propune un nou electrod Cu^{2+} -selectiv caracterizându-se prin parametrii funcționali: panta 28 ± 2 mV/decadă, limita de detecție de ordinul 10^{-5} mol/L, timpul de răspuns 10 – 15 s, durata de exploatare 6 luni.

Rezultatul tehnic al prezentei invenții constă în asigurarea unei durate de exploatare mai mari a electrodului Cu^{2+} -selectiv cu membrană PVC (clorură de polivinil) în cazul utilizării în calitate de ionofor a ligandului de tip Salen N_2O_2 , senzorul caracterizându-se prin următoarea compoziție a membranei polimerice:

Polimer

Clorură de polivinil 33 %

Plastifiant

Eter 2-nitrofeniloctilic 66 %

Ionofor

(1,5-bissaliciliden-S-metilzotiocarbohidrazida) 1 %

În literatura de specialitate nu se găsește informație cu privire la utilizarea compușilor din această clasă ca materiale electroactive a electrozilor Cu^{2+} -selectivi. Un derivat din această serie a fost folosit în acest scop doar pentru senzorii Co^{2+} -selectivi [3].

Exemple de realizare a invenției

Asamblarea electrodului sensibil la prezența ionilor de cupru

Membrana senzorului se confecționează în varianta „tip film” pe bază de PVC [4]. Modul general de preparare a membranelor este: o probă de PVC cu masa 0,30 g se dizolvă prin agitare în circa 3 - 5 mL tetrahidrofuran. După dizolvarea totală a polimerului se adaugă 0,60 g de plastifiant (eterul 2-nitrofeniloctilic), se omogenizează, se adaugă 0,02 – 0,01 g de ionofor (1,5-bissaliciliden-S-metilzotiocarbohidrazida). Sistemul obținut se toarnă într-o capsulă Pettri și se lasă pentru 24 ore, timp suficient pentru evaporarea tetrahidrofuranului. La expirarea acestui termen se formează un film subțire, transparent, din care se taie discuri cu diametrul de 12 mm care se încheie cu o soluție de PVC în tetrahidrofuran (cc. 5%) la capătul tubului de PVC pregătit anterior. Electrocul asamblat se preconșionează 24 de ore în soluție de sulfat de cupru 0,1 M, în interiorul electrodului se toarnă 2,0 mL soluție sulfat de cupru 0,1 M și 0,2 mL soluție clorură de potasiu 0,005 M.

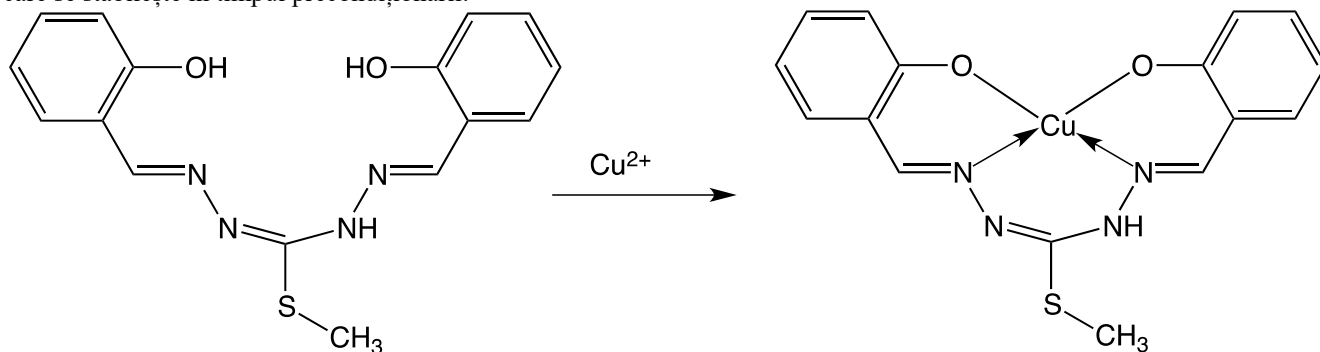
Parametrii funcționali ai electrodului

Datele experimentale au fost colectate folosind ionomerul I-135M1 și pH-metru-milivoltmetrul 3310 JENWAY cu pilele galvanice de tipul:

$\text{Ag, AgCl} | \text{NaCl}(\text{sat}) | \text{soluția analizată} | \text{membrana} | \text{Cu}^{2+} (0,1\text{M}), \text{KCl} (0,005\text{M}), \text{AgCl} / \text{Ag}$.

Electrocul a fost calibrat în soluții de sulfat de cupru cu concentrația 10^{-1} – 10^{-6} mol/L, înregistrându-se respectarea funcției Nernst pentru 10^{-2} – 10^{-5} mol/L cu panta -30,63 mV/decadă (Anexă).

Răspunsul electrodului în raport cu concentrația ionilor de cupru(II) se poate de explicat prin următorul echilibru, care se stabilește în timpul precondiționării:



Din tabelul de mai jos se poate vedea cum variază în timp doi parametri funcționali ai electrodului confecționat, panta graficului de calibrare și limita de detecție. Timp de șase luni panta se micșorează de la $-30,74$ până la $-25,90$ mV/decadă de activitate a ionilor de cupru(II), iar limita de detecție crește de la $1,0 \cdot 10^{-5}$ până la $6,3 \cdot 10^{-5}$ mol/L. După jumătate de an panta scade brusc sub -20 mV/decadă și electrodul nu mai poate fi utilizat în analize potențimetrice. Astfel a fost stabilită durata de exploatare a electrodului – 6 luni.

Coefficienții de selectivitate au fost determinați prin metoda soluțiilor separate [5]. Din Tabelul 2 se observă că aceștia au valori mai mici decât 1, deci electrodul este mai selectiv față de cationii Cu^{2+} în raport cu cationii studiați. Efectul generat al cationilor scade de la Pb^{2+} la Ni^{2+} .

Domeniul optim de pH de funcționare poate fi determinat dacă se ține cont de mai mulți factori: a) concentrația ionilor Cu^{2+} ; b) produsul de solubilitate a hidroxidului de cupru(II); c) pH-ul la care se dizolvă polimerul clorura de polivinil. Astfel, în cazul când concentrația ionilor Cu^{2+} este $0,1$ mol/L, din produsul de solubilitate rezultă că începutul precipitării acestor cationi sub formă de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ este la $\text{pH} = 4,67$. La valori mai mari decât $4,67$ în soluții sunt prezente speciile Cu^{2+} , CuOH^+ și $\text{Cu}(\text{OH})_2$ și nu putem utiliza acest electrod pentru estimarea concentrației totale a cuprului, deoarece el este selectiv doar la specia Cu^{2+} . Pentru a evita dizolvare membranei electrodului în mediul acid, nu se vor efectua măsurări cu acest senzor în așa sisteme.

Tabelul 1 Variația în timp a parametrilor funcționali ai electrodului confecționat

Timp, luni	Panta – S, mV/decadă	Limita de detecție, mol/L
0,5	-30,74	$1,0 \cdot 10^{-5}$
1,0	-30,42	$1,0 \cdot 10^{-5}$
1,5	-29,92	$2,0 \cdot 10^{-5}$
2,0	-29,62	$2,2 \cdot 10^{-5}$
2,5	-29,20	$2,3 \cdot 10^{-5}$
3,0	-28,97	$2,5 \cdot 10^{-5}$
3,5	-28,86	$2,8 \cdot 10^{-5}$
4,0	-27,66	$3,0 \cdot 10^{-5}$
4,5	-27,20	$3,4 \cdot 10^{-5}$
5,0	-26,75	$5,0 \cdot 10^{-5}$
5,5	-26,20	$5,0 \cdot 10^{-5}$
6,0	-25,90	$6,3 \cdot 10^{-5}$

Tabelul 2 Coeficienți de selectivitate ai electrodului confecționat

X^{n+}	Pb^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Cd^{2+}	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
$-\lg K(\text{Cu}^{2+}/\text{X}^{n+})$	0,86	1,44	1,61	2,37	2,72	3,13	3,37	3,40

Testarea senzorului confecționat pentru determinarea cuprului într-o probă standard

Pentru analiză a fost folosită soluția standard de cupru cu concentrația 1000 mg/L, SIGMA-ALDRICH. 10 mL din această probă au fost diluați până la 100 mL cu apă distilată. Conținutul de cupru a fost determinat prin metoda adaosului cunoscut. În 20 mL soluție obținută fost măsurată diferența de potențial electrodul de referință dintre Ag/AgCl , $\text{KCl}(\text{sat.})$ și electrodul Cu^{2+} - selectiv confecționat - E_x . Apoi la soluția analizată s-au adăugat 2 mL soluție standard (1000 mg/L) și după omogenizare a fost înregistrată diferența de potențial $E_{x+\text{st}}$. Procedura a fost repetată de trei ori. Folosind formula de calcul $\Delta E = E_x - E_{x+\text{st}}$ a fost calculată concentrația cuprului în soluția standard. Au fost obținute următoarele rezultate: 999 mg/L; 1001 mg/L; 1001 mg/L. Eroarea relativă a analizei alcătuiește $0,1$ %. Rezultatele obținute atestă posibilitatea utilizării senzorului, ce are ca ionofor - 1,5-bissaliciliden-S-metilzotiocarbohidrazida, pentru determinarea conținutului de cupru în probe reale.