

CZU: 543.257.1:546.76

ELECTROD FLUOR-SELECTIV

Mariana DÎRU, Ecaterina VÎLCU

Universitatea de stat din Moldova

A fost preparat un senzor anionic specific, bazat pe pivalatul trinuclear al cromului(III) ca material electroactiv încorporat în membrana PVC plastifiată. Senzorul prezintă răspuns Nernstian (55,78 mV/decadă) în intervalul de concentrație 10^{-1} - 10^{-4} mol/L cu limita de detecție $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L pentru anionul fluorură. Domeniul optim de pH de funcționare a electrodului asamblat este >5 . Senzorul dat are un timp de răspuns de 30-60 s și reproductibilitatea rezultatelor se menține timp de 3 luni. Coeficienții potențiometrici ai selectivității au fost determinați prin metoda soluțiilor separate. A fost realizată aplicarea acestor electrozi la analiza pastei de dinți ce conține fluorură și rezultatele experimentale au fost comparate cu datele de pe prospect.

Cuvinte-cheie: potențiometrie, electrod fluor-selectiv, pivalatul trinuclear al cromului(III).

FLUORIDE-SELECTIVE ELECTRODE

A specific anionic sensor has been prepared, based on trinuclearchromium(III) pivalate as sensing material incorporated into the plasticized PVC-membrane. The sensor exhibited Nernstian response (55,78 mV/decade) in the region between 10^{-1} - 10^{-4} mol/L with a detection limit of $2,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L for fluoride. The working pH of the electrode was in the 5-6 range. The sensor has a response time 30-60 s and can be used for least 3 month. The potentiometric selectivity coefficients were determined by separate solution method. Application of these electrodes to the analysis of toothpaste containing fluoride has been realized and experimental results have been compared with the data on the prospectus.

Keywords: potentiometry, fluoride-selective electrode, trinuclearchromium(III) pivalate.

Introducere

Fluorul apare în mod natural în toate tipurile de apă. De obicei, apele de suprafață și apele marine au concentrație scăzută de fluor, în timp ce apele subterane pot conține niveluri ridicate de fluor, deoarece sunt în contact cu mai multe minerale anorganice ce conțin acest element. Nivelul scăzut de fluor poate ajuta la prevenirea cariilor dentare, însă cresc șansele de osteoporoză și fracturi. Cu toate acestea, surplusul de fluor în organism conduce la apariția unei boli numite *fluoroză* – dinții bolnavilor se acoperă cu pietre, se distrug și se rod ușor până la gingii, care au colorația maro și/sau corodează dinții permanenți. De exemplu, copiii sub 9 ani nu ar trebui să bea apă care are mai mult de 2 mg/L de fluorură de sodiu pentru a nu depăși doza zilnică admisibilă [1]. În acest context, necesitatea monitorizării / determinării conținutului de fluor în diferite probe este vitală. Metodele actuale de analiză a fluorului sunt: cromatografie ionică [2]; potențiometrie directă cu utilizarea electrodului F⁻ selectiv [3]; spectrofotometrie [4]. Una dintre cele mai avantajoase metode de analiză a fluorului este potențiomtria directă. Aceasta se bazează pe măsurarea cât mai exactă a potențialului de electrod. Funcționarea normală și eficiență a electrozilor ion-selectivi (EIS) este condiționată de anumiți factori, ca: temperatura, natura materialului electroactiv, prezența ionilor interferenți, a agenților tensioactivi neionizați [5]. Astfel, chimia analitică modernă studiază în mod intens asemenea senzori, cunoscând că de buna lor funcționare depinde autenticitatea informațiilor pe care o transmit despre sistemul analitic [6]. În această lucrare ne-am propus să studiem posibilitatea utilizării pivalatului trinuclear al cromului(III) în calitate de material electroactiv pentru electrod F⁻ selectiv cu membrană polimerică.

I. Partea experimentală

I.1. Reactivi și metode de cercetare

Reactivii organici și anorganici de calitate superioară (97,00-99,99%) au fost procurați de la companiile „Sigma-Aldrich”, „Acros Organics” sau „Alfa Aesar”, fiind folosiți în sinteză fără o purificare prealabilă.

Spectroscopia IR. Spectrele IR au fost înregistrate în Laboratorul „Materiale avansate în biofarmaceutică și tehnică” al USM, în domeniul $550 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$.

I.2. Metode de sinteză

Sinteza fluorurii de (μ_3 -oxo)-hexa(pivalato)triaquatricrom(III)

O probă de pivalat inițial (anionul pivalat în sfera externă), cu masa de 0,2000 g, a fost dizolvată în 5-8 mL de acetonă, la ea fiind adăugate 0,0135 g de florură de sodiu (NaF). Soluția formată a fost agitată circa 30 de minute la agitatorul magnetic. Produsul de culoare verde a fost separat prin filtrare, spălat cu soluție apoasă alcoolică și recristalizat din acetonă. Randamentul constituie 80%. Pivalatul obținut este solubil în tetrahidrofuran, nitrobenzen, acetonă, alcool; parțial solubil în eter și insolubil în apă.

I.3. Prepararea membranei polimerice și asamblarea electrodului [6]

O probă de clorură de polivinil (PVC) cu masa de 0,300 g se dizolvă prin agitare în tetrahidrofuran și spre sfârșit se adaugă 0,300 g plastifiant (NE)- eterul 2-nitrofenilolitic. După omogenizarea amestecului se adaugă 0,900 g de nitrobenzen, care conține 0,020 g de material electroactiv ($\text{Cr}_3\text{O}(\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3\text{F}$) plus 4,4'-bipiridil-0,007g, și se agită bine. Sistemul obținut se toarnă într-o capsulă Petri cu diametrul de 50 mm și se lasă pentru 24 de ore, timp suficient pentru evaporarea tetrahidrofuranului. Raportul de masă a componentelor polimer : plastifiant : nitrobenzen a fost păstrat pentru toate membranele 1:1:3. Partea de masă a ionoforului în membrană nu a depășit 2%. La expirarea acestui timp se formează un film subțire cu grosimea de ~0,5 mm, din care se taie discuri cu diametrul 12 mm, care se încheie cu o soluție de polimer în tetrahidrofuran la capătul tubului polimeric pregătit anterior (tub din PVC). Sensorii confecționați au fost condiționați în soluție de fluorură de sodiu cu concentrația de 0,1 mol/L timp de 24 de ore. Cavitatea tubului suport al fiecărui senzor se umple cu o soluție internă care conține 2,0 mL de NaF ($C = 10^{-1}$; 10^{-2} sau 10^{-3} mol/L) și 0,2 mL de KCl ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

I.4. Aparatură și accesorii

Măsurarea tensiunii electromotoare (TEM) pentru soluțiile de F^- cu diferite concentrații s-a efectuat cu ajutorul unui pH-metru-milivoltmetru 3310 JENWAY. Ca electrod de referință a fost utilizat electrodul de Ag/AgCl, iar cel indicator – confecționat în acest studiu. Reprezentarea schematică a celulei electrochimice pentru sistemul dat este:

Ag, AgCl/ KCl_{sat} / soluția analizată/ membrana PVC/ $\text{F}^-(0,100 \text{ mol/L})$, KCl(0,005 mol/L)/ AgCl, Ag

II. Rezultate și discuții

Carboxilații trinucleari ai cromului(III) au fost studiați anterior, de către colaboratorii Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică, Departamentul Chimie, în calitate de ionofori pentru electrozi senzitivi la prezența anionilor: perchlorat, nitrat, salicilat, laurilsulfat, perenat, tetrafenilborat, tiocianat [7]. Astfel, a fost demonstrată posibilitatea utilizării acestor combinații coordinative în calitate de material electroactiv pentru electrozi anion-selectivi. Pentru a îndeplini scopul acestei lucrări, în primul rând a fost sintetizat pivalatul trinuclear al cromului(III) cu anionul fluorură în sfera externă. Acest compus a fost studiat prin metoda IR. Din spectru se pot evidenția benzile caracteristice pentru grupele metil $\lambda = 2900 \text{ cm}^{-1}$, carbonil $\lambda = 1605 \text{ cm}^{-1}$.

Electrodul cu membrana PVC plastifiată cu 2-nitrofeniloliteer (NE) și ionofor pivalatul trinuclear al Cr(III) prezintă un răspuns nernstian ($55,778 \text{ mV/pC}$) în intervalul de concentrații $1 \cdot 10^{-1}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ M. Curba este caracteristică electrozilor anion-selectivi, acceptabilă pentru măsuri potențiometrice cu electrozi ion-selectivi la specia cu sarcina -1 și indică limita de detecție $2,0 \cdot 10^{-5}$ M.

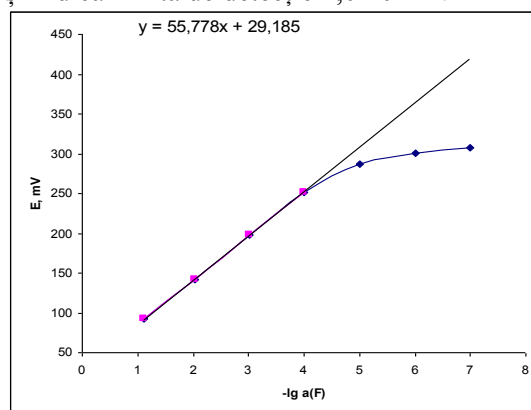


Fig.1. Curba de calibrare a electrodului F^- - selectiv.

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.

Un alt parametru caracteristic al EIS este domeniul optim de pH de funcționare, care reprezintă influența concentrațiilor ionilor de hidrogen din soluții asupra răspunsului senzorului într-un anumit domeniu de pH. Deoarece F⁻ provine de la un acid slab, pentru determinarea domeniului optim de pH de funcționare a electrozului asamblat este necesară diagrama de distribuție a speciilor acestui acid în funcție de pH. Pentru acidul HF cu $K_a=6,3 \cdot 10^{-4}$ ($pK_a=3,2$) se poate trasa următoarea diagramă (Fig.2):

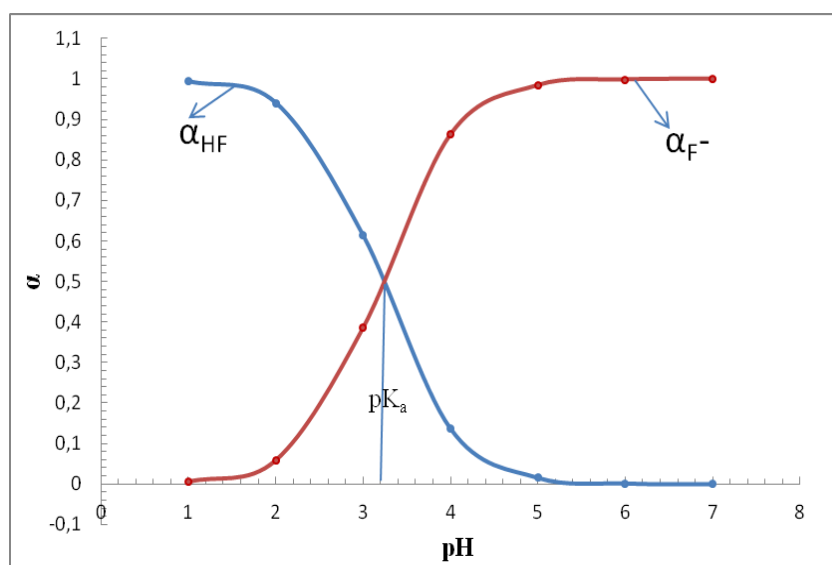


Fig.2. Diagrama de distribuție a speciilor acidului fluorhidric în funcție de pH.

Se observă că la pH mic (sub valoarea 2) specia predominantă în soluție este forma neionizată (HA, adică HF). Pe de altă parte, la valori ale pH-ului peste 5 forma dominantă este cea ionizată (A⁻, adică F⁻). Până la pH = 5 în soluție sunt prezente ambele forme – HF și F⁻. Deoarece electrozului este sensibil doar la specia F⁻, este necesar ca soluțiile analizate să fie caracterizate de pH ≥ 5, ca să excludem prezența formei moleculare.

Selectivitatea EIS este de asemenea un parametru caracteristic al senzorului; el definește capacitatea unui electrod ion-selectiv pentru a distinge ionul primar de alți ioni în aceeași soluție. Astfel, coeficientul de selectivitate exprimă abilitatea electrodului de a răspunde preferențial la ionul primar A, față de interferenții B [8]. Conform ecuației Nernst-Nikolski-Eisenmann, dacă termenul $K_{A,B}^{pot}$ are valoare subunitară, electrozului este selectiv pentru A, iar dacă este supraunitară, electrozului este selectiv față de B.

Ecuația Nikolsky-Eisenman

$$E = constant + \frac{2,303RT}{z_A F} \lg \left[a_A + K_{A,B}^{pot} a_B^{\frac{z_A}{z_B}} + K_{A,C}^{pot} a_C^{\frac{z_A}{z_C}} + \dots \right]$$

E – potențialul unei celule (V) atunci când singurele variabile sunt activități în soluția de testare;

R – constanta gazului egală cu $8,314510 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;

T – temperatura absolută (în K);

F – constanta Faraday egală cu $9,6485309 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$;

a_A – activitatea ionului, A;

a_B și a_C – activitățile ionilor interferenți, respectiv B și C;

$K_{A,B}^{pot}$ – coeficientul de selectivitate potențiomtric pentru ionul B (interferent) în raport cu ionul principal A (în cazul nostru F⁻);

z_A – numărul de sarcină: un număr întreg cu semnul și mărimea corespunzătoare sarcinii ionului principal, A;

z_B și z_C – numerele de sarcină corespunzătoare sarcinii ionilor de interferență, respectiv B și C.

În această lucrare constantele de selectivitate (Tab.1) au fost calculate prin metoda soluțiilor separate, măsurându-se potențialul în soluție de F^- 0,1 mol/L și ion genant 0,1 mol/L.

Tabelul 1

Selectivitatea potențimetrică $-\lg K(F/X)$ a electrodului confecționat

Ionul genant	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Br^-	NO_3^-	BF_4^-	I^-	ClO_4^-	SCN^-
$-\lg K$	3,99	3,04	2,79	2,38	2,28	2,07	1,67	1,27

Din rezultatele prezentate pot fi formulate următoarele concluzii: cu cât $-\lg K$ este mai mic, cu atât interferența este mai mare, de unde rezultă că efecte genante prezintă ionii de SCN^- , ClO_4^- , I^- , BF_4^- , însă mai tolerantă este prezența ionilor de NO_3^- , Br^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . SCN^- prezintă interferențe când concentrația lui este de $\approx 18,6$ ori mai mare decât cea a F^- , iar HCO_3^- când $10^{3,99} = 9772$ ori mai mare.

Astfel, parametrii caracteristici ai senzorului confirmă faptul că pivalatul trinuclear al cromului(III) poate fi utilizat în calitate de ionofor pentru electrod F^- -selectiv, cu membrană PVC.

Senzorul fluor-selectiv confecționat a fost testat ca electrod indicator pentru determinarea conținutului de fluor, prin titrare potențimetrică, într-o probă model – NaF și una reală – pastă de dinți ce conține fluor – „Sensodyne” (proba reală). În calitate de titrant a fost folosită soluția standard de clorură de bariu.

Tabelul 2

Rezultatele determinării conținutului de fluor

	Proba model	Proba reală
m(F) t	4158 ppm	1450 ppm
m(F) ex	3988 ppm	1386 ppm
ε	4,09 %	4,41 %

Eroarea analizelor potențimetrică este mai mică de 5%.

Concluzii

A fost asamblat un nou electrod fluor-selectiv, cu membrană polimerică, ce are ca ionofor pivalatul trinuclear al cromului(III). Senzorul este caracterizat de parametri analitici acceptabili pentru măsurări potențimetrică.

Referințe:

1. GULEA, A. ș.a. *Elementele chimice în viața omului*. Chișinău, ARC, 2007, 96 p.
2. BARGHOUSHI, Z., AMEREIH, S. Spectrophotometric Determination of Fluoride in Groundwater Using Resorcin Blue Complexes. In: *American Journal of Analytical Chemistry*, 2012, no.3, p.651-655.
3. RAJKOVIĆ, M.B., and NOVAKOVIĆ I.D. Determination of fluoride in drinking water and tea infusions using fluoride ion selective electrode. In: *Journal of Agricultural Sciences*, 2007, vol.52, no.2, p.155-168.
4. SARATHCHANDRAPRAKASH, N.K., BALAJI, J., MANRAL, K. A simple Gas Chromatography Method Developed for Fluoride Content Quantification in Oral Hygiene Formulations by Using Capillary Column. In: *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 2014, vol.3, Issue 12, p.18269-18273.
5. REVENCO, M., MARTIN, M. Noi materiale electroactive pentru membranele senzorilor potențimetrici. În: *Anale Științifice ale USM. Seria „Științe reale”*, 2006, p.90-97.
6. KEKEDY, L. *Senzori potențimetrici metalici și ion-selectivi*. București, 1973. 189 p.
7. DÎRU, M. *Senzori potențimetrici pe baza pivalaților trinucleari ai cromului(III)*: Autoreferat al tezei de doctor. Chișinău, 2012. 26 p.
8. BUCK, R., LIDNER, E. Recommendation for nomenclature of ion-selective electrodes. In: *Pure & Appl. Chem.*, 1994, vol.66, no.12, p.2527-2536.

Prezentat la 15.11.2017