

Disciplina de chimie anorganică și chimie fizică a I.M.F.  
(cond.: prof. T. Goina, doctor în chimie) din Tirgu-Mures

## UTILIZAREA ELECTROZILOR MEMBRANĂ ION-SELECTIVI PENTRU DETERMINAREA CONCENTRAȚIEI IONULUI BROMURĂ

dr. T. Goina, Șt. Hobai

Electrozii membrană ion-selectivi (EMIS) sînt azi larg utilizați în practica analizei chimice. Prezentarea istorică, clasificarea, aplicațiile, precum și o bibliografie exhaustivă ale acestora le găsim în lucrările bibliografice ale lui *Liteanu* (1) și *Koryta* (2). Principiul pe care se bazează funcționarea acestor electrozi poate fi rezumat astfel: punind o soluție apoasă (s) de ioni de o specie oarecare (i) în contact cu o fază neapoasă, nemetalică (m) ce conține aceeași specie de ioni (i), după un timp între cele două faze se va stabili un echilibru electrochimic corespunzător unei diferențe de potențial a cărei dependență de activitatea ionilor (i) din soluția (s) este descrisă de legea lui Nernst. Această diferență de potențial nu poate fi măsurată direct. Pot fi măsurate variațiile acesteia, provocate de variațiile activității ionilor (i), utilizînd o pilă de concentrație. Redăm mai jos una din reprezentările schematice ale acestei pile.

Electrod de referință	Soluția apoasă (s)	Faza (m)	Soluția internă (s <sub>0</sub> )	Electrod intern
-----------------------	--------------------	----------	-----------------------------------	-----------------

Dependența forței electromotoare (f.e.m.) a pilei de activitatea ionilor (i) din soluția (s) este descrisă într-o primă aproximație tot de o relație de tip Nernst.

Faza (m), adică membrana, împreună cu soluția internă (s<sub>0</sub>) și cu electrodul intern constituie un EMIS.

Membrana a constituit totdeauna principala preocupare în scopul perfecționării EMIS, ea fiind de altfel componenta care determină mărimile caracteristice ale acestora: sensibilitate, selectivitate, viteză de răspuns etc. Pentru determinarea concentrației ionilor Br<sup>-</sup>, ca și în cazul altor ioni, s-au preparat membrane de diferite compoziții. Astfel, *Pungor* (3) a preparat membrane din AgBr înglobate în cauciuc siliconic, *Mascini* (4) a înglobat AgBr în polimer termoplastic, Institutul de cercetare a monocristalelor din Turnov (Cehoslovacia) elaborează electrozi cu membrane din monocristale de AgBr (Crytur). Azi, sînt comercializați EMIS pe bază de AgBr de către diferite firme specializate: „Beckman“, „Philips“, „Radiometer“ etc.

Electrodul intern și cel de referință pot fi de calomel sau electrozi de

speța a doua, reversibili în raport cu ionul (i), în cazul de față electrozi de Ag/AgBr.

Soluția (s), care în analiza potențimetrică va fi soluția de cercetat, poate conține în afara ionilor (i) și alți ioni cu același semn al încărcării electrice. Pentru determinarea corectă a activității ionilor (i), este necesară în acest caz cunoașterea constantelor de selectivitate, mărimi care arată în ce măsură potențialul de membrană este influențat de prezența ionilor străini. Valorile acestor constante precum și studiul influenței altor factori asupra potențialului de membrană, cum ar fi: pH-ul, temperatura etc. pot fi găsite în majoritatea lucrărilor, care cercetează proprietățile analitice ale acestor electrozi.

Determinările potențimetrice directe sînt ușurate prin utilizarea curbei de calibrare a electrodului. Aceasta se obține prin reprezentarea grafică a f.e.m. a pilei în raport cu logaritmul cu semn schimbat al activității sau concentrației ionilor (i) în soluții pure. În domeniul de concentrație limitate aceasta este o dreaptă.

Rechnitz (5) a elaborat programe pentru automatizarea calculului concentrației necunoscute prin metoda adărilor standard, utilizînd electrozi a căror curbă de calibrare nu era cunoscută în prealabil.

În scopul obținerii unei precizii mai mari în analiza potențimetrică, se utilizează și metoda indirectă, a titrării potențimetrice. *Liteanu* titrează soluții de bromură utilizînd EMIS cu membrane din hirtie pergament impregnată cu BaSO<sub>4</sub> (6) și din PVC-tricrezilfosfat (7).

În lucrarea de față am abordat studiul a două tipuri de EMIS.

1. Primul l-am obținut prin înglobarea precipitatului de AgBr în polimetacrilat de metil după o tehnică elaborată de *Mascini* (4).

*Procedeu experimental.* Pulberea de AgBr, care a trecut prin sita cu 500 ochiuri/cm<sup>2</sup>, am amestecat-o cu pulbere de ester metacrilic „Superacril” în proporție de circa 60%. Amestecul l-am termopresat la 120°—170°C și circa 300 atm. într-o matriță. După răcire, membranele obținute sub forma unor discuri cu diametrul de 10 mm și grosimea de 1 mm, le-am lipit la tuburi de sticlă cu adezivul „Epokit”. În tuburi, drept soluție internă (s<sub>0</sub>), am folosit KBr 0,001 n. Electrozii intern și de referință au fost de Ag/AgBr. Am preparat soluții de KBr cu concentrații în intervalul 10<sup>-2</sup>—10<sup>-6</sup>n.

Măsurînd f.e.m. cu pH-metrul electronic MV11, am reprezentat grafic valorile acesteia în funcție de pBr<sup>-</sup> pentru a obține curbele de calibrare corespunzătoare a 10 electrozi. Am constatat o bună liniaritate în domeniul de concentrație 2 · 10<sup>-2</sup>—5 · 10<sup>-5</sup>n (fig. nr. 1).

Folosind metoda celor mai mici pătrate (8) am calculat dreptele teoretice din domeniul de bună liniaritate al curbelor de calibrare. Pantele acestor drepte au avut valori cuprinse între 40 și 50 mV/unitatea de pBr<sup>-</sup>. Abaterile valorilor experimentale ale f.e.m. de la dreptele teoretice nu au

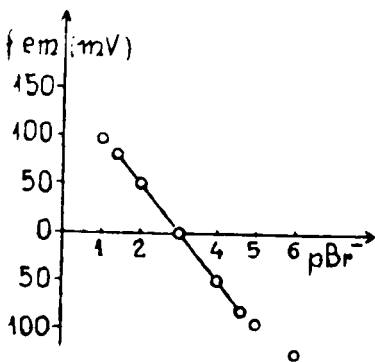


Fig nr 1

depășit 1 mV. Astfel, în determinarea concentrației unei soluții de KBr prin metoda directă pe o dreaptă teoretică cu panta de 45 mV/unitatea de pBr<sup>-</sup>, eroarea relativă procentuală maximă a fost de 5,2%.

Timpul necesar atingerii echilibrului a fost de circa un minut pentru soluțiile mai concentrate, pentru cele mai diluate fiind mai lung. 90% din valoarea f.e.m. staționare a fost atinsă în cîteva secunde.

Pentru măsurători potențiometrice directe a fost necesară cunoașterea curbelor de calibrare înaintea fiecărei serii de măsurători. La intervale mai mari de lucru (1—2 zile) a fost necesară recondiționarea electrodului de referință prin curățirea lui într-o soluție de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 % și re-bromurare. Electrocul intern a putut fi recondiționat în același mod chiar și la intervale mai mari de două zile. Este bine ca măsurătorile să se execute în condiții de temperatură și intensitate luminoasă constante.

Cu același fel de electrod am procedat la o titrare potențiometrică de precipitare a 25 ml soluție KBr 0,01 n cu o soluție de AgNO<sub>3</sub> 0,01 n, obținind în apropierea punctului de echivalență un salt în f.e.m. a pilei de circa 350 mV (fig. nr. 2).

2. Al doilea tip de EMIS a fost obținut prin impregnarea unui suport ceramic (frită G4) cu precipitat de AgBr. Electrozii intern și de referință au fost de Ag/AgBr. După testarea a 5 EMIS de acest tip am constatat că liniaritatea curbei de calibrare și vitezele de răspuns au fost comparabile cu cele obținute la electrodul pe bază de material plastic. Pantele dreptelor teoretice corespunzătoare curbelor de calibrare au avut valori în intervalul 52—58 mV/unitatea de pBr<sup>-</sup>.

Folosind drept electrod de referință un fir de platină, am utilizat acest EMIS pentru trasarea curbei de calibrare, folosind o serie de soluții de KBr conținind 3—4% gelatină fotografică. În domeniul de concentrație 5.10<sup>-1</sup>n—5.10<sup>-3</sup>n KBr am constatat o bună liniaritate, panta dreptei teoretice fiind de 52 mV/unitatea de pBr<sup>-</sup>.

Sosit la redacție: 17 septembrie 1973.

#### Bibliografie

1. Liteanu C., Popescu I. C.: Stud. și cercet. de chimie (1972), 20, 1, 73;
2. Koryta J.: Anal. Chim. Acta (1972), 61, 329;
3. Pungor E.: Analyt. Chem., (1967), 39, 28A;
4. Mascini M., Liberti A.: Anal. Chim. Acta (1969), 47, 339;
5. Rechnitz G. A., Brand M. J. D.: Analyt. Chem. (1970), 42, 1172;
6. Liteanu C., Popescu I. C.: Revue Roum. de Chimie (1970), 15, 6, 973;
7. Liteanu C., Hopirtean E.: În Lucrările celei de a III-a Conferințe Naționale de Chimie Analitică. Vol. I. Brașov, 1971, 235;
8. Worthing A. G., Geffner J.: Prelucrarea datelor experimentale, Ed. Tehnică, București, 1959.

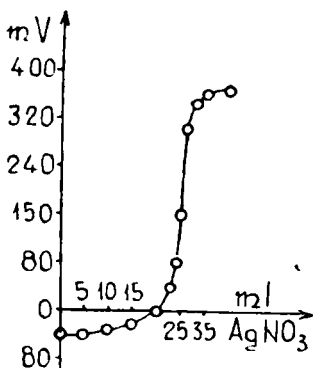


Fig. nr. 2