

NATALIA ZELICHOWICZ
DANUTA GRABOWSKA
ANDRZEJ WRĘCZYCKI

STAŁE JONOSELEKTYWNE ELEKTRODY

W niniejszej pracy zostaną podane zasady konstrukcji i technologii wykonania nowego typu jonoselektywnych elektrod ze stałymi membranami, nie zawierających roztworu wewnętrznego i wewnętrznej elektrody odniesienia [1, 2]. Matrycę membran tego typu elektrod stanowi spektralnie czysty grafit. Opracowane elektrody działają na tej samej zasadzie, co Selektrody¹ Růžički i współpracowników wprowadzone do produkcji przez Radiometer (Dania) [3–8], jednak istotnie różnią się od nich rozwiązaniem konstrukcyjnym.

Twórcy pierwszych jonoselektywnych elektrod ze stałymi membranami zaproponowali wiele wersji konstrukcyjnych, przewidzieli możliwość stosowania różnych substancji elektroaktywnych oraz różnych metod ich osadzania na grafitowym podłożu [3–7]. Cechami wspólnymi wszystkich tych rozwiązań było realizowanie bezpośredniego kontaktu elektrycznego stałego pręta (w dalszej części odpowiednio izolowanego) z przewodzącym podłożem uformowanym z porowatego, lecz w całej masie hydrofobowanego grafitu. Růžička i współpracownicy przewidzieli przydatność różnych ciekłych i stałych substancji hydrofobujących [3–7]; stosowali je do impregnacji matrycy uformowanych z grafitu lub z mieszaniny grafitu z substancjami elektroaktywnymi. W oparciu o te badania firma Radiometer uruchomiła produkcję Selektrod [8]; typy wytwarzanych Selektrod zestawiono w tablicy 1. Za najkorzystniejsze rozwiązanie uznano uniwersalną Selektrodę, której funkcja może być zmieniana przez użytkownika, gdyż substancja elektroaktywna stanowi w niej tylko cienką warstwę na kontaktującej się z badanym roztworem powierzchni elektrody. W celu uzyskania elektrody czulej na dany jon, elektroaktywną substancję (dostarczoną przez producenta elektrody) wciera się w powierzchnię pręta uformowanego z mieszaniny grafitu z Teflonem², nadmiar substancji elektroaktywnej usuwa

¹ Nazwa firmowa

² Nazwa firmowa

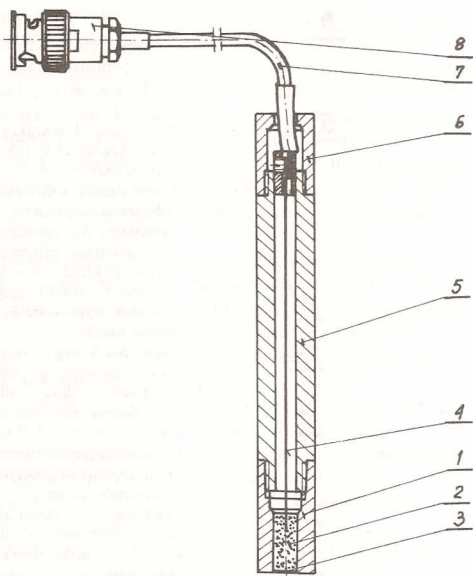
się, po czym powierzchnię elektrody ręcznie poleruje się [5]. W ten sposób użytkownik może regenerować elektrody zużyte lub – po ścięciu zewnętrznej warstwy – zmieniać funkcję elektrody wcierając inną substancję elektroaktywną. Niedogodnością przy stosowaniu uniwersalnych Selektrod jest konieczność zniszczenia membrany uprzednio badanej elektrody dla uzyskania elektrody o innej funkcji. Natomiast trudnością technologiczną przy wytwarzaniu elektrod jest ciśnieniowe formowanie matryc. Wprawdzie producent podkreśla, że mieszanka grafitu z Teflonem umożliwia uzyskiwanie w temperaturze pokojowej matryc o dowolnym kształcie, jednak konieczne jest ich ciśnieniowe formowanie. Jako ciśnienie odpowiednie do formowania matryc stałych elektrod uznano ciśnienie od 1 do 2 ton/cm² (98,1–196,2 MPa) [5]; w uprzednio zgłoszonym patencie mówi się jednak nawet o ciśnieniu 12 ton/cm² (1176,8 MPa) [7]. Zależnie od stopnia sprawowania zmienia się porowatość matrycy. Równomierność rozłożenia w niej przewodzącego grafitu i hydrofobującego Teflonu (stanowiącego aż 75% mieszanki) decyduje o oporności matrycy. Prawdopodobnie ten wysoki udział nie przewodzącego Teflonu w matrycach Selektrod oraz stosowanie stałego pręta jako elektrody wyprowadzającej przyczyniły się do tego, że pomimo przewidywania przez twórców możliwości stosowania różnych substancji elektroaktywnych [3–7] producent [7, 8] ograniczył liczbę używanych trudno rozpuszczalnych związków jedynie do powszechnie stosowanych i wykazujących odpowiednie przewodnictwo elektryczne halogenków srebra oraz siarczków i selenków niektórych metali.

Opracowane w Zakładzie Chemii Nieorganicznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie rozwiązanie konstrukcyjne umożliwia:

- rozszerzenie zakresu stosowanych substancji elektroaktywnych poprzez włączenie trudno rozpuszczalnych związków o mniejszym przewodnictwie elektrycznym,
- wyeliminowanie procesu ciśnieniowego formowania matryc u wytwórcy elektrod,
- zmianę funkcji elektrody bez zniszczenia membrany elektrody uprzednio badanej.

Udogodnienia te osiągnięto dzięki zastosowaniu wymiennych końcówek elektrod, używaniu jako matryc odcinków elektrod do spektrografu, fabrycznie uformowanych ze spektralnie czystego grafitu oraz dzięki wprowadzeniu jedynie zewnętrznego hydrofobowania membran elektrod. Pierwowzór stałomembranowych elektrod opracowanych w naszym Zakładzie przedstawia rys. 1, wersję zmodyfikowaną – rys. 2.

Elektrody nie zawierają roztworu wewnętrznego i wewnętrznej elektrody odniesienia. Sygnał elektryczny z membrany przekazywany jest do miernika przez srebrną elektrodę wyprowadzającą (4), bezpośrednio kontaktującą się z matrycą membrany (2), wykonaną ze spektralnie czystego grafitu.



Rys. 1. Rozwiązanie konstrukcyjne stałej jonoselektywnej elektrody (wersja pierwsza):

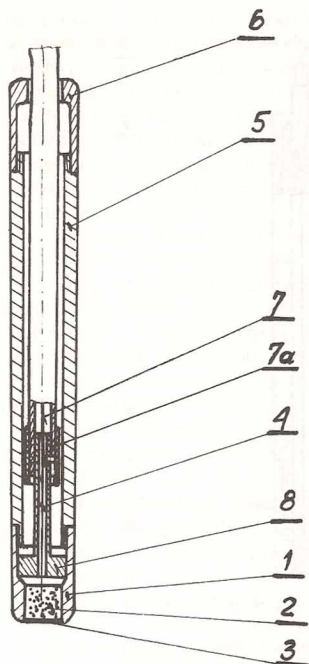
1 – wymienna końcówka elektrody, 2 – matryca membrany, 3 – membrana elektrody, 4 – elektroda wyprowadzająca, 5 – korpus elektrody, 6 – nakrętka, 7 – przewód wyprowadzający, 8 – gniazdo koncentryczne BNC.

Części 1, 5, 6 powinny być wykonane z nieelektryzującego się tworzywa, np. z politetrafluoroetyleny.

Fig. 1. Construction design of solid-state ion-selective electrode (first version):

1 – exchangeable electrode terminal, 2 – membrane's matrix, 3 – electrode's membrane, 4 – outlet electrode, 5 – the electrode body, 6 – nut, 7 – outlet wire, 8 – concentric socket BNC.

Parts 1, 5, 6 should be made of anelectric plastic for example polytetrafluoroethylene.



Rys. 2. Rozwiązanie konstrukcyjne stałej jono-selektywnej elektrody (wersja zmodyfikowana):

1 – wymienna końcówka elektrody (z politetrafluoroetyleny), 2 – matryca membrany, 3 – membrana elektrody, 4 – elektroda wyprowadzająca, 5 – korpus elektrody, 6 – nakrętka, 7 – przewód wyprowadzający, 7a – ekran przewodu wyprowadzającego, 8 – metalowy rdzeń.

Części 5 i 6 mogą być uformowane z dowolnego tworzywa sztucznego.

Fig. 2. Construction design of solid-state ion-selective electrode (modified version):

1 – exchangeable electrode terminal (from polytetrafluoroethylene), 2 – membrane's matrix, 3 – electrode's membrane, 4 – outlet electrode, 5 – the electrode body, 6 – nut, 7 – outlet wire, 7a – outlet wire's screen, 8 – metal core.

Parts 5 and 6 can be made of any plastic.

Matryca ta, w postaci cylindrycznego pręta o średnicy 5 mm, długości kilkunastu milimetrów, jest zamocowana w wymiennej końcówce elektrody (1) uformowanej z nie elektryzującego się tworzywa, np. z politetrafluoroetyleny; jej powierzchnia czołowa, pokryta warstwą elektroaktywnej substancji i zewnętrznie hydrofobowana, stanowi membranę elektrody (3).

W celu wykonania membrany na powierzchnię czołową grafitowej matrycy obrobionej papierem ściernym (korzystnie nr 220) nanosi się odpowiednią substancję elektroaktywną, np. siarczan barowy lub ołowiawy, gdy przygotowuje się elektrody siarczanowe; substancję tę wciera się w pory grafitu formując z niej przylegającą warstwą. Membranę tę zewnętrznie hydrofobuje się. W wyniku przeprowadzonych badań [9] stwierdzono, że najkorzystniejsze właściwości wykazuje parafina. Warstwą hydrofobująca powinna być ciągła lecz niezbyt gruba, by nie stanowiła zbyt wielkiego

oporu elektrycznego. W celu hydrofobowania membrany powierzchnię czołową elektrody, pokrytą substancją elektroaktywną, zanurza się w stopionej parafinie³, zaś nadmiar parafiny usuwa się z membrany dotykając ciepłej porcelanowej parownicy. Po zestaleniu parafiny powierzchnię membrany poleruje się na bibule filtracyjnej pokrywającej gładką płytę, np. szkło.

W ten sposób wykonane elektrody przygotowuje się do pomiarów poprzez wstępne kondycjonowanie w 10^{-1}M lub 10^{-2}M roztworze odpowiedniego elektrolitu, np. siarczanu potasowego, w celu uzyskania elektrod w funkcji siarczanowej. Czas wstępnego kondycjonowania zależy od grubości warstewki hydrofobującej. Przeważnie wynosi on od kilkunastu do kilkudziesięciu godzin; ulega wydłużeniu, gdy stosunkowo gruba powłoka parafinowa stanowi izolator w początkowym okresie istnienia elektrody. Proces ten uważa się za zakończony, gdy w toku na przemian wykonywanych pomiarów SEM w 10^{-1}M i 10^{-2}M roztworach elektrolitu stosowanego do kondycjonowania (np. siarczanu potasowego) uzyskuje się wartości odzwarzalne z dokładnością $\pm 1\text{ mV}$.

W ten sposób przygotowane elektrody mogą być przechowywane w stanie suchym, w atmosferze powietrza. Bezpośrednio przed zastosowaniem do oznaczeń przeważnie konieczne jest ich kondycjonowanie w 10^{-2}M roztworze odpowiedniej soli (np. K_2SO_4) w ciągu około 2 godzin.

W Zakładzie Chemii Nieorganicznej WSP w Częstochowie prowadzono badania nad elektrodami: barową [10], siarczanową [10–13], glinową [14], chromową [15], niklową [16–18] i rodankową [19–22]. Prace nad elektrodami ze stałymi membranami są kontynuowane.

Typ elektrody	Oznaczone jony
F3000	Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}
F3001	Ag^+
F3002	Cu^{2+}
F3003	Cd^{2+}
F3004	Pb^{2+}
F3005	Cl^-
F3006	Br^-
F3007	I^-
F3008	SCN^-
F3009	redoks
F3100	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^-
F3012	Selektroda uniwersalna

Tablica 1. Selektrody Růzički produkowane przez Radiometer [8]

Table 1. The Růzicka Selectrode produced by Radiometer [8]

³ Stosowano parafinę z płytek do mikroskopii (POCh/Gliwice) o temperaturze topnienia 62°C (335K).

BIBLIOGRAFIA

- [1] Zelichowicz N., Grabowska D., Wręczycki A., P 215677, Biuletyn Urzędu Patentowego PRL, 1981, 1, 50.
- [2] Zelichowicz N., Grabowska D., Wręczycki A., P 215715, Biuletyn Urzędu Patentowego PRL, 1981, 1, 50.
- [3] Růžička J., Lamm C.G., Anal. Chim. Acta, 53, 206 (1971).
- [4] Růžička J., Lamm C.G., Anal. Chim. Acta, 54, 1 (1971).
- [5] Růžička J., Lamm C.G., Tjell J.Chr., Anal. Chim. Acta, 62, 15(1972).
- [6] Pat. bryt. P 1262019.
- [7] Pat. bryt. P 1382873.
- [8] Selectrodes[®], Radiometer A/S, Copenhagen, Denmark.
- [9] Grabowska D., Zelichowicz N., Wręczycki A., Mater. Semin. Nauk. Wydz. Mat. – Przyr., Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, 1979, 3, 87.
- [10] Zelichowicz N., Grabowska D., Streszczenia komunikatów wygłoszonych na sympozjum: Elektrody jonoselektywne, Warszawa, 27–28 października 1975, Trojanowicz M. (red.), PAN Warszawa 1976, s. 7.
- [11] Grabowska D., Zelichowicz N., Mater. Semin. Nauk. Wydz. Mat. – Przyr., Wyższa Szkoła Pedagog. w Częstochowie, 1979, 2, 136.
- [12] Grabowska D., Zelichowicz N., Sympozjum: Jonoselektywne elektrody, PAN i UW, Warszawa 1981. Materiały sympozjum w druku.
- [13] Grabowska D., Studia nad jonoselektywnymi elektrodami do oznaczeń siarczanów. Praca doktorska. Uniwersytet Warszawski, Warszawa 1985.
- [14] Sankowska M., Zelichowicz N., Mater. Semin. Nauk. Wydz. Mat. – Przyr., Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, 1979, 2, 151.
- [15] Zelichowicz N., Pr. Nauk. – Wyższa Szkoła Pedagog. w Częstochowie, Ser. Mat. – Przyr., 1981, 4, 95.
- [16] Zelichowicz N., Mater. Jubil. Zjazdu PTCh 7/1/3 t. 1, 369 (1979).
- [17] Zelichowicz N., Sympozjum: Jonoselektywne elektrody, PAN i UW, Warszawa 1981. Materiały do sympozjum w druku.
- [18] Zelichowicz N., Abstracts Euroanalysis VI, Paris, 7–11 September 1987, GAMS Paris 1987, p. Tu 217.
- [19] Wręczycka A., Wręczycki A., Zelichowicz N., Mater. Semin. Nauk. Wydz. Mat. – Przyr., Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, 1979, 2, 140.
- [20] Wręczycka A., Zelichowicz N., Z. Nauk. Polit. Częst., Nauki Podst., 22, 123, 147 (1982).
- [21] Wręczycka A., Studia nad stałą heterogenną elektrodą rodnikową. Praca doktorska. Uniwersytet Śląski, Katowice 1985.
- [22] Wręczycka A., Zelichowicz N., Pr. Nauk. – Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Częstochowie, Ser. Fiz. Chem., 1987, 2, 71.

NATALIA ZELICHOWICZ
DANUTA GRABOWSKA
ANDRZEJ WRĘCZYCKI

SOLID STATE ION-SELECTIVE ELECTRODES

SUMMARY

The work presents construction and technology principles of new ion-selective electrodes with solid membranes. These electrodes do not consist inner solution and inner reference electrode. Matrix of membranes of these types of electrodes is made of spectrally pure graphite. In the Department of Inorganic Chemistry of Pedagogical University of Częstochowa, barium [10], aluminium [14], chromium [15], nickel [16-18], sulphate [10-13] and thiocyanate [19-22] electrodes were studied. Research on the ion-selective solid-state electrodes is in progress.