

Próby zastosowania membran z alkoholu poliwinylowego (PAW) w konstrukcji jonoselektywnych elektrod wapniowych

Alicja VOELKEL, Natalia ZELICHOWICZ

Streszczenie

Otrzymano membrany z PAW sieciowanego kwasem szczawiowym. Membrany te zastosowano w konstrukcji jonoselektywnej elektrody wapniowej. Pomiary potencjału elektrody wykonano w roztworach o stężeniach od 10^{-1} do $10^{-5}M$ $CaCl_2$.

Elektrody jonoselektywne wobec jonów wapniowych produkowane są przez takie firmy jak: „Orion” (1), „Beckman” (2), „Philips” (3) czy „Radiometer” (4). Na ogół są to elektrody z ciekłym wymiennikiem jonowym. Ross (5) opisał elektrodę opartą na ciekłym wymienniaczu jonowym — składającym się z soli wapniowej kwasu dwudecylofosforowego rozpuszczonej w dwuoktylofosfonianie. Elektroda reaguje w zakresie stężeń od $10^{-1}M$ do $10^{-4}M$ jonów wapniowych w roztworze. Moody i Thomson (6) podają sposób otrzymania membrany z polichlorku winylu (PCW) z unieruchomionym ciekłym wymiennikiem. W literaturze odnośnie elektrod czułych wobec jonów wapniowych opisano próby zastosowania membran z polichlorku winylu (PCW), tienoilotrójfluoroacetonu (TTA) i trójbutylofosforanu (TBP) oraz z parafiny (7) jako elementów konstrukcji układu ogniwa w którym elektrolitem był chlorek wapniowy. Membrany z wyżej wymienionych materiałów dzieliły dwa roztwory: standardowy i badany — w układzie dwóch elektrod kalomelowych. Zależność SEM ogniwa od stężenia jonów wapniowych w badanym roztworze była prostoliniowa w zakresie stężeń od 10^{-1} do $10^{-3}M$ $CaCl_2$.

W pracy niniejszej podjęto próby otrzymania i zastosowania membran z polialkoholu winylowego, w konstrukcji elektrod jonoselektywnych. Wybór PAW podyktowany był faktem, że jak dotychczas tego rodzaju polimery nie były do tych celów stosowane. Edelman i Wulf (8) otrzymali cienkie błony z PAW sieciując go kwasem szczawiowym. Autorzy zaznaczyli jednak, że produkt ten wykazuje dużą kruchość. W związku z czym w przedstawionej przez nas pracy zmodyfikowano sposób otrzymywania tych „filmów” dobierając inne niż wymienieni autorzy ilości czynnika sieciującego. W wyniku licznych prób otrzymaliśmy membrany posiadające na tyle wysoką elastyczność i niski

współczynnik pęcznienia, że mogły być stosowane w opracowanej przez nas konstrukcji elektrod. Należało się spodziewać, że tak otrzymane membrany mogą same spełniać w tej konstrukcji rolę czynnika elektroaktywnego, a potencjał takiej elektrody winien być uzależniony od stężenia jonów wapniowych w badanym roztworze. Gdy elektrodę taką zanurzy się do roztworu badanego membrana z PAW dzieli dwa roztwory roztwór standardowy i roztwór badany.

Konstrukcję takiej elektrody przedstawiono w części doświadczalnej. Pomiar potencjału elektrody w zależności od stężenia jonów wapniowych w roztworze wykonano dla zakresu stężeń od 10^{-1} M do 10^{-5} M CaCl_2 w układzie elektrod: nasycona elektroda kalomelowa — jako elektroda odniesienia i jonoselektywna elektroda wobec jonów Ca^{2+} (konstrukcji wg rys. 1) pełniąca rolę elektrody wskaźnikowej.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki, roztwory i aparatura

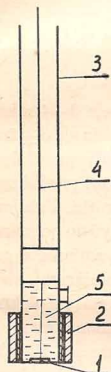
1. Poli(alkohol winylowy) — Zakłady Chemiczne, Oświęcim
2. Kwas szczawiowy cz.d.a.
3. Gliceryna cz.d.a.
4. $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a. — roztwory w granicach od 10^{-1} M do 10^{-5} M
5. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a. — roztwory w granicach od 10^{-1} M do 10^{-5} M
- Wszystkie roztwory przygotowano stosując wodę redestylowaną
6. Elektroda kalomelowa NEK
7. Jonoselektywna elektroda — konstrukcja własna (rys. 1)
8. Titroautomat AT-2 firmy VEB Labortechnik Ilmenau (NRD)

Sposób otrzymywania membran z PAW

Membrany z PAW otrzymano z alkoholu poliwinylowego produkowanego przez Zakłady Chemiczne Oświęcim. Z produktu tego metodą strąceniową (9) usuwano frakcje o najmniejszej masie cząsteczkowej. Metodą wiskozymetryczną oznaczono średnią masę cząsteczkową otrzymanego PAW, która wynosiła $\bar{M} = 1810$. W ten sposób przygotowany PAW sieciowano kwasem szczawiowym, metodą opisaną przez Edelmana i Wulfa (8) zmieniając jednak ilości czynnika sieciującego w stosunku do masy PAW. Przygotowano wodne roztwory zawierające 7,5% PAW, 7—10% kwasu szczawiowego w stosunku do masy PAW, oraz glicerynę spełniającą rolę plastyfikatora. Otrzymany produkt wylewano na uprzednio dobrze odtłuszczone i suche płytki szklane i suszono początkowo w suszarce próżniowej w temperaturze 60°C , a następnie w temperaturze 110°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Po zdjęciu membran z płytek szklanych mierzono ich grubość (0,40 mm). Wycinki o jednakowej grubości stosowano jako membrany w jonoselektywnej elektrodzie wykonanej według konstrukcji własnej (rys. 1).

Konstrukcja jonoselektywnej elektrody z zastosowaniem membrany z PAW

Konstrukcja elektrody z zastosowaniem membrany z sieciowanego PAW przedstawiona jest na rys. 1. Na końcu szklanej rurki umocowana jest membrana przytrzymywana nakrętką z teflonu. Wewnątrz znajduje się standardowy roztwór CaCl_2 . Konstrukcja ta pozwala na łatwą wymianę roztworu wewnętrznego jak i również samej membrany. Elektrodaą wewnętrzną jest Ag/AgCl .



rys. 1. Konstrukcja jonoselektywnej elektrody z membraną z PAW

- 1 — membrana z PAW
- 2 — teflonowa nakrętka
- 3 — korpus szklany
- 4 — elektroda wewnętrzna Ag/AgCl
- 5 — roztwór wewnętrzny 0,1 M CaCl_2

Sposób wykonania pomiarów

Pomiary zależności potencjału opracowanej elektrody od stężenia jonów wapniowych w roztworze wykonano w zakresie stężeń od 10^{-1} do 10^{-5} M CaCl_2 .

W opisanym wyżej układzie elektrod: elektroda kalomelowa — jako elektroda odniesienia i jonoselektywna elektroda z membraną z PAW pełniąc rolę elektrody wskaźnikowej wobec jonów wapniowych. SEM ogniwa mierzono za pomocą titroautomatu AT-2 z dokładnością odczytu $\pm 0,5\text{mV}$. Przedmiotem badań było ustalenie czy i w jakim zakresie stężeń potencjał elektrody jako $E = f(c)$ wykazuje charakter prostoliniowy; oraz sposobu jej przechowywania w okresie pomiędzy pomiarami, a także okresu jej prawidłowego działania, odtwierzalność potencjału. W tym celu pomiary potencjału elektrody w zależności od stężenia jonów wapniowych w roztworze, wykonywano na wielu egzemplarzach elektrody, obserwowano jej działanie przez okres kilku miesięcy. Określono również współczynnik selektywności wobec jonów magnezowych, z uwagi na ich częste występowanie w różnych materiałach. Odrębnym zagadnieniem nie podejmowanym w tej pracy jest możliwość zastosowania jej do konkretnych oznaczeń analitycznych.

Wyniki i wnioski

Zależność potencjału badanej elektrody od stężenia jonów wapniowych wykazywała prostoliniowy charakter w zakresie stężeń od 10^{-1} M do 10^{-4} M CaCl_2 . Na rys. od 2—4 przedstawiono przykładowe krzywe kalibrowania trzech egzemplarzy elektrod oznaczonych Nr 1, Nr 2, Nr 3, przy czym dla każdego z nich wybrano po dwie krzywe pochodzące z różnych okresów pracy danej elektrody, w tym jedna pochodzi z pierwszych dni pracy elektrody — druga zaś po upływie:

dla egzemplarza Nr 1 — po tygodniu

Nr 2 — po upływie trzech miesięcy

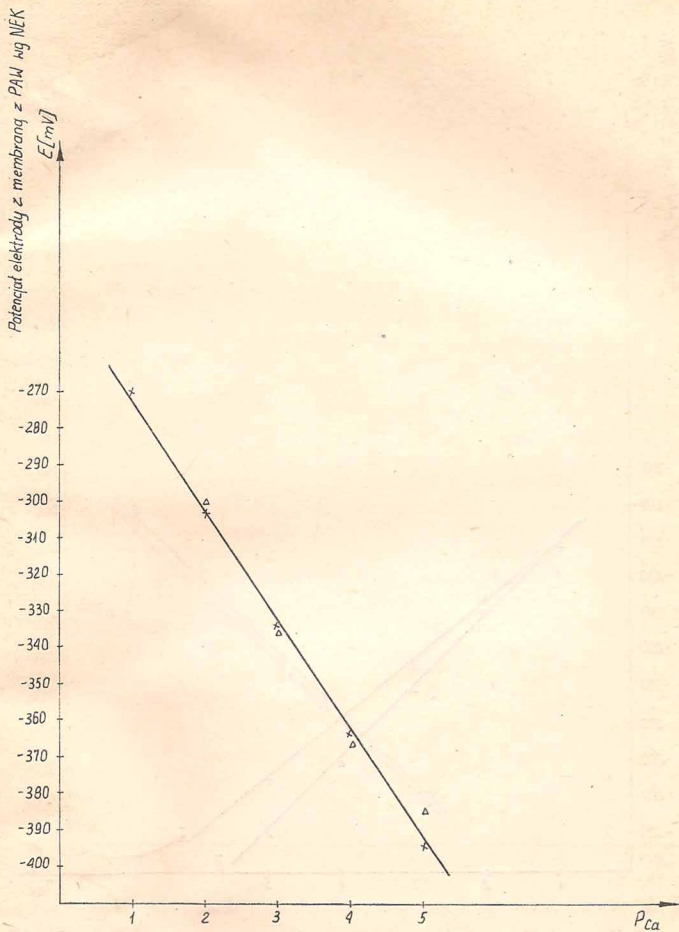
i Nr 3 — po upływie 1 miesiąca pracy elektrody

Potencjał elektrody w danym roztworze ustalał się w czasie 3—4 minut, Wartość tego potencjału obserwowana w okresie 30 minut zmieniała się o ± 2 mV co świadczy o dobrej stabilności potencjału. Elektrody działały prawidłowo w okresie do trzech miesięcy, okres ten w porównaniu z danymi produkowanych już elektrod z ciekłym wymiennikiem (9) nie jest zbyt krótki. Ustalono, że elektrody wymagają kalibrowania raz dziennie o ile mają służyć do pomiarów bezpośrednich, gdyż bezwzględne wartości potencjału ulegają zmianie w czasie. Wyniki licznych badań dowiodły, że w okresie pomiędzy pomiarami, zwłaszcza, gdy elektroda nie pracuje kilka lub kilkanaście dni należy usunąć z elektrody roztwór wewnętrzny z uwagi na możliwość niewielkiego pęcznienia membrany w roztworze i przechowywać elektrodę bez roztworu wewnętrznego. Elektroda po ponownym napełnieniu roztworem wewnętrznym nie wymaga kondycjonowania i po kilku minutach wykazuje prawidłowe działanie. Po okresie ponad trzech miesięcy membrany ulegały nieodwracalnym zmianom i nie nadawały się do dalszych pomiarów, Metodą rozdzielnych roztworów (10) wyznaczono współczynnik selektywności $K_{\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}} = 0,6885$ dla stężeń 10^{-1} M MgCl_2 .

W podsumowaniu wyników można ustalić, że:

- membrany z PAW mogą znaleźć zastosowanie w konstrukcji elektrod jonoselektywnych
- w celu oznaczenia stężenia jonów wapniowych w roztworze — należy wykonać każdorazowo krzywą wzorcową
- membranę elektrody w okresie pomiędzy pomiarami należy przechowywać w stanie suchym.

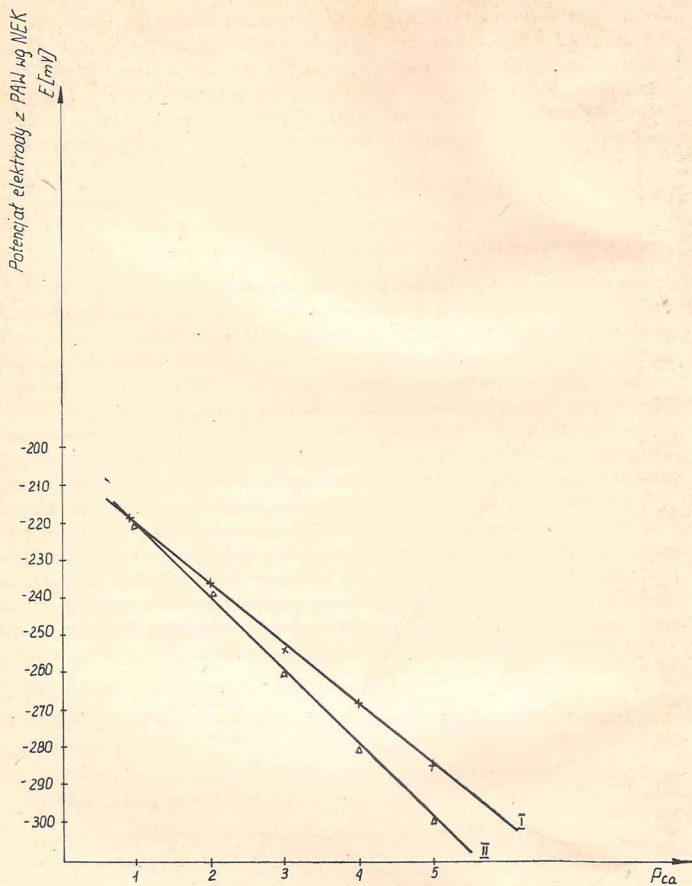
Prosta konstrukcja elektrody pozwala na łatwą wymianę membrany.



rys. 2. Krzywe kalibrowania jonoselektywnej elektrody z membraną z PAW-Nr 1

× — pomiary z dn. 20.02.

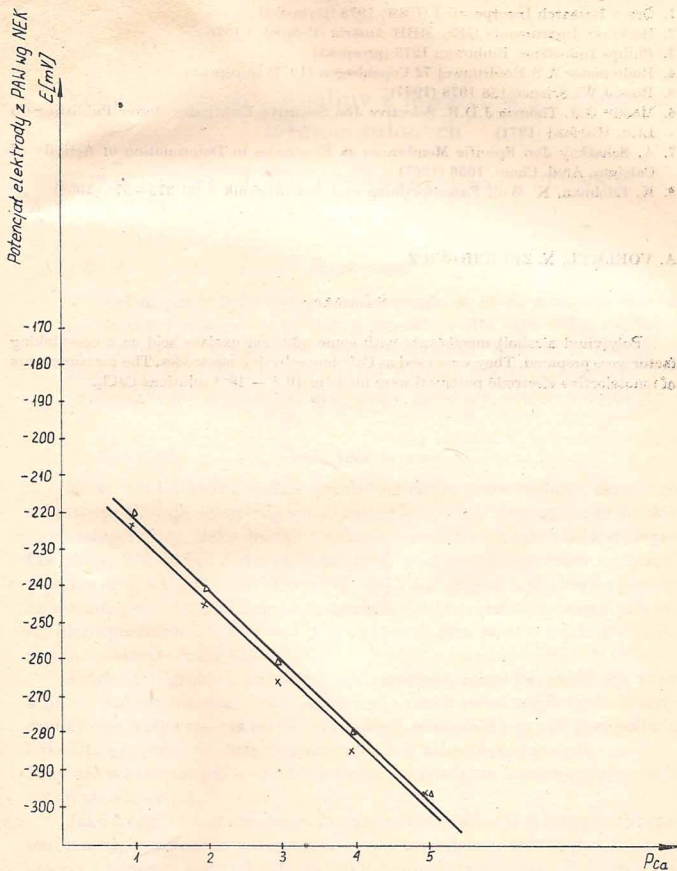
▲ — pomiary wykonane po upływie 1 tygodnia



rys. 3. Krzywe kalibrowania jonoselektywnej elektrody z membraną z PAW-Nr 2

I — krzywa

II — krzywa kalibrowania wykonana po upływie 3 miesięcy



rys. 4. Krzywe kalibrowania jonoselektywnej elektrody z membraną z PAW- Nr 3

Δ — krzywa kalibrowania wykonana w dn. 12.03.

\times — krzywa kalibrowania wykonana w dn. 27.04. tegoż roku

Literatura

1. Orion Research Incorporated (USA) 1978 (prospekt)
2. Beckman Instruments GES. MBH Austria (Prospekt) 1976 r.
3. Philips Industries, Einhowen 1973 (prospekt)
4. Radiometer A/S Emdrupvej 72 Copenhagen (1977) (prospekt)
5. Ross J.W. Science 156 1978 (1967)
6. Moody G.J. Thomas J.D.R. Selective Ion Sensitive Electrodes Merow Publishing Co Lt.d. Warford (1971)
7. A. Schatky Ion Specific Membranes as Electrodes in Determination of Activity of Calcium, Anal. Chem. 1056 (1967)
8. K. Edelman, K. Wulf Fasserforschung und Textiltechnik 9 (9) 375—378 (1958)

A. VOELKEL, N. ZELICHOWICZ

Summary

Poly(vinyl alcohol) membranes with some addition oxalate acid as a crosslinking factor were prepared. They were used as Ca^{2+} ionoselective electrodes. The measurements of ionoselective electrode potential were made in 10^{-1} — 10^{-4} solutions CaCl_2 .