PRACE NAUKOWE Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie
Nr 4/1981 Seria Matematyczno-Przyrodnicza

Natalia ZELICHOWICZ

Jonoselektywna elektroda chromowa

STRESZCZENIE

W pracy niniejszej przedstawiono wyniki badań nad heterogenną elektrodą chromu(III), w której substancją elektroaktywną był Cr_2O_3.

W wyniku przeprowadzonych obserwacji ustalono, że elektrodę można stosować jako elektrodę wskaźnikową w bezpośrednim potencjometrycznym oznaczaniu Cr(III) w roztworach wodnych siarczanów w zakresie stężeń od 10^{-1} do 10^{-4} M Cr(III.

Metodą rozdzielnych roztworów wyznaczono współczynniki selektywności wobec jonów: K^+, Na^+, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}. Oznaczeniu Cr(III) nie przeszkadza obecność K^+, Na^+, Mg^{2+}, Co^{2+}, natomiast jonami interferującymi są: Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}. Cu^{2+}:

1. Wstęp

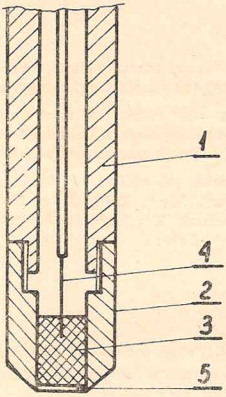
Jednoselektywne elektrody znalazły szerokie zastosowanie jako elektrody wskaźnikowe w pomiarach potencjometrycznych. Mimo dużej ilości produkowanych już elektrod [1], dotychczas nie opracowano jonoselektywnej elektrody wobec jonów Cr(III). Elektroda taka znalazłaby jednak szerokie zastosowanie tak w badaniach podstawowych, dotyczących równowag w roztworach licznych kompleksów Cr(III), jak również w bezpośrednim potencjometrycznym oznaczaniu Cr(III) w wybranych materiałach. Próby uzyskania jonoselektywnej elektrody wobec jonów Cr(III) prowadzili Hirata i Higashiyama [2], którzy skonstruowali elektrodę stosując jako substancję elektroaktywną selenek lub tellurek Cr(III) w mieszaninie z siarczkiem srebra. Elektroda ta nie wykazywała jednak specyficznego działania wobec Cr(III). Wymienieni autorzy wykonali także elektrody, w których membranę stanowił selenek niklu. Elektrody te wykazywały odpowiedź wobec jonów Cr(III).

W pracy niniejszej podjęto próby otrzymania jonoselektywnej elektrody wobec Cr(III), przyjmując inną niż wymienieni autorzy konstrukcję elektrody jak również substancję elektroaktywną.

2. Część doświadczalna

Konstrukcja elektrody

Konstrukcja jonoselektywnej elektrody chromowej, przedstawiona na rys. 1, była zgodna ze zgłoszeniem patentowym opracowanym w Zakładzie Chemii Ogólnej, Nieorganicznej i Analitycznej Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Częstochowie [3, 4].



1 - korpus
2 - wymienna nakrętka
3 - grafit
4 - przewód wyprowadzający
5 - Cr_2O_3 hydrofobowany

Rys. 1. Konstrukcja jonoselektywnej elektrody chromowej.

Aparatura i roztwory

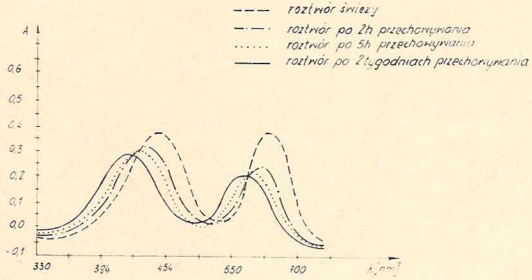
Pehametr N-512 z dokładnością odczytu ±0,5 mV.

Zestaw elektrod: nasycona elektroda kalomelowa, jonoselektywna elektroda chromowa (rys. 1).

Roztwory chlorku chromu (III) w zakresie stężeń od 10^{-1} do 10^{-5} M.

Roztwory siarczanu chromu (III) w zakresie stężeń od 10^{-1} M do 10^{-5} M Cr(III).

Roztwory o stężeniu 10^{-1} M: Na_2SO_4, K_2SO_4, $MgSO_4$, $CoSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$ i $Fe_2(SO_4)_3$.



Rys. 2. Widma absorpcji chlorku chromu(III) —10^{-2} M

Metodyka badań

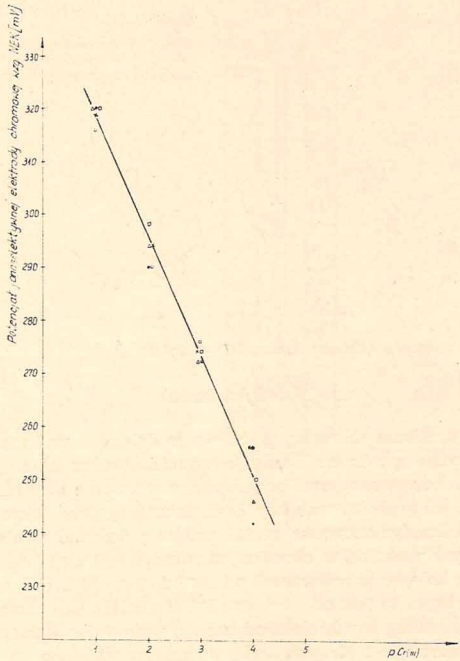
W celu określenia zakresu prawidłowego działania wykonanych elektrod, opracowano sposób ich kondycjonowania. Poszczególne egzemplarze elektrod przechowywano przed pomiarami w roztworze 10^{-2} M soli Cr(III) w zależności od grubości warstwy hydrofobującej przez okres 1—2 godzin. Sposób kondycjonowania został ustalony doświadczalnie. Pomiary potencjału tych elektrod w określonym rodzaju soli Cr(III) dokonywano zanurzając je kolejno w roztworach od 10^{-1} do 10^{-5} M Cr(III) oraz w kierunku odwrotnym to jest od 10^{-5} do 10^{-1} M Cr(III). Odtwarzalność charakterystyk poszczególnych elektrod badano wykonując każdorazowo kilka serii pomiarowych. Krzywe kalibrowania wykreślano na podstawie wyników potencjałów analogicznych serii pomiarowych.

Dla prawidłowo działających elektrod wyznaczono współczynniki selektywności stosując metodę rozdzielnych roztworów [1].

3. Wyniki i wnioski

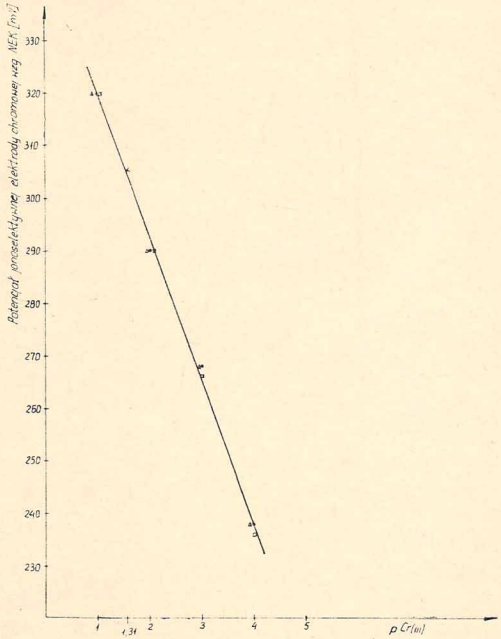
Z przeprowadzonych badań wynika, że opracowane elektrody działały różnie w zależności od rodzaju soli Cr(III), w których były zanu-

rzone. W roztworach siarczanów uzyskano nachylenie krzywych kalibrowania 20 mV na dekadę stężenia. Rys. 3 przedstawia przykłady krzywych kalibrowania wykreślonych na podstawie wyników potencjałów elektrody kolejnych pięciu serii pomiarowych wykonanych w kierunku od 10^{-1} do 10^{-4} M Cr(III). Natomiast na rys. 4 krzywą kalibrowania wykreślono na podstawie wyników potencjałów elektrody uzyskanych w roz-



Rys. 3. Krzywa kalibrowania jonoselektywnej elektrody chromowej w zakresie stężeń od 10^{-1} do 10^{-4} M Cr(III)
x — pierwsza seria pomiarowa
□ — druga seria pomiarowa
△ — trzecia seria pomiarowa
○ — czwarta seria pomiarowa
· — piąta seria pomiarowa

tworach kolejno od 10^{-4} do 10^{-1} M Cr(III). Z porównania dwóch krzywych kalibrowania analogicznych serri pomiarowych (rys. 3 i 6) wykonanych w różnych okresach czasu jej użytkowania wynika, że elektroda cechowała się dobrą odtwarzalnością charakterystyki, jednak wykazuje pewną histerezę i pomiary potencjałów należy wykonywać zawsze w tym samym kierunku zmiany stężeń.



Rys. 4. Krzywa kalibrowania jonoselektywnej elektrody chromowej w roztworach siarczanu chromu(III) od 10^{-4} — 10^{-1} M

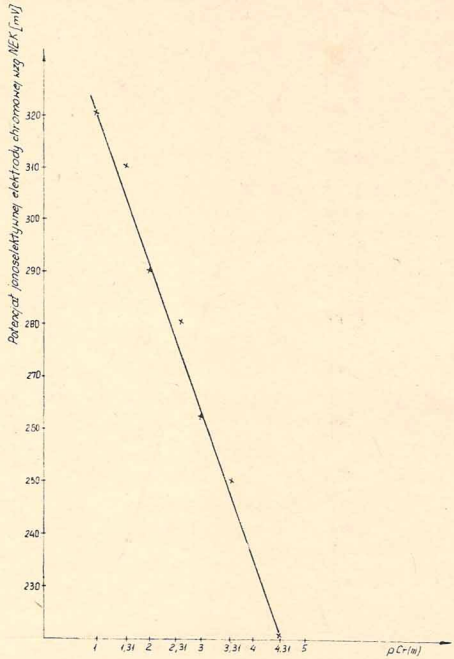
□ — pierwsza seria pomiarów

· — druga seria pomiarów

△ — trzecia seria pomiarów

x — punkt pomiaru bezpośredniego potencjometrycznego oznaczenia Cr(III) w stężeniu $5 \cdot 10^{-2}$ M

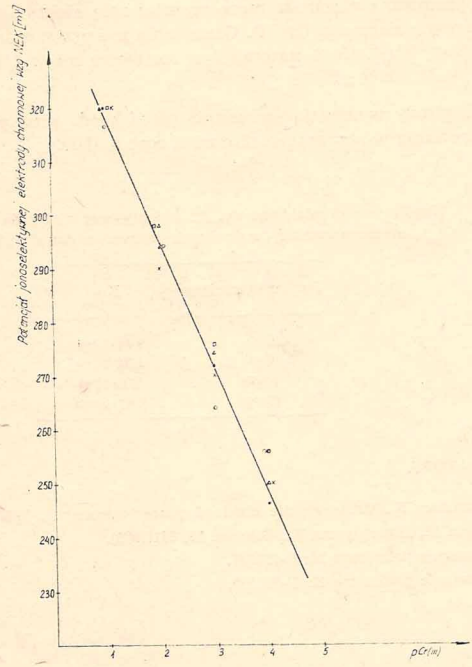
Obserwowana wartość potencjału elektrody w roztworach chlorku chromu (III) o określonym stężeniu ulegała zmianie w miarę upływu czasu od momentu sporządzenia roztworu. Potencjał elektrody nie odtwarzał się. Wykonano także pomiary potencjału elektrody w roztworze o określonym stężeniu chlorku chromu (III) po upływie różnego czasu od momentu przygotowania roztworu: po 2 h, 5 h i dwóch tygodniach.



Rys. 5. Krzywa kalibrowania jonoselektywnej elektrody chromowej w roztworach siarczanu chromu(III) od 1,31 do 4,36 pCr

W roztworach tych zmierzono również absorpcję w zakresie fal odpowiadających widzialnej części widma. Rys. 2 przedstawia widmo roztworu 10^{-2} M chlorku chromu (III) w roztworze „świeżo" sporządzonym

oraz po upływie 2 h, 5 h, i po dwóch tygodniach od momentu przygotowania roztworu. W roztworach tych, w miarę ich przechowywania w temperaturze pokojowej, następuje przesuwanie się maksimów absorp-



Rys. 6. Krzywa kalibrowania jonoselektywnej elektrody chromowej w roztworach siarczanu chromu(III) w stężeniu od 10^{-1} do 10^{-4} M

· — pierwsza seria pomiarów
△ — druga seria pomiarów
○ — trzecia seria pomiarów
□ — czwarta seria pomiarów
x — piąta seria pomiarów

cji. Nasuwa się przypuszczenie, że przyczyną niestabilności potencjału elektrody w roztworach chlorku chromu(III) nie jest nieprawidłowe działanie elektrody, ale zmienny stosunek izomerycznych akwojonów i chloroakwojonów Cr(III), które prawdopodobnie biorą udział w procesie elektrodowym i są odpowiedzialne za obserwowaną wartość potencjału.

Opracowana elektroda może spełniać rolę elektrody wskaźnikowej w roztworach siarczanu Cr(III). Oznaczeniu nie przeszkadza obecność jonów K^+, Na^+, Mg^{2+}, Co^{2+}, natomiast w roztworze nie mogą być obecne jony Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} i Zn^{2+}.

Elektrody wymagają wykonania przed każdą serią pomiarów krzywej kalibrowania w roztworach siarczanu chromu(III).

Tablica 1

Współczynniki selektywności jonoselektywnej elektrody chromowej wyznaczone metodą rozdzielnych roztworów dla stężeń c=0,1 M

Jon interferujący	$K_{i/j}$
K^+	$2{,}98 \cdot 10^{-3}$
Na^+	$8{,}96 \cdot 10^{-6}$
Mg^{2+}	$5{,}8 \cdot 10^{-3}$
Co^{2+}	$1{,}03 \cdot 10^{-11}$

LITERATURA

1. Cammann K., Zastosowanie elektrod jonoselektywnych. WNT, Warszawa 1977.
2. Hirata H., Higashiyama K., Talanta, 19, 391(1972).
3. Zgłoszenie patentowe Nr P-215677.
4. Zgłoszenie patentowe Nr P-215715.

N. ZELICHOWICZ

ION-SELECTIVE ELECTRODE FOR CHROMIUM(III)

Summary

A heterogenous membrane electrode have been developed which is responsive to chromium(III) cation. It was prepared by using chromium oxide as an electroactive material. This electrode can be used as an indicator electrode for direct

potentiometric determination of chromium(III) over the concentration range 10^{-1} — — 10^{-4} M in sulfate's aqueous solutions. Selectivity's coefficients in the presence of the following ions: K^+, Na^+, Mg^2, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} was estimated by using a separate solution method. It was found, that Zn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+} are interfering ions, but K^+, Na^+, Mg^{2+} and Co^{2+} don't interfer in determination of chromium(III).

WYŻSZA SZKOŁA PEDAGOGICZNA W SZCZECINIE BIBLIOTEKA GŁ

BG WSP
P13149