

РЕСПОНСИБИЛНОСТ НА CuSE ВО ТАМПОНИРАНИ РАСТВОРИ
И СТАТИСТИЧКО ОПРЕДЕЛЕВАЊЕ НА ФУНКЦИИТЕ

П. Тошев, М. Димески и С. Павловска*

Институт за хемија, Природно-математички факултет,
Пошт. фах 162, 91000 Скопје

* Републички завод за заштита на спомениците на културата,
Пошт. фах 225, 91 000 Скопје

Направени се бакар-селективни електроди (CuSE) со хомогени сензори формирани од $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{S}$ допингуван со Ag_2Se . Испитан е електродниот одговор во раствори на јон-пуферни системи. Со примена на микросметач најдена е равенката што најточно ја апроксимира реалната функција во областа од $p\text{Cu}$ 12 до $p\text{Cu}$ 16

УВОД

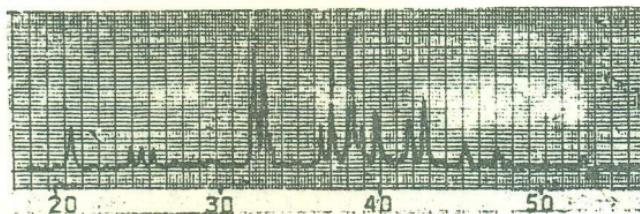
Бакар-селективните електроди, без разлика на нивната конструкција (овде спаѓаат и комерцијалните електроди на реномирани светски фирмии), покажуваат големи разлики меѓу теоретските и експерименталните граници на детекција /1/. Теоретскиот лимит, детерииниран од растворливоста на сензорската супстанца, емпириски е недостижен, но возможно е електродната сензитивност да се подобри со кондиционирање во раствори на некои комплекси /2/ или со нанесување на филм од силиконско масло на мембранските површини /3/. Во овој напис прикажано е однесувањето на CuSE (направени на Хемискиот институт во Скопје /4/) во раствори на кореспондентни Cu^{2+} јони тампонирани со боратен пуфёр pH 9 + K III.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

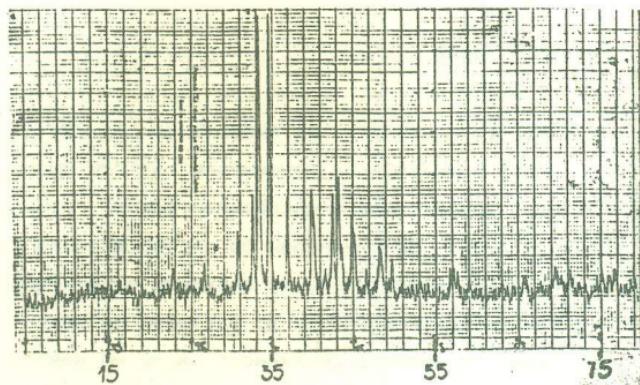
Како индикаторски електроди употребени се CuSE со хомогени сензори, формирани од нестехиометриската супстанца $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{S}$ додингувана со Ag_2Se . Составот е верифициран со x-дифракционна анализа на дифрактометар Jeol со Cu антикатацда. Промените на потенцијалот (во однос на референтна електрода Double-Junction 90-02), регистрирани се на Digital Ionanalyzer 801 A со прецизност 0,1 mV. Метал-пуферните раствори се добиени по методот на Ringbom /5/. За обработка на податците користен е микросметач Commodore 64.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Дифрактограмите на супстанците од кои е формиран електродниот сензор се прикажани на слика 1.



a)



б)

Слика 1.* X-дифрактограми на спрашени преципитати, а) $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{S}$, б) Ag_2Se .

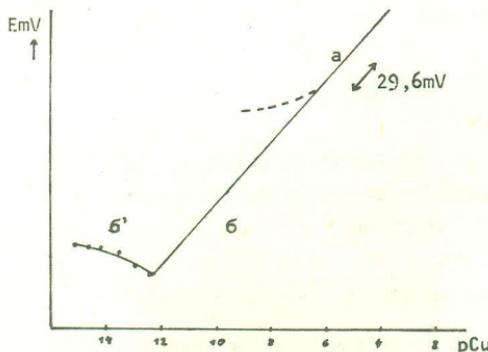
* Inorganic index to the Powder Diffraction 1972 (а - p.590, б - p.508)

Карактеристиките на направените електроди дадени се во табела I.

R KΩ	E° mV	S mV	лимит на детекција - mol/L Nernst	ИUPAC
500	480	29,5	2,7 . 10 ⁻⁶	3,5 . 10 ⁻⁷

Табела I. Основни карактеристики на направените електроди. R- електричен отпор, E° -стандартен електроден потенцијал v.s. NVE, S-наклон на функцијата.

Во умерено кисели раствори и јонска сила регулирана со KNO_3 , функциите се искривуваат меѓу рCu 5 и рCu 6 (табела I), но примената на тампонски системи (боратен пuffer pH 9 + K III) силно ја зголемува сензитивноста крн кореспондентните јони, Nernst-овиот одговор миграира во областа под рCu 12. Слика 2 е илустрација на изнесениите експериментални заклучоци.



Слика 2. Калибрациони криви, а) медиум ацетатен пuffer pH 4,7 +0,1 mol/L KNO_3
б) медиум боратен пuffer pH 9 + K III .

Лелот од операционата крива б, означен со б', е неочекуван. Појавата на минимум индицира екстра рCu и за овие екстремно ниски номинални концентрации.

Се обидсвме да најдеме аналитичка форма на функционалната зависност со која оптимално би бил описан системот во спомнатата област. Употребијме микро-сметач и готов програм кој за определена серија податоци ја наоѓа равенката на најдобрата двопараметарска крива. Сумирните резултати се следниве:

- | | | | |
|---------------------------------|---------------|--------------|---------------|
| 1. $y = - (ax + b)$ | $a = -6,815$ | $b = 182,16$ | $R^2 = 0,758$ |
| 2. $y = - / b \cdot \exp(ax) /$ | $a = -0,735$ | $b = 242,42$ | $R^2 = 0,772$ |
| 3. $y = - (a \cdot \ln x + b)$ | $a = 93,14$ | $b = 332,3$ | $R^2 = 0,782$ |
| 4. $y = 1 / -(ax + b)$ | $a = -1266,9$ | $b = -4,21$ | $R^2 = 0,805$ |
| 5. $y = -1 / (b + a/x)$ | $a = -0,1473$ | $b = 0,0221$ | $R^2 = 0,830$ |

Како што може да се види, кофициентот на корелација (поточно неговиот квадрат) има највисока вредност (0,83) за кривата под редниот број 5. Според тоа, од сите тестиирани криви, кривата 5 најточно ја апроксимира двопараметарската функција за логаритамската зависност на електродниот потенцијал од активноста на кореспондентните Cu^{2+} јони во дадената област.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Instruction Manuel Cupric Ion Electrode 94-29, Orion Inc., Mass., 1968.*
2. E. Hansen, C. Lamm and J. Ružička, *Anal. Chim. Acta*, 59, 403 (1972).
3. Johansson and Edström, *Talanta*, 19, 1623 (1972).
4. П. Тошев, Магистерска работа, 1987.
5. A. Ringbom, *Complex. in Anal. Chem.*, Interscience, 1963.

ABSTRACT

RESPONSIVENESS OF Cu - SELECTIVE ELECTRODE IN BUFFERED SOLUTIONS AND STATISTICAL DETERMINATION OF ITS FUNCTIONS

P. Tošev, M. Dimeski and S. Pavlovska*

Institute of Chemistry, Faculty of Science,
POB 162, 91 000 Skopje

*Institute for Protection of Monuments,
POB 225, 91 000 Skopje

Cu selective electrodes with $\text{Ag}_{1,5}\text{Cu}_{0,5}\text{S}$ doped with Ag_2Se sensors were constructed. The electrode response in ion - buffered systems was investigated. Using a microcomputer, the equation that most closely approximates the real function was determined.