



MD 4523 B1 2017.10.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4523** (13) **B1**
(51) Int.Cl: *G01N 27/333* (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2017 0041 (22) Data depozit: 2017.04.07	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2017.10.31, BOPI nr. 10/2017
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: DIRU Mariana, MD; RUSU Ana, MD; POPOVICI Eugenia, MD; PALAMARCIUC Oleg, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) Membrană a electrodului Cu^{2+} - selectiv

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la potențiometrie, și anume la o membrană a electrodului Cu^{2+} - selectiv, care poate fi utilizat pentru determinarea cantitativă a cuprului în diferite probe, de exemplu minereuri, preparate farmaceutice și produse fitosanitare.

Membrana, conform invenției, conține clorură de polivinil, eter 2-nitrofeniloctilic și

2
1,5-bis(saliciliden)-S-metilzotiocarbohidrazidă.

Electrodul Cu^{2+} - selectiv cu o asemenea membrană este caracterizat prin parametrii funcționali: panta de 28 ± 2 mV/decadă, limita de detecție de 10^{-5} mol/L, timpul de răspuns de 10...15 s și durata de exploatare de 6 luni.

Revendicări: 1

Figuri: 1

MD 4523 B1 2017.10.31

(54) Cu²⁺ - selective electrode membrane**(57) Abstract:**

1
The invention relates to potentiometry, in particular to a Cu²⁺ - selective electrode membrane, which can be used to quantify copper in various samples, for example minerals, pharmaceuticals and phytosanitary products.

The membrane, according to the invention, comprises polyvinylchloride, 2-nitrophenyloctyl ether and 1,5-

2
bis(salicylidene)-S-methylisothiocarbohydrazide.

The Cu²⁺ - selective electrode with such a membrane is characterized by functional parameters: the electrode function slope of 28 ± 2 mV/decade, the limiting definition range of 10^{-5} mol/L, the time of signal appearance of 10-15 s and the service time of 6 months.

Claims: 1

Fig.: 1

(54) Мембрана Cu²⁺ - селективного электрода**(57) Реферат:**

1
Изобретение относится к потенциометрии, а именно к мембране Cu²⁺ - селективного электрода, который может быть использован для количественного определения меди в различных образцах, например минералах, фармацевтических препаратах и фитосанитарных продуктах.

Мембрана, согласно изобретению, содержит поливинилхлорид, 2-нитрофенилоктиловый эфир и 1,5-bis(салицилиден)-S-метилизотиокарбогидразид.

2
Селективный Cu²⁺ - электрод с такой мембраной характеризуется функциональными параметрами: крутизна электродной функции 28 ± 2 мВ/декаду, предельная область определения 10^{-5} моль/л, время появления сигнала 10...15 с и продолжительность эксплуатации 6 месяцев.

П. формулы: 1

Фиг.: 1

Descriere:

- Invenția se referă la potențiometrie, și anume la o membrană a electrodului Cu^{2+} - selectiv, care poate fi utilizat pentru determinarea cantitativă a cuprului în diferite probe, de exemplu minereuri, preparate farmaceutice și produse fitosanitare.
- Cuprul are o importanță vitală atât în industrie cât și în sisteme biologice. La diferite etape, în diverse domenii, este determinată cantitatea/monitorizat conținutul de cupru în probe reale. În acest scop sunt utilizate metodele de analiză: volumetrică, spectrofotometrică, voltamperometrică, potențiometrică. Metoda potențiometrică bazată pe utilizarea electrodului Cu^{2+} - selectiv oferă mai multe avantaje:
- durata mică de realizare a experimentului;
 - echipament nesofisticat;
 - reactivi accesibili și relativ ieftini.
- În literatura de specialitate sunt descriși mai mulți electrozi Cu^{2+} - selectivi ce au ca ionofori săruri insolubile de cupru(II), porfirine, poliesteri macrociclici, baze Schiff, derivați ai benzimidazolului ș.a.
- În sursa [1] este prezentat un electrod Cu^{2+} - selectiv cu matrice polimerică, ce are ca ionofor un ligand din clasa azinelor. Senzorul este caracterizat de următorii parametri funcționali: panta egală cu $30,0 \pm 0,2$ mV/decadă, limita de detecție de $4,0 \cdot 10^{-6}$ M, domeniul optim al pH-ului de funcționare de 4,0...5,0 și 6,0...10,0, timpul de răspuns ≤ 20 s și durata de exploatare de 3 luni. Este de menționat faptul că panta electrodului este de $30,0 \pm 0,2$ mV/decadă doar în primele 10 zile de funcționare, apoi scade până la $26,8 \pm 0,2$ mV/decadă.
- Un alt electrod selectiv la prezența ionilor de cupru(II) are ca ionofor un derivat al tiosemicarbazidei [2]. Electrocul înregistrează un răspuns potențiometric stabil în soluții de Cu^{2+} , cu o pantă de $28,6 \pm 0,4$ mV/decadă, în domeniul de concentrații $1,0 \cdot 10^{-5}$... $1,0 \cdot 10^{-1}$ M. Timpul de răspuns al senzorului este de 25 s, iar durata de exploatare de 10 săptămâni. După 10 săptămâni panta descrește până la 14,3 mV/decadă, iar limita de detecție crește până la $4,3 \cdot 10^{-4}$ M.
- Dezavantajul acestor electrozi este durata mică de exploatare, după maxim trei luni și nu mai pot fi utilizați în măsurări potențiometrice.
- Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în asamblarea unui nou electrod Cu^{2+} - selectiv care are ca ionofor un ligand de tip Salen (N_2O_2), care este caracterizat de parametri analitici acceptabili pentru analize potențiometrice și are o durată de exploatare de 6 luni.
- Esența invenției constă în faptul că se propune un nou electrod Cu^{2+} - selectiv, membrana căruia conține clorură de polivinil, eter 2-nitrofeniloctilic și 1,5-bissaliciliden-S-metilzotiocarbohidrazida în următoarul raport masic, %:
- | | |
|---|----|
| Polimer (Clorură de polivinil) | 33 |
| Plastifiant (Eter 2-nitrofeniloctilic) | 66 |
| Ionofor (1,5-bissaliciliden-S-metilzotiocarbohidrazida) | 1. |
- Electrodul menționat se caracterizează prin parametrii funcționali: panta egală cu 28 ± 2 mV/decadă, limita de detecție de ordinul 10^{-5} mol/L, timpul de răspuns 10...15 s și durata de exploatare 6 luni.
- Rezultatul tehnic al prezentei invenții constă în asigurarea unei durate de exploatare mai mari a electrodului Cu^{2+} - selectiv cu membrană PVC (clorură de polivinil) în cazul utilizării în calitate de ionofor a compusului 1,5-bis(saliciliden)-S-metilzotiocarbohidrazida (ligand tip Salen).
- În literatura de specialitate nu se găsește informație cu privire la utilizarea compușilor din această clasă ca materiale electroactive a electrozilor Cu^{2+} - selectiv. Un derivat din această serie a fost folosit în acest scop doar pentru senzorii Co^{2+} - selectivi (Bandi K. et al. Electroanalytical on cobalt(II) ion-selective sensor of polymeric membrane electrode and coated graphite electrode based on N_2O_2 salen ligands. Electroanalysis, 2011, vol. 23, nr. 12, p. 2839-2850).

Exemple de realizare a invenției

Asamblarea electrodului sensibil la prezența ionilor de cupru

Membrana senzorului se confecționează în varianta „tip film” pe bază de PVC (Камман К. Работа с ионселективными электродами, Мир, 1980, 283 p.). Modul general de preparare a membranelor este: o probă de PVC cu masa 0,30 g se dizolvă prin agitare în circa 3...5 mL tetrahidrofuran. După dizolvarea totală a polimerului se adaugă 0,60 g de plastifiant (eterul 2-nitrofeniloctilic), se omogenizează, se adaugă 0,02...0,01 g de ionofor (1,5-bissaliciliden-S-metilzotiocarbohidrazida). Sistemul obținut se toarnă într-o capsulă Petri și se lasă pentru 24 ore, timp suficient pentru evaporarea tetrahidrofuranului. La expirarea acestui termen se formează un film subțire, transparent, din care se taie discuri cu diametrul de 12 mm care se încheie cu o soluție de PVC în tetrahidrofuran (cc. 5%) la capătul tubului de PVC pregătit anterior. Electrocul asamblat se precondiționează 24 de ore în soluție de sulfat de cupru 0,1 M, în interiorul electrodului se toarnă 2,0 mL soluție sulfat de cupru 0,1 M și 0,2 mL soluție clorură de potasiu 0,005 M.

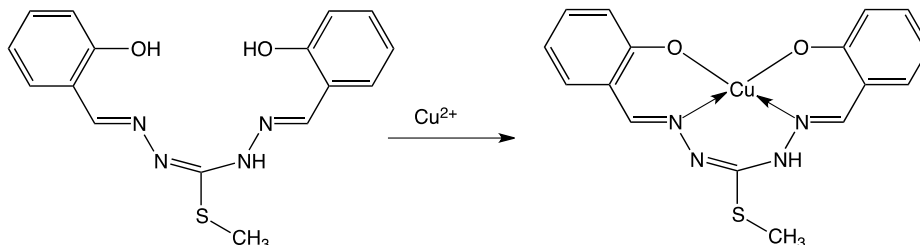
Parametrii funcționali ai electrodului.

Datele experimentale au fost colectate folosind ionomerul I-135M1 și pH-metru-milivoltmetrul 3310 JENWAY cu pilele galvanice de tipul:

Ag,AgCl| NaCl(sat) | soluția analizată | membrana | Cu²⁺ (0,1M), KCl (0,005M), AgCl | Ag.

Electrodul a fost calibrat în soluții de sulfat de cupru cu concentrația 10⁻¹...10⁻⁶ mol/L, înregistrându-se respectarea funcției Nernst pentru 10⁻²...10⁻⁵ mol/L cu panta -30,63 mV/decadă (reprezentată în figură).

Răspunsul electrodului în raport cu concentrația ionilor de cupru(II) se poate de explicat prin următorul echilibru, care se stabilește în timpul precondiționării:



Din tabelul de mai jos observăm cum variază în timp doi parametri funcționali ai electrodului confecționat, panta graficului de calibrare și limita de detecție. Timp de șase luni panta se micșorează de la -30,74 până la -25,90 mV/decadă de activitate a ionilor de cupru(II), iar limita de detecție crește de la 1,0·10⁻⁵ până la 6,3·10⁻⁵ mol/L. După jumătate de an panta scade brusc sub -20 mV/decadă și electrodul nu mai poate fi utilizat în analize potențimetrice. Astfel a fost stabilită durata de exploatare a electrodului ca fiind egală cu minim 6 luni.

Coeficienții de selectivitate au fost determinați prin metoda soluțiilor separate (Umezawa Y et al. Selectivity coefficients for ion-selective electrodes: recommended methods for reporting K_{A,B}^{pot} values. Pure and Applied Chemistry, 1995, vol. 67, nr. 3, p. 507-518). Din Tabelul 2 se observă că aceștia au valori mai mici decât 1, deci electrodul este mai selectiv față de cationii Cu²⁺ în raport cu cationii studiați. Efectul genant al cationilor scade de la Pb²⁺ la Ni²⁺.

Domeniul optim de pH de funcționare poate fi determinat dacă se ține cont de mai mulți factori: a) concentrația ionilor de Cu²⁺; b) produsul de solubilitate a hidroxidului de cupru(II); c) pH-ul la care se dizolvă polimerul clorura de polivinil. Astfel, în cazul când concentrația ionilor de Cu²⁺ este egală cu 0,1 mol/L, din produsul de solubilitate rezultă că precipitarea acestor cationi sub formă de Cu(OH)₂ începe la pH-ul de 4,67. La valori mai mari decât 4,67 în soluții sunt prezente speciile Cu²⁺, CuOH⁺ și Cu(OH)₂ și nu putem utiliza acest electrod pentru estimarea concentrației totale a cuprului, deoarece el este selectiv doar la specia Cu²⁺. Pentru a evita dizolvarea membranei electrodului în mediul acid, nu se vor efectua măsurări cu acest senzor în așa sisteme.

Tabelul 1. Variația în timp a parametrilor funcționali ai electrodului confecționat

Timp, luni	Panta – S, mV/decadă	Limita de detecție, 10 ⁻⁵ mol/L
0,5	-30,74	1,0
1,0	-30,42	1,0
1,5	-29,92	2,0
2,0	-29,62	2,2
2,5	-29,20	2,3
3,0	-28,97	2,5
3,5	-28,86	2,8
4,0	-27,66	3,0
4,5	-27,20	3,4
5,0	-26,75	5,0
5,5	-26,20	5,0
6,0	-25,90	6,3

Tabelul 2. Coeficienți de selectivitate ai electrodului confecționat

X ⁿ⁺	Pb ²⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Cd ²⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
-log K(Cu ²⁺ /X ⁿ⁺)	0,86	1,44	1,61	2,37	2,72	3,13	3,37	3,40

5

Testarea senzorului confecționat pentru determinarea cuprului într-o probă standard.

Pentru analiză a fost folosită soluția standard de cupru cu concentrația de 1000 mg/L, SIGMA-ALDRICH. 10 mL din această probă au fost diluați până la 100 mL cu apă distilată. Conținutul de cupru a fost determinat prin metoda adaosului cunoscut. In 10 20 mL de soluție obținută a fost măsurată diferența dintre potențialul electrodului de referință Ag/AgCl, KCl(sat.) și electrodului Cu²⁺ - selectiv confecționat - E_x. Apoi la soluția analizată s-au adăugat 2 mL soluție standard (1000 mg/L) și după omogenizare a fost înregistrată diferența de potențial E_{x+st}. Procedura a fost repetată de trei ori. 15 Folosind formula de calcul $\Delta E = E_x - E_{x+st}$ a fost calculată concentrația cuprului în soluția standard. Au fost obținute următoarele rezultate: 999 mg/L; 1001 mg/L; 1001 mg/L. Eroarea relativă a analizei este 0,1 %. Rezultatele obținute atestă posibilitatea utilizării senzorului, ce are ca ionofor 1,5-bissaliciliden-S-metilzotiocarbohidrazida, 20 pentru determinarea conținutului de cupru în probe reale.

20

(56) Referințe bibliografice citate in descriere:

1. Ilyas Md Isa et al. A highly selective copper(II) electrode base don PVC membranes of 2-acetylpyridine-(1R)-(-)-fenchone azine ligand. International Journal of Electrochemical Science, 2012, vol. 7, p. 9526-9536 (regăsit în internet la 2017.07.18 URL: <<<http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/71009526.pdf>>>)
2. Mohammad Reza Ganjali et al. Copper-selective PVC membrane sensor. International Journal of Electrochemical Science, 2012, vol. 7, p. 3706-3716 (regăsit în internet la 2017.07.18 URL: <<<http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/7043706.pdf>>>)

(57) Revendicări:

Membrană a electrodului Cu^{2+} - selectiv, care conține clorură de polivinil, eter 2-nitrofeniloctilic și 1,5-bis(saliciliden)-S-metilzotiocarbohidrazidă, în următorul raport al componentelor, % mas.:

clorură de polivinil	33
eter 2-nitrofeniloctilic	66
1,5-bis(saliciliden)-S-metilzotiocarbohidrazidă	1.

