

PËRGATITJA E SENSORIT POTENCIOMETRIK ME LETËR DHE LAPS GRAFITI, ME MEMBRANË POLIMERIKE TË MODIFIKUAR ME DODECIL SULFAT NATRIUMI

AMALINA BIFSHA., SADIK CENOLLI.¹, MAJLINDA VASJARI.¹

¹Universiteti i Tiranës, Fakulteti i Shkencave të Natyrës, Departamenti i Kimisë
e-mail: majlinda.vasjari@fshn.edu.al

Përmbledhje

Sensorë të bazuar në letër dhe laps grafiti, përgatiten në kushte laboratorike dhe njihen për koston e ulët, thjeshtësinë dhe lehtësinë në modifikim. Në këtë punim objektivi kryesor është optimizimi i sensorit potenciometrik për përcaktimin e joneve klorure. Është studiuar mënyra e përgatitjes si dhe kushtet e punës për fitimin e një performance analitike me ndjeshmëri të lartë, përsëritshmëri dhe linearitet të mirë të përgjigjes (studimi i mënyrës së modifikimit, paratrajtimi i sensorit përpara fillimit të analizës elektroanalitike, sasisë së modifikuesit DSNa_{ng}, tipit të lapsit grafit për krijimin e kontaktit elektrik 6B, 3B, 2B, B, HB, F, H). Janë përgatitur dhe studiuar 130 sensorë. Performancë më e mirë në përcaktimin e joneve Cl⁻ (S= - 57.82 mV/dekadë dhe R²=0.9989) ka rezultuar në sensorin e modifikuar me 0.3% DSNa, duke përdorur për krijimin e kontaktit elektrik laps grafiti të fortësisë 2B. Sensori potenciometrik i përgatitur me membranë polimerike dhe i modifikuar me dodecil sulfat natriumi është mbi 30 herë më i ndjeshëm ndaj jonit klorur krahasuar me jonin sulfat. Përcaktimi i përmbajtjes së klorureve në ujin e pijshëm të ambalazhuar me këtë sensor ka rezultuar 41.71±4.15mg/l .

Fjalëkyçe: Sensor potenciometrik, dodecil sulfat natriumi, laps grafiti, membranë polimerike.

Abstract

Sensors based on paper and graphite pencil are prepared in laboratory and are recognized by their low cost, simplicity and ease of modification. Herein the key objective focuses on optimization of the potentiometric sensor for determination of Cl⁻ ions. Experimental conditions that enable an analytical performance with high sensitivity, good repeatability and linearity are studied (modification of the membrane, pretreatment of sensors prior to the electroanalytical analysis, amount of modifier SDS_{solid}, pencils of different hardness as conductive substrate 6B, 3B, 2B, B, HB, F, H). Analytical performances of 130 sensors are estimated. The membrane modified with 0.3% SDS using graphite pencil of hardness 2B resulted with best performance (S= -57.82 mV/decade and R²=0.9989). Potentiometric polymeric membrane sensor modified with sodium dodecyl sulfate shows 31.65 times more sensitive for chloride compared with sulfate ion. Determination of Cl⁻ anions using the developed potentiometric sensor in bottled drinking water sample resulted 41.71±4.15mg/l

Key Words: Potentiometric sensor, sodium dodecyl sulfate, graphite pencil, polymeric membrane.

Hyrje

Sensorët e përgatitur bazuar në letër dhe laps grafiti njihen për koston e ulët, thjeshtësinë dhe lehtësinë në modifikim. Elektrodat e përgatitura bazuar në grafit janë substrate të përshtatshme (tërheqëse) për analitë të ndryshëm dhe modifikohen lehtësisht duke përdorur materiale të ndryshme modifikuese. Përdorimi i tyre analitik shtrihet në shumë fusha duke variuar prej analizave të mostrave mjedisore, në kiminë klinike dhe industrinë prodhuese (Fayose, *et al.*, 2017). Nëpërmjet përdorimit të këtij modeli sensorësh realizohet një kombinim i avantazheve të pajisjeve të bazuara në letër (si kosto e ulët, thjeshtësi në përdorim, përgatitje dhe modifikim) selektivitet të mirë dhe ndjeshmëri të lartë, i cilin e mundësojnë teknikat elektrokimike (Boehle, *et al.*, 2016).

Përcaktimi i joneve klorure është i rëndësishëm në shumë fusha si diagnostikimet klinike, monitorimin e mjedisit dhe aplikime të ndryshme industriale. Në këtë punim prezantohet një metodë e re e përcaktimit analitik të klorureve duke përdorur si elektrodë pune në celulën potenciometrike sensorin me membranë polimerike të përgatitur bazuar në letër dhe laps grafiti. (Christopher, *et al* 2016; Kawde *et al* 2016). Hapi i parë i procedurës analitike është studimi i kushteve optimale të sensorit për të fituar një sinjal analitik të matshëm dhe performancë analitike të mirë. Është studiuar dhe vlerësuar performanca e mbi 130 sensorëve për të gjykuar mbi efektshmërinë e sensorit dhe metodës. Me sensorin e përgatitur është përcaktuar përmbajtja e klorureve në mostrën e ujit të pijshëm të ambalazhuar.

Materiali dhe metodat

Membrana polimerike e përdorur në këtë punim është: Bison Epoxy me përbërje kimike; rezinë epokside (bisfenol A diglucidil resinë eteri), amid i modifikuar (diaminoamid) me dendësi 1.16g/cm^3 ; modifikuesi i membranës është përdorur dodecil sulfat natriumi ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$.); Për përgatitjen e sensorit potenciometrik polimerik është përdorur letër transparente të tipit Apollo WO 100C-B; lapsa grafiti të fortësive të ndryshme 6B, 3B, 2B, etj. dhe ngjitës transparent si izolues elektrik. Si mjedis për matjet janë përdorur tretësira standarde KCl (1M; 10^{-1}M ; 10^{-2}M ; 10^{-3}M) dhe Na_2SO_4 (1 M; 10^{-1}M ; 10^{-2}M ; 10^{-3}M), (Gründler, 2007).

Matjet potenciometrike janë kryer duke përdorur aparaturën elektrokimike WTW inoLab 735 pH/Jono Metër të lidhur me celulën elektrokimike. Rolin e celulës e luan një gotë kimike me vëllim 40 mL prej qelqi, në të cilën janë vendosur dy elektroda: elektroda referuese e modelit [HI-5311] Ag/AgCl/Cl⁻ dhe sensori jonoselektiv membranor i përgatitur në laborator. Sensori potenciometrik është përgatitur në katër faza (fig. 1) (Fayose *et al*, 2017).

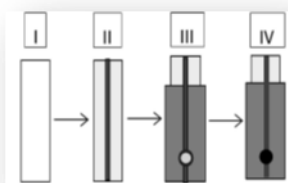


Figura 1. I) Trajtimi i letrës transparente me letër abrazive; II) Vizatimi i kontaktit elektrik me laps grafiti; III) Aplikimi i materialit izolues (letër ngjitëse transparente); IV) Pikimi i materialit të membranës polimerike

Membrana polimerike është modifikuar me dodecil sulfat natriumi i cili është një surfaktant anionik. Inkorporimi i tij në membranën polimerike konsiston në lidhjen e pjesës hidrofobike me qendrat aktive të membranës polimerike dhe pjesa hidrofilike OSO_3^- është e drejtuar drejt fazës ujore. (Vasjari, 2015).

Procedura e matjeve

Matjet potenciometrike janë kryer fillimisht me sensor të përgatitur si më sipër ku membrana polimerike e është modifikuar me DSNa në gjendje të ngurtë ose në formë të tretësirës ujore sipas një raporti të caktuar me rezinën epokside. U ndërtua celula potenciometrike; me elektrodën referuese dhe atë të punës, në të cilën janë shtuar 30 ml H_2O të distiluar dhe më pas janë bërë shtesa të klorureve (10^{-5} M , 10^{-4} M , 10^{-3} M , 10^{-2} M , 10^{-1} M). Pas çdo shtese është regjistruar vlera e potencialit të matur dhe është ndërtuar lakorja e kalibrimit $E=f(\log C)$. (Harvey, 1999)

Pas zgjedhjes së mënyrës më të mirë të modifikimit, studimi vazhdoi për mënyrën e paratrajtimit të sensorëve. Një pjesë e tyre u vendosën për 24 orë në H_2O të distiluar dhe një pjesë në tretësirë $\text{KCl } 10^{-3}\text{ M}$ më pas u kryen matje potenciometrike si më sipër. U ndërtuan lakoret e kalibrimit dhe u zgjodh mënyra më e përshtatshme e paratrajtimit.

Është studiuar lloji i lapsit, më i përshtatshmi për të realizuar kontaktin elektrik. U morën 7 lloje lapsash të modeleve të ndryshme (6B, 3B, 2B etj.) ku me secilin prej tyre u përgatitën dhe u analizuan 3-4 sensorë të modifikuar me $\text{DSNa}_{\text{-tret}}$ dhe të paratrajtuar me tretësirë $\text{KCl } 10^{-3}\text{ M}$. Krahasimi i parametrave të lakoreve të kalibrimit për secilin rast ndihmon për përzgjedhjen e lapsit më të përshtatshëm. (James, *et al*, 1984).

Është studiuar sasia e DSNa të përdorur për modifikim. Janë përgatitur sensorë të modifikuar me 5 mg, 15mg dhe 25mg DSNa të tretur në 5 μL H_2O të distiluar për të njëjtën sasi të rezinës epokside, 5g. Parametrat analitikë të lakoreve të kalibrimit të ndërtuara pas matjeve potenciometrike

për çdo rast, ndihmojnë të arsyetohet mbi sasinë e përshtatshme të modifikuesit.

Me sensorin e potimizuar është bërë përcaktimi i klorureve në një mostër reale, ujë i ambalazhuar. Janë marrë për analizë 30 ml mostër në të cilën u bënë disa shtesa të tretësirës standarde të Cl. Pas çdo shtese të bërë është regjistruar vlera e potencialit dhe është llogaritur përqëndrimi i joneve klorure ne mostër.

Rezultatet dhe diskutimi

Studimi i mënyrës së modifikimit të membranës polimerike të sensorit potenciometrik është bazuar në krahasimin e paramerave të performancës së lakoreve të kalibrimit të përfutuara nga sensorë me membrana të modifikuara në mënyra të ndryshme: me DSNa në gjendje të ngurtë dhe DSNa e tretur në 5 μL H₂O të distiluar.

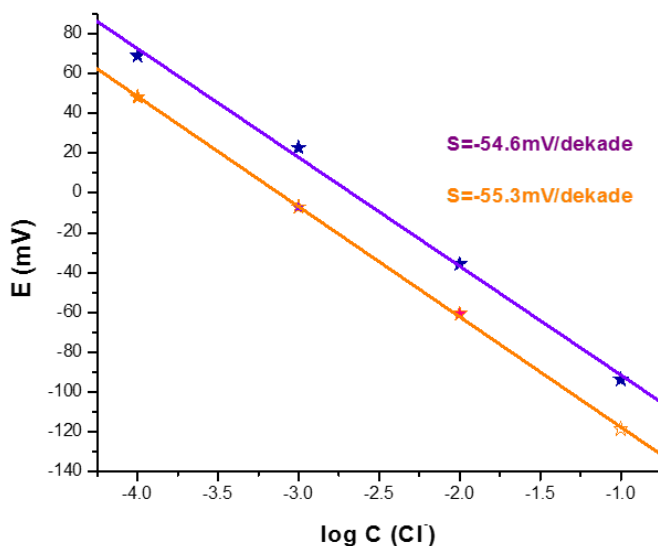


Figura 2. Lakore kalibrimi e matjeve potenciometrike për sensorin e modifikuar me tretësire ujore të DSNa

Në figurën 2 janë paraqitur lakore kalibrimi të matjeve potenciometrike me sensorë të modifikuar me tretësirë ujorë të modifikuesit të cilët në krahasim me modifikimin me modifikues të ngurtë kanë ndjeshmëri më të lartë dhe koeficient korrelacioni më të mirë (R^2 : 0.9997; 0.9981).

Ruajtja e sensorëve në mjediset e duhura kimike është një kriter i rëndësishëm i përdorimit të suksesshëm për sensorin në matjet potenciometrike. Për këtë arsye, sensorët janë paratrajtuar në dy mënyra: pa praninë e anionit që përcaktohet (H₂O i distiluar) dhe në prani të anionit që

do të përcaktohet (Cl^-). Trajtimi i sensorëve në H_2O të distiluar përpara fillimit të matjeve potenciometrike ka rezultuar me ndjeshmëri të ulët dhe linearitet jo të mirë ($R: 0.6696-0.7775$).

Është konstatuar që sensorët e paratrajtuar duke i zhytur në tretësirën e jonit përkatës (10^{-3} M Cl^-) për 24 orë, përgjigjen ndaj analitit me ndjeshmëri shumë të mirë ($S > 50 \text{ mV/dek}$), dhe linearitet të mirë në zonën e punës nga 10^{-4} M Cl^- deri 10^{-1} M Cl^- . Gjithashtu sjellja e këtyre sensorëve është e përsëritshme. Në figurën 3 janë paraqitur matje të përsëritura të dy sensorëve të paratrajtuar në mjedis $\text{KCl } 10^{-3} \text{ M}$.

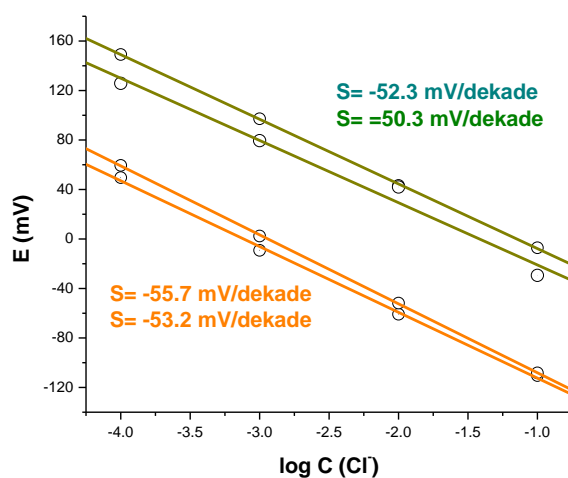


Figura 3. Lakore kalibrimi të njëpasnjëshme të dy sensorëve të paratrajtuar në 10^{-3} M KCl për 24 orë

Për krijimin e kontaktit elektrik të grafitit janë studiuar lapsat 6B, 3B, 2B, B, HB, F, H. Analiza krahasuese e parametrave analitikë është kryer për të evidentuar lapsin më të përshtatshëm për krijimin e kontaktit elektrik të sensorit. Për çdo lloj lapsi janë analizuar tri-katër sensorë dhe janë kryer disa matje paralele potenciometrike për të gjykuar mbi përsëritshmërinë dhe qëndrueshmërinë e sensorit (tab. 1). Për përcaktimin e anionit klorur lapsi i duhur prej serisë së studiuar ka rezultuar 2B dhe 3B, fakt i vrojtueshëm në parametrat analitikë të listuar në tabelën 1. Lapsi i modelit H rezulton jo i favorshëm, për shkak të mungesës së përsëritshmërisë, linearitetit dhe sinjalit elektrik (potencialit) të paqëndrueshëm gjatë kryerjes së matjeve potenciometrike. Në përgjithësi cilësia e lapsave për krijimin e kontaktit elektrik të sensorëve ka rezultuar sipas kësaj rradhe $H < HB < F < 6B < B < 3B < 2B$.

Tabela 1. Parametrat analitikë të sensorëve të përgatitur me lapsa me fortësi të ndryshme

<i>Kodi i sensorit</i>	<i>N (nr. matjeve)</i>	<i>Ndjeshmëria mesatare(mV/dekadë)</i>	<i>R²</i>	
6B	30	2	-12.61	0.9695-0.9777
	32	3	-25.26	0.9776-0.9936
	33	4	-52.46	0.9972-0.9988
3B	38	2	-54.20	0.9988-0.9998
	39	2	-53.89	0.9776-0.9997
	40	3	-52.95	0.9667-0.9986
2B	45	2	-54.76	0.9069-0.9976
	46	2	-54.45	0.9984-0.9999
	47	2	-54.98	0.9971-0.9998
	48	4	-52.29	0.9528-0.9998
B	53	2	-44.75	0.9397-0.9456
	54	2	-49.02	0.9961-0.9993
	55	3	-48.75	0.9977-0.9994
HB	61	2	-44.84	0.9771-0.9896
	62	2	-7.91	0.9668-0.9968
F	70	2	-42.32	0.9614-0.9774
	72	2	-16.86	0.9037-0.9418
H	78	2	-13.35	0.8980-0.9820

Dodecil sulfati i natriumit është modifikuesi i membranës polimerike dhe luan një rol të rëndësishëm në mekanizmin veprues të sistemit potenciometrik. Për këtë qëllim është studiuar përqendrimi i tij në membranën polimerike për të fituar sensorë me ndjeshmëri të lartë dhe përgjigje analitike sa më të mirë. Janë përgatitur dhe studiuar sensorët me membrane polimerike ku përmbajtja e modifikuesit ka qënë 5; 15; 25 mg të homogjenizuar në të njëjtën sasi polimeri. Nga studimi i parametrave të lakoreve të kalibrimit në përcaktimin e jonit Cl⁻ sensorët e modifikuar me 5mg DSNa (0.3%), kanë rezultuar me ndjeshmëri më të lartë (-56.32 mV/dek) dhe me rritjen e sasisë së modifikuesit, ndjeshmëria zvogëlohet lehtësisht në 54.34 mV/dek dhe 53.19 mV/dek.

Përcaktimi i koeficientit të selektivitetit është një ndër pikat më të rëndësishme për karakterizimin e një sensori të ri potenciometrik (Vasjari,

2015). Sipas metodës së tretësirave të veçanta përcaktimi i tij bazohet në lakoret e kalibrimit të jonit kryesor dhe atij interferues.

Është studiuar interferenca e joneve sulfatë në përcaktimin potenciometrik të joneve Cl⁻ bazuar në këtë metodë (fig. 5). Për vlerën e potencialit ku $E_{SO_4^{2-}} = E_{Cl^-} = 32.1 \text{ mV}$ rezulton:

$$[Cl^-] = 10^{-3.5} \text{ M} \quad [SO_4^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$$

$$K_{Cl^-SO_4^{2-}} = \frac{[Cl^-]}{[SO_4^{2-}]} = \frac{(10^{-3.5})}{(10^{-2})} = 0.0316 .$$

Koeficienti potenciometrik i selektivitetit 0.0316 është < 1 tregon selektivitet të mirë të membranës për jonet klorure. EJS membranore është mbi 30 here më e selektiv ndaj jonit klorur krahasuar me jonin sulfat.

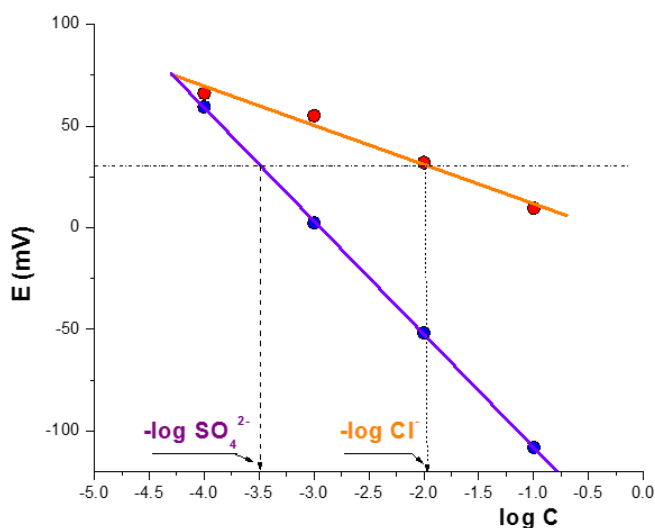


Figura 4. Përcaktimi i $K_{Cl^-SO_4^{2-}}$ sipas metodës së tretësirave të veçanta

Pas optimizimeve të paraqitura më sipër u përgatit një seri e re sensorësh për përcaktime në mostra reale të ujit të pijshëm të ambalazhuar. Për përcaktimin e Cl⁻ në mostër u përdor metoda e shtesave standarde.

Me të njëjtin sensor janë bërë përcaktime paralele (n=3), të së njëjtës mostër dhe përmbajtja e klorureve ka rezultuar $41.71 \pm 4.15 \text{ mg/l}$

Konkluzione dhe rekomandime

Në këtë punim prezantohet një metodë e re, e përgatitjes së elektrodës jonoselektive, duke u bazuar në letër, laps grafiti dhe rezine epokside të modifikuar. Kjo shërben si elektrodë pune në matjet potenciometrike.

Përparësitë e këtij modeli sensori potenciometrik janë: kosto e ulët, thjeshtësia në përdorim e përgatitje, selektiviteti, ndjeshmëria e lartë dhe qëndrueshmëria.

Modifikimi membranës polimerike me $DSNa_{-tet}$ është kusht i domosdoshëm për rritjen e performancës analitike. Sasia optimale e modifikuesit ($DSNa_{-ng}$) ka rezultuar 0.3%.

Paratrajtimi i sensorit potenciometrik në tretësirën e jonit analit që do të studiohet është një kusht thelbësor i suksesit në matjet potenciometrike.

Sensori potenciometrik i përgatitur me membranë polimerike dhe i modifikuar me dodecil sulfat natriumi është mbi 30 herë më selektiv ndaj jonit klorur krahasuar me jonin sulfat.

Lapsat më të përshtatshëm për krijimin e kontaktit elektrik janë 2B dhe 3B për anionin klorur.

Aplikimi i metodës në mostrën e ujit të pijshëm, të ambalazhuar, rezulton me përpikëri të mirë (rreth 10%).

Literatura

Gründler P. (2007): Chemical Sensors An Introduction for Scientists and Engineers Springer Berlin Heidelberg New York DOI 10.1007/978-3-540-45743-5; 1-13,137-166

Vasjari M. (2015): Sensorët dhe biosensorët elektrokimikë; 9-50 ISBN 978-9928-110-57-2

Harvey D. (1999): Modern Analytical Chemistry; 461-489 ISBN 0-07-237547-7

Kawde A.-N., Baig N., Sajid M. (2016): Graphite pencil electrodes as electrochemical sensors for environmental analysis: a review of features, developments, and applications ,RSC Advances ; 91325-91340

Christopher W. F., Dale A. C. Brownson, Ana P. Ruas de Souza, Elena Bernalte, Jesus I., Mauro B., Craig E.B (2016): Pencil it in: pencil drawn electrochemical sensing platforms, 141; 4055-4064

Boehle K., Mettakoonpitak J., Nantaphol S., Prinjaporn Teengam, Jaclyn A. A., Srisa-Art M., Charles S. H. (2016): Electrochemistry on Paper-based Analytical Devices: A Review ; 1420-1434

Fayose T., Mendek L , Ullahb S., Radu A. (2017): Single strip solid contact ion selective electrodes on a pencil-drawn electrode substrate, Anal. Methods, 2017, 9, 1213-1220 ;1213-1215

Çullaj A. (2010): Kimia e Mjedisit; 319-323

James N., Miller J, Miller C. (1984): Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry ;17-31;264-272 ISBN: 978-0-273-73042-2