JARC

ساخت الکترود سوربات گزین بر پایه PVC

منوچهر بهمئی* و امیر قزلو

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

دریافت: شهریور ۱۳۸۹، بازنگری: آبان ۱۳۸۹، پذیرش: دی ۱۳۸۹

چکیده: اسیدهای آلی و نمک‌های آن‌ها به دلیل توانایی در جلوگیری از رشد میکروارگانیسم‌ها درصنایع مواد غذایی، آرایشی و بهداشتی به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از این ترکیب‌ها پتاسیم سوربات است. در این پژوهش مشخص شد که می‌توان از ترکیب سوربات جیوه(I) ($Hg_2(sorbate)_2$) به عنوان یونوفر مناسب برای الکترود شناساگرغشایی بر پایه PVC حساس به یون سوربات در محیط آبی استفاده شود. پلی وینیل کلراید (Poly vinyl chloride: PVC) به عنوان بافت پلیمری، تری متیل دسیل آمونیوم برمید (Trimethyl Decyl Ammonium Bromide: TMDAB) به عنوان افزودنی یونی و دی اکتیل فتالات (Dioctyl Phthalate: DOP)، استوفنون (Acetophenon: AP) و استونیتریل (Acetonitryl: AN) به عنوان پلاستی سایزر بررسی شدند. بهترین نتیجه‌ها زمانی مشاهده شد که غشاهایی با ترکیب درصد ۳۳:۲:۲:۶۳ از PVC : Ionophor : IonicAdditive : AP ساخته شد. این الکترود در گستره غلظتی مناسبی از یون سوربات ($4/5\times10^{-5}$ M – 1×10^{-1})، با شیب نرنستی ۵۷/۸۷ mV/dec کار می‌کند. حد تشخیص پایین الکترود 2×10^{-5} M است. همچنین الکترود پیشنهادی به طور موفقیت آمیزی برای اندازه‌گیری سوربات پتاسیم موجود در نمونه سس مایونز به کار گرفته شده است.

واژه‌های کلیدی: الکترود سوربات گزین، غشای PVC، سوربات پتاسیم.

مقدمه

امروزه با توجه به تغییر شیوه زندگی، بشر به مصرف غذاهای آماده روی آورده است. دراین میان کارخانجات تولید کننده مواد غذایی برای افزایش زمان ماندگاری (زمان لازم برای تولید، انبار، توزیع و مصرف) لزوما از مواد نگهدارنده استفاده می‌کنند.

اسید سوربیک (Sorbic Acid) و نمکهای سدیم (Sodium Sorbate) و پتاسیم (Potassium Sorbate: KSOB) آن از مهمترین مواد نگهدارنده هستند که به عنوان ضد باکتری و جلوگیری از رشد کپک و مخمر در مواد غذایی کارخانه‌ای و مواد آرایشی و بهداشتی به آن‌ها افزوده می‌شوند [۱].

*عهده‌دار مکاتبات: mbahmaie@savola.com

سوربات پتاسیم به دلیل خواص ضد باکتری و ویژگی‌هایی مانند حساسیت کمتر بدن انسان به این ترکیب، به عنوان محافظت کننده پرکاربردی در فراوردهای خوراکی صنعتی به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود. با توجه به این که میزان مجاز مصرف روزانه برای اسید سوربیک و نمک‌های آن حداکثر ۲۵ mg/kg وزن انسان است [۲]. بنابراین کنترل این ترکیب در مواد غذایی ضروری است تا در گستره مجاز استفاده شوند.

دراین میان کارشناسان کنترل کیفیت مواد غذایی علاقه دارند که در زمانی کوتاهتر به ارزیابی نمونه‌های غذایی بپردازند. با توجه به پیوسته بودن فرایندهای تولیدی، سریع بودن روش‌های آنالیز کمک فراوانی به ظرفیت تولید می‌کنند. روش‌های موجود برای تعیین میزان این ترکیب اسپکتوفتومتریک [۴ و۳]، GC [۵]، GC-MS [۶] و HPLC [۷، ۸ و ۹] پیچیده، طولانی و خسته کننده است. با عنایت به این مطالب ما در این پژوهش با توجه به روش‌های پتانسیومتری که سریع، ساده و ارزان هستند و با به کار گیری تئوری الکترودهای غشایی و در ادامه کار انجام شده بر پایه الکترود ساخته شده بر پایه پودر کربن [۱۰] یک غشا مناسب بر پایه PVC حاوی یونوفر $Hg_2(SOB)_2$ [۱۰] تهیه کردیم.

بخش تجربی

مواد

سوربات پتاسیم (KSOB) دی اکتیل فتالات (DOP)، و تری متیل دسیل آمونیوم برمید (TMDAB) تهیه شده از شرکت سیگما–آلدریچ، استونیتریل (Acetonitryl: AN)، استوفنون (AP)، تتراهیدروفوران (Tetrahydrofuran: THF)، نیترات جیوه (I) و نمک‌های دیگر همه تهیه شده از شرکت مرک با بالاترین درجه خلوص بدون هیچ گونه عمل خالص سازی استفاده شده است. همچنین در تمام مراحل کار از آب دوبار تقطیر شده بدون یون استفاده نمودیم.

دستگاه‌ها و ابزار

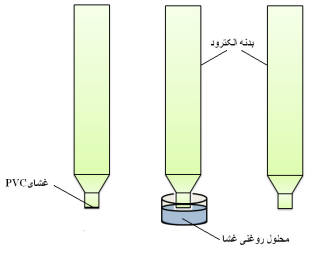
برای اندازه‌گیری پتانسیل از یک ولت سنج VOLTCRAFT مدل M-3850 با دقت ۰٫۲ mV± در دمای ۲۵°C استفاده شده است. برای الکترود مرجع داخلی وبیرونی از الکترودهای Ag/AgCl استفاده کرده ایم. برای روش مقایسه‌ای از طیف سنج Uv-vis ساخت شرکت UNICO مدل 4802 Double Beam Scanning Spectrophotometer ستفاده شده است.

تهیه یونوفر

یونوفر مورد استفاده مطابق با روش کار مرجع [۱۰] تهیه شده است. برای تهیه یونوفر، ابتدا نمک نیترات جیوه (I) را در آب بدون یون حل نموده، سپس محلول سوربات پتاسیم را با غلظت $1,0\times10^{-3}$ M تهیه نموده به آرامی به محلول نیترات جیوه (I) می‌افزاییم. همزمان با افزودن محلول سوربات پتاسیم، رسوب قهوه ای رنگ سوربات جیوه(I) ($Hg_2(SOB)_2$) تشکیل می‌شود. با استفاده از کاغذ صافی واتمن شماره ۱ رسوب را صاف کرده، با آب مقطر بدون یون شستشو داده آن را در دسیکاتور قرار می‌دهیم تا به‌طور کامل خشک گردد. سپس آن را برای مراحل بعدی در ظرفی مناسب و به دور از نور نگه داری می‌نماییم.

تهیه غشا

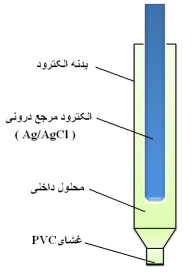
برای تهیه غشا، ابتدا ۳۳ mg پودر PVC، ۲mg یونوفر سوربات جیوه (I)، ۲mg افزودنی یونی تری متیل دسیل آمونیم برمید و ۶۳ mg پلاستی سایزر AP را داخل یک بشر ۵ mL ریخته، سپس مخلوط را در ۲ mL تتراهیدروفوران حل می‌نماییم. به عنوان بدنه الکترود، از یک لوله سرنگ استفاده می‌نماییم. برای تهیه الکترود نوک سرنگ را در مخلوط روغنی تهیه شده فرو میبریم، چند لحظه صبر کرده تا مایع از نوک لوله بالا بیاید و غشای نیمه شفافی در انتهای آن تشکیل گردد. به آرامی سرنگ را از مخلوط خارج کرده و در هوای آزاد آزمایشگاه در سکون قرار دادیم تا غشا به‌طور کامل خشک شود (شکل ۱).



شکل ۱ مراحل قراردادن غشا در نوک الکترود

تهیه الکترود

پس از آماده شدن غشا طبق بخش قبل، داخل الکترود را با محلول پتاسیم سوربات M $^{-3}$۱۰×۱٫۰ پر کرده، و انتهای دارای غشا الکترود را نیز درون محلول M $^{-3}$۱۰×۱٫۰ پتاسیم سوربات به مدت ۴ روز قرار می‌دهیم، تا دو سوی غشا به تعادل برسد. پس از آماده سازی غشا، یک الکترود Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع داخلی درون محلول داخلی قرار داده تا الکترود آنیون گزین حساس به سوربات آماده گردد (شکل ۲).



شکل ۲ شمای الکترود سوربات گزین

اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری

اندازه‌گیری نیروی الکتروموتوری (EMF) برای الکترود حساس به یون سوربات به‌وسیله‌ی سل زیر صورت گرفت:

| غشا PVC | محلول داخلی| Ag | AgCl , KCl (sat'd)

محلول نمونه |KCl (sat'd) , AgCl |Ag

گزینش پذیری

برای تعیین ضریب گزینش پذیری (K_{IJ}^{SSM}) الکترود ساخته شده از روش محلول مجزا (Separate Solution Methods:SSM) استفاده شده است، که مقدار K_{IJ}^{SSM} را می‌توان از طریق معادله ۱ [۱۲و۱۱] محاسبه نمود:

معادله ۱

$$K_{IJ}^{SSM} = [\, a_I / a_J^{(Z_I / Z_J)} \,] = \exp\{ Z_I (F/RT) (E_I - E_J)\}$$

در این معادله a_I فعالیت یون اصلی، a_J فعالیت یون مزاحم، Z_I بار یون اصلی، Z_J بار یون مزاحم، E_I پتانسیل محلول یون اصلی، E_J پتانسیل محلول یون مزاحم، F ثابت فاراده، R ثابت گازها و T دما بر حسب کلوین است (جدول ۲).

اثر pH بر پاسخ دهی الکترود

اثر pH بر پاسخ دهی الکترود در محلول M $^{-3}$۱۰×۱٫۰ از آنیون سوربات در گستره ۱٫۵ < pH < ۱۳٫۵ آزمایش شد. pH محلول‌ها به وسیله محلول‌های KOH و HCl تنظیم شد (شکل ۴).

نتیجه‌ها و بحث

شیب پاسخ الکترود

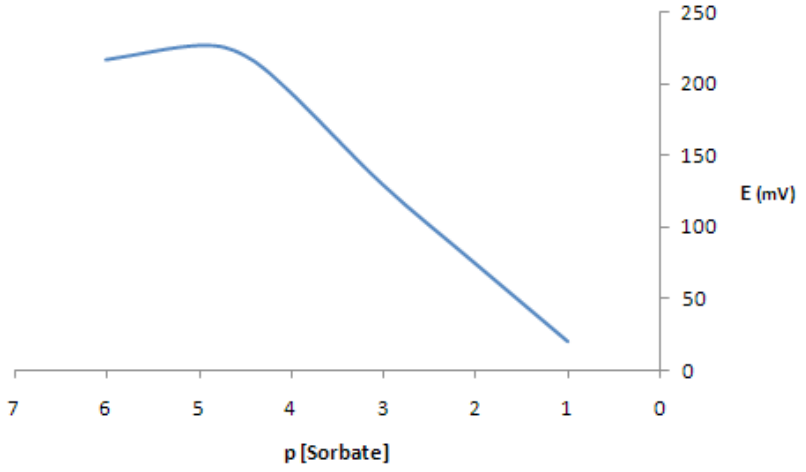
با توجه به نتیجه‌ها نشان داده شده در (جدول ۱) و شیب

جدول ۱ ترکیب درصدهای متفاوت اجزاهای غشا

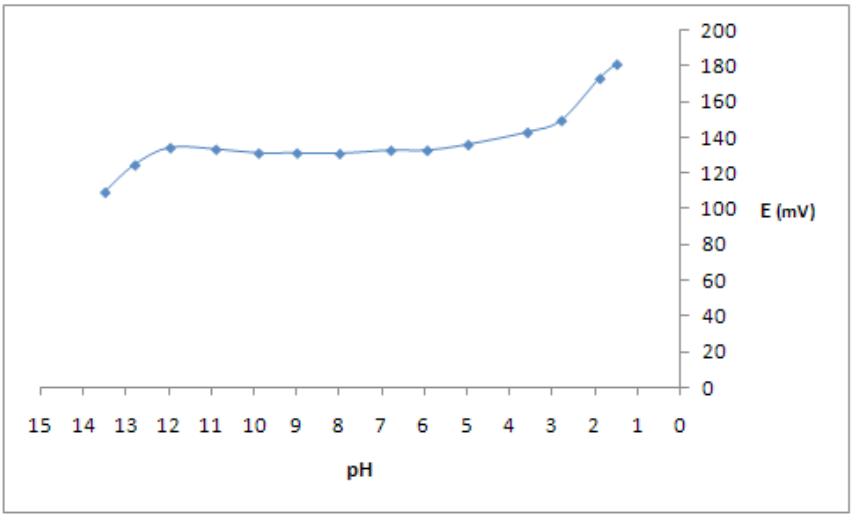
غشا	٪ یونوفر	٪ افزودنی یونی	٪ پی وی سی	پلاستی سایزر و ٪ پلاستی سایزر		شیب پاسخ mV decade^{-1}
۱	۵	۲	۳۴٫۰	۵۹٫۰	AN	۲۱٫۵۰
۲	۵	۲	۳۳٫۰	۶۰٫۰	AN	۲۵٫۲۵
۳	۵	۲	۳۳٫۰	۶۰٫۰	DOP	۲۸/۷۰
۴	۲	۲	۳۳٫۵	۶۲٫۵	DOP	۲۰٫۰۰
۵	۳	۳	۳۴٫۰	۵۹٫۰	AP	۳۰٫۹۰
۶	۲	۲	۳۳٫۰	۶۳٫۰	AP	۵۷٫۹۰

جدول ۲ ضرایب گزینش پذیری پتانسیومتری (روش محلول مجزا)

آنیون	ضریب گزینش پذیری ($K_{I,J}^{SSM}$)
Citrate	۲٫۶۵×۱۰$^{-۵}$
Acetate	۲٫۸۴×۱۰$^{-۵}$
Tartarate	۱٫۲۸×۱۰$^{-۵}$
Vitamin C	۲٫۷۵×۱۰$^{-۵}$
Nitrate	۲٫۹۹×۱۰$^{-۵}$
Nitrite	۳٫۱۴×۱۰$^{-۵}$
Bicarbonate	۳٫۰۵×۱۰$^{-۵}$



شکل ۳ نمودار شیب پاسخ الکترود سوربات گزین



شکل ۴ نمودار اثر pH بر پاسخ الکترود سوربات گزین

پاسخ‌های به دست آمده، الکترود با ترکیب درصد ۳۳:۲:۲:۶۳ از PVC : Ionophor : IonicAdditive : AP عملکردی مناسب با شیب ۵۸±۰٫۲۶ mV/dec، بسیار نزدیک به شیب نرنستی و در گستره خطی $۴٫۵\times۱۰^{-۵}$ M – ۱×۱۰^{-۱} (شکل ۳) از خود نشان می‌دهد.

گزینش پذیری

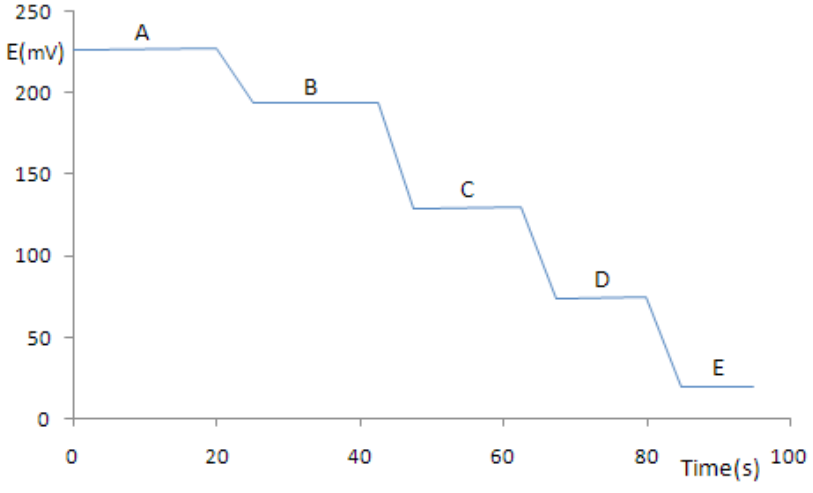
در این پژوهش ضرایب گزینش پذیری به روش محلول مجزا تعیین شده‌اند که در(جدول ۲) گزارش شده‌اند. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود آنیون‌های تک ظرفیتی، دو ظرفیتی و سه ظرفیتی در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این آنیون‌ها با توجه به محتوای مواد غذایی صنعتی انتخاب شده‌اند.

اثر pH بر پاسخ دهی الکترود

افزایش مشاهد شده در پتانسیل پاسخ الکترود سوربات گزین در pHهای کمتر از ۵ (شکل ۴) می‌تواند مربوط به کاهش غلظت آنیون سوربات به دلیل تشکیل سوربیک اسید (pKa = ۴٫۷۵) نامحلول در محیط آبی است. در pHهای بالاتر از ۱۲ اثر مزاحمت یون OH^- را می‌توان باعث کاهش پتانسیل پاسخ الکترود دانست. علت این امر نیز پاسخ دهی الکترود به هر دو یون سوربات و OH^- موجود در محلول مربوط می‌شود که باعث گزارش غلظت سوربات بیش از مقدار واقعی می‌شود (شکل ۴).

زمان پاسخ دهی و طول عمر الکترود

زمان پاسخ دهی یک فاکتور مهم برای الکترود یون گزین است. در این پژوهش زمان پاسخ دهی هر الکترود را با تغییر غلظت یون سوربات در گستره غلظت $۱٫۰\times۱۰^{-۶}$ M – $۱٫۰\times۱۰^{-۱}$ بررسی کردیم. به این صورت که الکترود در رقیق ترین محلول وارد شد، تغییرات پتانسیل و زمان طی شده تا ثابت شدن پتانسیل، ثبت شدند. پس از ثابت شدن مقدار پتانسیل، الکترود از محلول در حال اندازه‌گیری خارج شد و با آب مقطر بدون یون شستشو داده شد، سپس وارد محلول غلیظ تر شد و راحل تا اندازه‌گیری پتانسیل غلیظ ترین محلول ($۱٫۰\times۱۰^{-۱}$ M) وثبت داده‌ها ادامه یافت. زمان پاسخ گویی الکترود ساخته شده کمتر از ۲۰ ثانیه است که مدت زمان بسیار خوبی برای الکترودهای یون گزین است. نتیجه‌ها پاسخ غشا بهینه در (شکل ۵) آورده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که الکترود در گستره خطی $۴٫۵\times۱۰^{-۵}$ M – ۱×۱۰^{-۱} با تکرارپذیری بالا و با طول عمری حدود یک ماه بدون تغییرمعنی داری در پاسخ الکترود عملکردی مناسب از خود نشان می‌دهد، و



شکل ۵ نمودار زمان پاسخ دهی الکترود به یون سوربات با غلظت های:

A: ۱×۱۰^{-۵} M, B: ۱×۱۰^{-۴} M, C: ۱×۱۰^{-۳} M, D: ۱×۱۰^{-۲} M, E: ۱×۱۰^{-۱} M

جدول ۳ نمونه واقعی سس مایونز

پاسخ الکترود (ppm)	شماره نمونه
۷۳۲٫۰ ppm	۱
۷۷۸٫۲ ppm	۲
۷۵۰٫۱ ppm	۳
۷۶۸٫۷ ppm	۴
۷۶۸٫۷ ppm	۵
۷۴۱٫۰ ppm	۶
۷۳۲٫۰ ppm	۷
۷۵۲٫۹۶ ppm	میانگین پاسخ‌های الکترود
۷۸۵٫۰ ppm	اندازه‌گیری با روش Uv-vis
± ۱۸٫۹۸ ppm	± SD
± ۵۲٫۲	± RSD (CV) %
-۴٫۰۸٪	E_r

شیب پاسخ در طی زمان طول عمر الکترود اندکی کاهش می‌یابد.

کاربرد تجزیه ای

داده‌های مربوط به اندازه‌گیری میزان سوربات پتاسیم موجود در نمونه حقیقی سس مایونز به‌وسیله‌ی الکترود سوربات گزین ساخته شده در (جدول ۳) آورده شده است. روش طیف سنجی Uv-vis به عنوان روش مقایسه‌ای در نظر گرفته شده است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله به این وسیله، مراتب تشکر خویش را از مساعدت پژوهش و پرسنل محترم آزمایشگاه‌های تحقیقاتی دانشکده شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال ابراز می‌دارند.

مراجع

[1] Eastman Chemical Company; Sorbic Acid and Potassium Sorbate as Cosmetic Preservatives, Printed in U.S.A.; 1-17; April 1998.

[2] FAO/WHO, AOAC, JECFA

[3] AOAC Official Methode of Analysis; AOAC Official Methode, 974.10; AOAC Official Methode of Analysis, 47. 3.; 37, 25; 2000.

[4] Molina A. R., Alonso E. V., Cordero M T. S., de Torres A. G., Pavon J. M. C.; Laboratory Robotics and Automation.; 11(5), 299-303; 1999.

[5] AOAC Official Methode of Analysis, AOAC Official Methode, 983.16.; AOAC Official Methode of Analysis, 47. 3. 05; 9; 2000.

[6] De Luca C., Passi S., Quattrucci E.; Food Additives and Contaminants, 12(1), 1-7; 1995.

[7] Mihyar G. F., Yousif A. K., Yamani M. I.; Journal of Food Composition and Analysis, 12, 53-61; 1999.

[8] Hannisdal A.; Z Lebensmittel Untersuchung Forschung, 194, 517-519; 1992.

[9] Kantasubrata J., Imamkhasani S.; ASEAN Food Journal, 6(4), 155-158; 1991.

[10] Santini A. O., Pezza H. R., Carloni-Filho J., Sequinel R., Pezza L.; Food Chemistry, 115 ,1563–1567; 2009.

[11] Umezawa Y., Bühlmann P., Umezawa k., Tohada K., Amemiya S.; IUPAC, Pure Appl. Chem., 72, 1851-2082; 2000.

[12] Bakker E., Pretsch E., Bühlmann P.; Anal. Chem. 72, 1127-1133; 2000.

JARC

Construction of a Sorbate Selective Electrode on PVC Bases

M. Bahmaei* and A. Ghezloo

Department of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch, Tehran, Iran

Recieved: June 2010, Revised: Aguest 2010, Accepted: Desember 2010

Abstract: Organic acids and its salts because of ability in prevention of microorganism growth are used widely in industrial food, cosmetics and toiletries. Potassium Sorbate (KSOB) is one of these compounds. In this study, it was found that Mercury (I) Sorbate($Hg_2(SOB)_2$) can be used as suitable ionophor for membrane indicator electrode based on Poly Vinyl Chloride(PVC) sensitive to sorbate ion in aqueous solutions.

PVC were used as polymeric base, Tri methyl Decyl Ammonium Bromide (TMDAB) were used as ionic additives and Dioctyl Phthalate(DOP), Acetophenon (AP) and Acetonitryl (AN) were used as plasticizers.

The best results were obtain when the membranes which having a composition PVC:Ionophor:Ionic Additive:AP in the ratio of 33:2:2:63 (w/w). This electrode work on suitable concentration range of sorbate ion (4.5×10^{-5} to 1.0×10^{-1} M), with a Nernstian slope of 57.87 mV $decade^{-1}$. Electrode detection limit is 2.0×10^{-5} M.

Also this proposed electrode has been used successfully for the determination of potassium sorbate on mayonnaise sauce sample.

Keywords: Sorbate Selective Electrode, PVC membrane, Potassium Sorbate

*Corresponding author Email: mbahmaie@savola.com