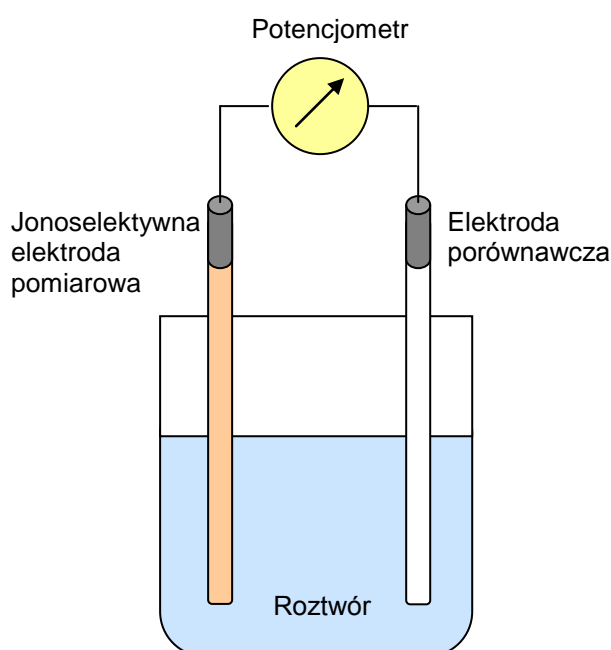


(Ćwiczenie nr 5)

Potencjometria – elektrody jonoselektywne

Wstęp

Metody potencjometryczne sprowadzają się do pomiaru siły elektromotorycznej SEM ogniwa złożonego z dwóch półogniw (elektrod) zanurzonych w badanym roztworze. Mierzona siła elektromotoryczna zależy od stężenia w roztworze oznaczanego składnika. Zasadniczym elementem układu pomiarowego służącego do oznaczeń potencjometrycznych jest elektroda zwana wskaźnikową oraz elektroda odniesienia. Układ do oznaczeń potencjometrycznych jest schematycznie przedstawiony na rys. 1.



Rys. 1. Schemat układu elektrod do pomiarów potencjometrycznych

Na granicy faz (powierzchnia elektrody – roztwór) ustala się równowaga, którą ogólnie można przedstawić w następującej postaci:



Potencjał elektrody zależy m.in. od właściwości chemicznych składników roztworu oraz wartości stężeń składników reakcji elektrodowych zarówno w postaci zredukowanej jak też utlenionej. Opisuje go równanie Nernsta:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2)$$

gdzie: E – potencjał elektrody

E^0 – standardowy potencjał elektrodowy

R – stała gazowa

T – temperatura w skali Kelwina

n – liczba elektronów biorących udział w reakcji elektrodowej

F – stała Faradaya

$[Ox]$ – stężenie molowe formy utlenionej (dla roztworów stężonych używa się aktywności a).

$[Red]$ – stężenie molowe formy zredukowanej (dla roztworów stężonych używa się aktywności a).

Wprowadzając liczbowe wartości stałych oraz zamieniając logarytmy naturalne na dziesiętne powyższy wzór przyjmuje postać:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (3)$$

W przypadku gdy formą zredukowaną jest czysta faza danego metalu wówczas jego aktywność wynosi jeden a równanie (3) przyjmuje następującą postać:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log([Ox]) \quad (4)$$

Ogólnie równanie Nernsta można zapisać w postaci:

$$E = E^0 + S \log([c_i]) \quad (5)$$

gdzie: S – nachylenie charakterystyki elektrody

Elektrody jonoselektywne:

Pod pojęciem elektrod jonoselektywnych rozumiemy przyrządy, których zasadniczym elementem jest membrana wykonana z materiału, na powierzchni którego w roztworze ustala się równowaga pomiędzy materiałem membrany a oznaczanymi jonami znajdującymi się w roztworze.

Równaniem opisującym potencjał elektrody jonoselektywnej jest **równanie Nikolskiego**:

$$E_m = E_m^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(a_m + \sum K_m a_s^{z_m/z_s} \right) \quad (6)$$

gdzie: a_m – aktywność jonu oznaczanego

a_s – aktywność jonu przeszkadzającego

z_m – ładunek jonu oznaczanego

z_s – ładunek jonu przeszkadzającego

K – współczynnik selektywności

Podstawiając w równaniu (6) wartości stałych R , F i temperatury $T = 298$ K oraz zamieniając logarytmy naturalne na dziesiętne otrzymujemy:

$$E_m = E_m^0 + \frac{0.059}{n} \log \left(a_m + \sum K_m a_s^{z_m/z_s} \right) \quad (7)$$

Równanie Nikolskiego można zapisać w formie ogólnej:

$$E_m = E_m^0 + S \lg \left(a_m + \sum K_m a_s^{z_m/z_s} \right) \quad (8)$$

gdzie: S – nachylenie charakterystyki elektrody

Uwaga: Dla elektrolitów przeznaczonych do analizy na ćwiczeniach, wyrażenie sumy w równaniu (8) jest równe „0” ponieważ w układzie brak jest dodatkowych jonów przeszkadzających w pracy elektrody, stąd $a_s = 0$.

We wzorach na potencjał elektrody występuje wielkość zwana aktywnością jonu a_m i a_s . Aktywność jonu obliczmy korzystając z zależności:

$$a_i = \gamma \cdot c_i \quad (9)$$

w którym współczynnik aktywności γ obliczamy z zależności:

$$-\log \gamma = \frac{An_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\kappa \sqrt{I}} \quad (10)$$

gdzie: A, B - stałe charakterystyczne dla danego rozpuszczalnika

κ - współczynnik charakterystyczny dla danego jonu w danych rozpuszczalniku

I - siła jonowa roztworu, definiowana jako:

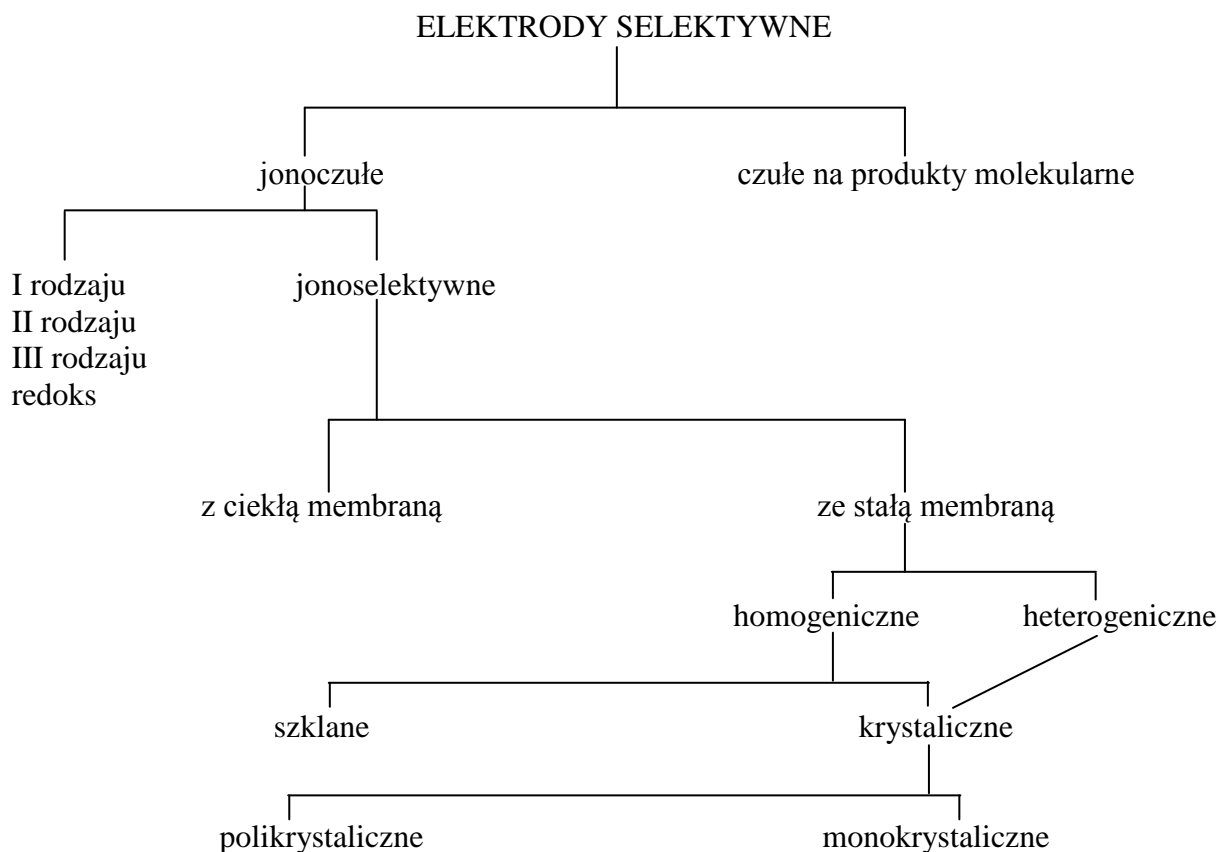
$$I = \frac{1}{2} \sum c_i n_i^2 \quad (11)$$

gdzie: c_i - stężenie i -tego jonu

n_i - ładunek i -tego jonu

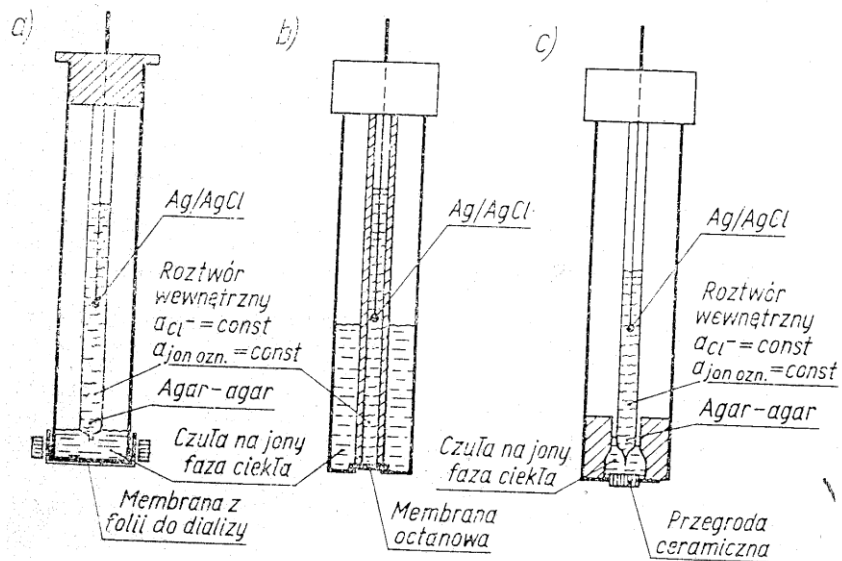
Podział elektrod jonoselektywnych.

Ogólny podział elektrod przedstawiono na rys. 2.



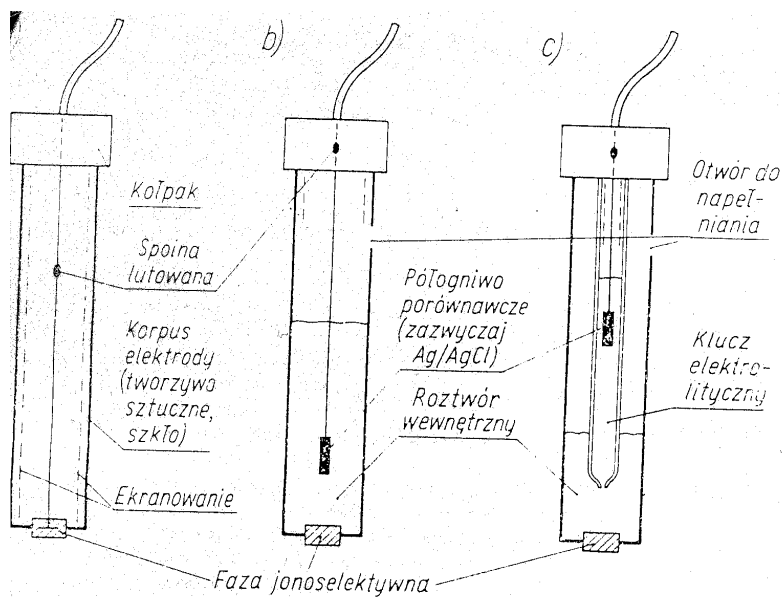
Rys. 2. Podział elektrod.

Przykłady konstrukcji elektrod jonoselektywnych z ciekłą membraną:



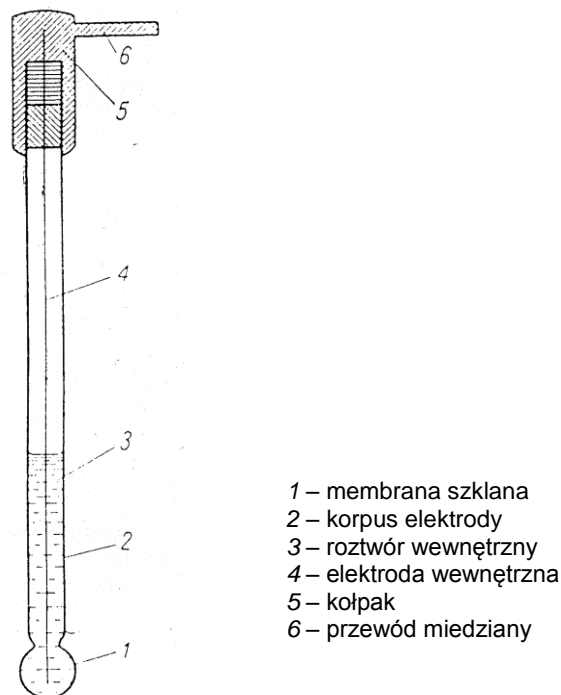
Rys. 3. Przykłady konstrukcji elektrod z ciekłą membraną.

Przykłady konstrukcji elektrod jonoselektywnych ze stałą membraną:



Rys. 4. Przykłady konstrukcji elektrod ze stałą membraną.

Elektroda szklana:



- 1 – membrana szklana
- 2 – korpus elektrody
- 3 – roztwór wewnętrzny
- 4 – elektroda wewnętrzna
- 5 – kołpak
- 6 – przewód miedziany

Rys. 5. Elektroda szklana.

Elektrody jonoselektywne mogą mieć zastosowanie np. w kontroli procesów technologicznych, ochronie środowiska, medycynie i biologii.

Podział metod potencjometrycznych:

1. Metoda krzywej kalibracji
2. Metoda dodatku wzorca
3. Metoda dodatku próbki do wzorca
4. Miareczkowanie potencjometryczne

Metody 1-3 należą do tzw. metod potencjometrii bezpośredniej, natomiast miareczkowanie potencjometryczne jest metodą pośrednią.

1. **Metoda krzywej kalibracji** – polega na sporządzeniu serii wzorców o określonym stężeniu i pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa pomiarowego. Na podstawie otrzymanych wyników sporządza się wykres zależności ΔE (SEM) jako funkcji $\log c_i$, bądź ΔE jako funkcji $\log a$. Następnie wyznaczamy wartość ΔE w próbce badanej i odczytujemy wartość stężenia z krzywej kalibracyjnej.
2. **Metoda dodatku wzorca** – polega na pomiarze SEM ogniwa złożonego z elektrody czulej na oznaczany typ jonu oraz elektrody odniesienia. Najpierw dokonujemy pomiaru w ściśle określonej objętości roztworu, którego stężenia nie znamy, następnie dodajemy ściśle określoną objętość oznaczanego jonu o znanym stężeniu czyli wzorca. **Metodę tę stosujemy gdy stężenie próbki jest znacznie mniejsze niż stężenie wzorca.** Stężenie oznaczanego jonu obliczymy ze wzoru:

$$c_x = \frac{c_w \cdot V_w}{10^{\frac{\Delta E}{S}} \cdot (V_x + V_w) - V_x} \quad (12)$$

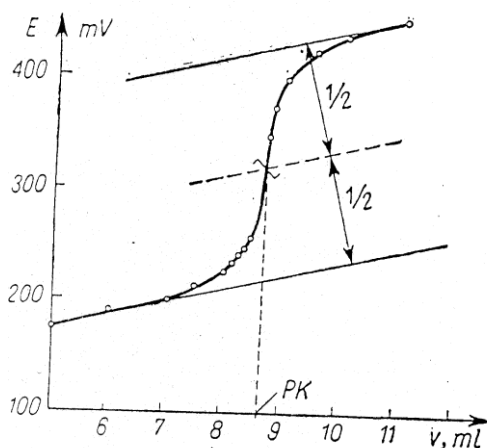
gdzie: V_w – objętość wzorca
 V_x – objętość roztworu
 ΔE – SEM ogniwa
 S – nachylenie charakterystyki elektrody
 c_w – stężenie wzorca

3. **Metoda dodatku próbki do wzorca** – jest metodą analogiczną do metody (2) z tą jednak różnicą, że **stężenie próbki jest znacznie większe niż stężenie wzorca**. Najpierw dokonuje się pomiaru ΔE ściśle określonej objętości roztworu wzorca a następnie dodaje ściśle określoną objętość roztworu próbki. Stężenie próbki obliczamy ze wzoru:

$$c_x = c_w \left[\frac{V_w + V_x}{V_x} \cdot 10^{\frac{\Delta E}{S}} - \frac{V_w}{V_x} \right] \quad (13)$$

gdzie: V_w – objętość wzorca
 V_x – objętość roztworu
 ΔE – SEM ogniwa
 S – nachylenie charakterystyki elektrody
 c_w – stężenie wzorca

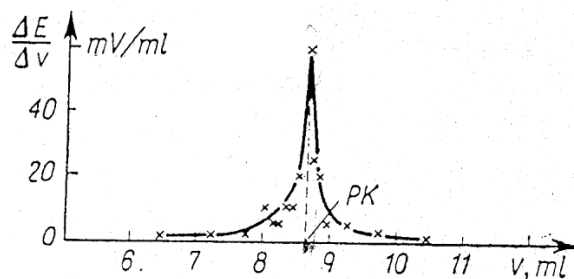
4. **Miareczkowanie potencjometryczne** – polega na pomiarze ΔE ogniwa zbudowanego z elektrody wskaźnikowej oraz elektrody odniesienia o stałym potencjale. ΔE tak zbudowanego ogniwa zmienia się wraz ze zmianą stężenia jonu biorącego udział w reakcji z odczynnikiem miareczkującym. Siłę elektromotoryczną mierzy się po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego a następnie wykreśla krzywą $E = f(V_{\text{odczynnika miareczkującego}})$. Z tak otrzymanej krzywej wyznacza się graficznie punkt przegięcia na krzywej miareczkowania (rys. 6).



Rys. 6. Wyznaczanie punktu końcowego miareczkowania (PK) z krzywej miareczkowania potencjometrycznego.

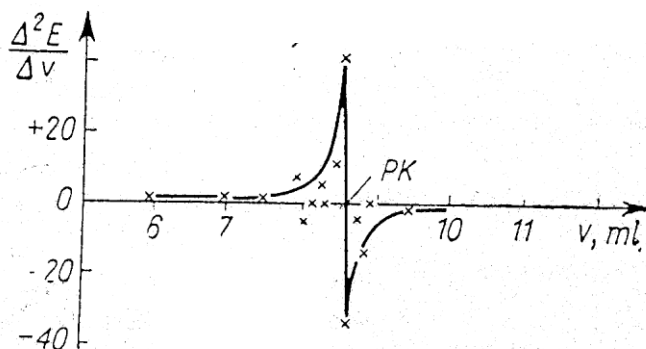
Inny sposób wyznaczania punktu końcowego miareczkowania polega na wykreśleniu krzywej **pierwszej pochodnej** funkcji $E = f(V)$ a więc $dE/dV = f(V)$.

Maksimum tej funkcji rzutuje się na oś odciętych i wyznacza w ten sposób objętość odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania (rys. 7 a).



Rys. 7 a. Wyznaczanie punktu końcowego miareczkowania (PK) metodą I pochodnej.

Dokładnym sposobem wyznaczania punktu końcowego miareczkowania jest **metoda drugiej pochodnej** funkcji $E = f(V)$. Punkt przecięcia krzywej z osią odciętych na wykresie $d^2E/dV^2 = f(V)$ wyznacza objętość odczynnika odpowiadającą punktowi końcowemu miareczkowania (rys. 7 b).



Rys. 7 b. Wyznaczanie punktu końcowego miareczkowania (PK) metodą II pochodnej.

Cel ćwiczenia:

Zapoznanie się z działaniem elektrod jonoselektywnych. Zastosowanie metod 1-4 z wykorzystaniem elektrod czułych na jony Cl^- oraz H^+ .

Odczynniki i aparatura:

Roztwory bazowe: 0,1 M HCl
0,1 M NaOH
aparatura pomiarowa: potencjometr
elektroda jonoselektywna na jony Cl^-
elektroda szklana czuła na jony H^+

Wykonanie:

Sporządzić serię roztworów wzorcowych o stężeniach jonów w zakresie $0,1 - 1 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$ (co 0,5 jednostki; użyć roztworu HCl o stężeniu $0,1 \text{ mol/dm}^3$ jako roztworu wyjściowego).

UWAGA: przed pomiarami należy dokładnie wypłukać elektrody wodą destylowaną!

I. Elektroda chlorkowa (jony Cl⁻)

1. Do suchej i czystej zlewki wlać taką objętość roztworu, aby elektroda pomiarowa i elektroda odniesienia były zanurzone do poziomu przykrywającego membrany elektrod. Zmierzyć i zanotować SEM ogniwa. Pomiary wykonać dla wszystkich roztworów wzorcowych, **rozpoczynając od roztworu o najniższym stężeniu!**

Stężenie roztworu mol/dm ³	Wartość SEM mV

2. Do suchej zlewki wlać 50 cm³ roztworu nr **1** (otrzymanego od prowadzącego ćwiczenia) i zmierzyć SEM ogniwa, następnie **nie wyjmując** elektrod dodać pipetą 10 cm³ roztworu wzorca o stężeniu 0,1 mol/dm³ i ponownie zmierzyć SEM.
3. Do suchej zlewki wlać 50 cm³ roztworu o stężeniu 5·10⁻⁴ mol/dm³ zmierzyć SEM ogniwa, a następnie nie wyjmując elektrod dodać 10 cm³ roztworu nr **2** i ponownie zmierzyć SEM.

II. Elektroda szklana (jony H⁺)

1. Do suchej i czystej zlewki wlać taką objętość roztworu, aby elektroda pomiarowa i elektroda odniesienia były zanurzone do poziomu przykrywającego membrany elektrod. Zmierzyć i zanotować SEM ogniwa. Pomiary wykonać dla wszystkich roztworów wzorcowych, **rozpoczynając od roztworu o najniższym stężeniu!**

Stężenie roztworu mol/dm ³	Wartość SEM mV

2. Do suchej zlewki wlać 50 cm³ roztworu nr **1** i zmierzyć SEM ogniwa, następnie **nie wyjmując** elektrod dodać pipetą 10 cm³ roztworu wzorca o stężeniu 0,1 mol/dm³ i ponownie zmierzyć SEM.
3. Do suchej zlewki wlać 50 cm³ roztworu o stężeniu 5·10⁻⁴ mol/dm³ zmierzyć SEM ogniwa a następnie nie wyjmując elektrod dodać 10 cm³ roztworu nr **2** i ponownie zmierzyć SEM.
4. Przeprowadzić miareczkowanie potencjometryczne roztworu nr **3** dozując z biurety 0,1 mol/dm³ roztwór NaOH. W trakcie miareczkowania zwracać uwagę na zmianę SEM po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego. Porcje (objętości dozowanego NaOH) dostosować do wielkości zmian SEM.

Opracowanie wyników:

Proszę opisać procedurę przygotowania roztworów wzorcowych.

I. Pomiary wykonane elektrodą chlorkową

1. Sporządzić wykres zależności $\log(C_i)$ od wartości SEM i w oparciu o wzór (5) wyznaczyć graficznie wartości S , E^0 oraz podać równanie prostej.
2. Proszę policzyć siłę jonową roztworów (I), współczynnik aktywności (γ) oraz $\log(\gamma)$, a następnie aktywność roztworów, korzystając z zależności (8), (9), (10) i (11). Następnie należy wyznaczyć graficznie wartości S , E^0 oraz podać równanie prostej.
3. Korzystając z krzywej kalibracyjnej wyznaczyć stężenie roztworu nr 1.
4. Obliczyć stężenie roztworu nr 1 metodą dodatku wzorca – zależność (11). Porównać wyniki otrzymane w punkcie 3 i 4.
5. Obliczyć stężenie roztworu nr 2 metodą dodatku próbki do wzorca – zależność (12)

II. Pomiary wykonane elektrodą szklaną

6. Sporządzić wykres zależności $\log(C_i)$ od wartości SEM i w oparciu o wzór (5) wyznaczyć graficznie wartości S , E^0 oraz podać równanie prostej.
7. Proszę policzyć siłę jonową roztworów (I), współczynnik aktywności (γ) oraz $\log(\gamma)$, a następnie aktywność roztworów, korzystając z zależności (8), (9), (10) i (11) wyznaczyć graficznie wartości S , E^0 oraz podać równanie prostej.
8. Korzystając z krzywej kalibracyjnej wyznaczyć stężenie roztworu nr 1.
9. Obliczyć stężenie roztworu nr 1 metodą dodatku wzorca – zależność (11). Porównać wyniki otrzymane w punkcie 3 i 4.
10. Obliczyć stężenie roztworu nr 2 metodą dodatku próbki do wzorca – zależność (12).
11. Wyznaczyć stężenie roztworu nr 3 metodą graficzną z wykresu $E = f(V)$ oraz $\Delta E/\Delta V = f(V)$.
12. Obliczyć liczbę moli jonów H^+ w roztworze nr 3.

Podsumowanie:

- proszę napisać wnioski z przeprowadzonych pomiarów, porównać stężenia roztworów uzyskane obiema metodami, a następnie oszacować ich dokładność.

Dane do obliczeń :

$A = 0,509$
 $B = 0,328$
 $\kappa_{H^+} = 9$
 $\kappa_{Cl^-} = 3$

Literatura:

1. W. Szczepaniak: *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, Warszawa 1996.
2. J. Minczewski, Z. Marczenko: *Chemia Analityczna*, PWN Warszawa 1980.
3. K. Camman: *Zastosowanie elektrod jonoselektywnych*, (tłum. z Niem.) WNT Warszawa 1977.