

POTENCJONETRIA I

1. Wyznaczanie charakterystyki **elektrody szklanej** i oznaczanie wartości pH badanych roztworów

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie krzywej kalibracyjnej elektrody szklanej oraz oznaczenie wartości pH roztworów otrzymanych do analizy.

Potencjał elektrod jonoselektywnych opisuje równanie Nikolskiego-Eizenmana :

$$E = E^o + \frac{2,303 RT}{nF} \times \log \left(a_i + K_{i/j}^{pot} a_j^{\frac{n}{z}} \right)$$

w którym: E^o – potencjał standardowy elektrody, a_i, a_j – aktywności jonów głównego i przeszkadzającego o wartościowościach n i z , $K_{i/j}^{pot}$ – współczynnik selektywności elektrody. Z równania tego wynika, że przy nieobecności jonów przeszkadzających „j” krzywa kalibracyjna elektrody – zależność pomiędzy E i $\log a_i$ – ma przebieg liniowy o nachyleniu 59,1 mV (25 °C) (wartość $\frac{2,303RT}{nF}$) przy dziesięciokrotnej zmianie aktywności jonów jednowartościowych ($n = 1$).

Elektrody szklane wykorzystywane w praktyce analitycznej swymi parametrami zwykle odbiegają od takiego teoretycznego modelu. Każdorazowo zachodzi zatem konieczność kalibracji elektrod. Kalibracja elektrody polega na wyznaczeniu rzeczywistej zależności siły elektromotorycznej* ogniwa pomiarowego złożonego z elektrody wskaźnikowej i elektrody porównawczej od aktywności oznaczanego jonu lub jego stężenia w warunkach stałej siły jonowej. W przypadku elektrody szklanej najczęściej wykonywanym oznaczeniem jest wyznaczenie wartości pH roztworów (pH – ujemny wykładnik aktywności jonów wodorowych w roztworze; $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$).

***UWAGA:** często terminy potencjał elektrody i siła elektromotoryczna ogniwa pomiarowego używa się zamiennie. Nie jest to ściśle. Potencjałów nie można bezpośrednio mierzyć. Wielkością mierzoną w potencjometrii jest zawsze siła elektromotoryczna ogniwa pomiarowego, którą współczesne przyrządy pomiarowe pozwalają mierzyć w warunkach praktycznie bezprądowych. Obserwowane podczas pomiarów różnice siły elektromotorycznej ogniwa pomiarowego są natomiast praktycznie równe odpowiednim różnicom potencjału elektrody.

Odczynniki i aparatura:

- Roztwory buforów
- pH-metr z elektrodą szklaną kombinowaną

Wykonanie ćwiczenia:

1. Elektrode szklaną – kombinowaną (w jednym korpusie znajdują się dwie elektrody tworzące ogniwo pomiarowe: szklana – wskaźnikowa i chlorosrebrowa – porównawcza) umocować w statywie.
2. Wykonać pomiary siły elektromotorycznej ogniw pomiarowych utworzonych z elektrody kombinowanej oraz roztworów wzorcowych.

W tym celu:

- na pH-metrze wybrać funkcję pomiaru potencjału.
- badany roztwór znajdujący się w zlewce lub w naczyniu plastikowym umieścić na mieszadle magnetycznym i zanurzyć w nim elektrodę szklaną. Elektroda powinna być zanurzona powyżej klucza elektrolitycznego elektrody chlorosrebrowej (wtopione włókno azbestowe z boku korpusu elektrody, ponad bańką elektrody szklanej, poprzez które roztwór wewnętrzny elektrody szklanej kontaktuje się z roztworem badanym).
- podczas pomiarów roztwory mieszać przy pomocy mieszadła magnetycznego, uważając aby wirujący pręcik magnetyczny nie uderzał w kruchą bańkę elektrody szklanej.
- wartość siły elektromotorycznej odczytać na pH-metrze, po ustabilizowaniu się jej wartości w momencie gdy jej wartość będzie stabilna z dokładnością ± 1 mV (zwykle po kilkudziesięciu sekundach).
- wykonać pomiary siły elektromotorycznej ogniwa pomiarowego po zanurzeniu elektrody szklanej kombinowanej w roztworach otrzymanych do analizy oraz w próbce wody wodociągowej.

Opracowanie wyników:

- 1) Wykreślić krzywą kalibracyjną elektrody – zależność zmierzonej siły elektromotorycznej od wartości pH roztworów wzorcowych. Wykres powinien wykorzystywać całą powierzchnię używanego papieru milimetrowego, ponieważ od jego wielkości i staranności wykonania zależy dokładność odczytu wartości pH analizowanych roztworów.
- 2) Znając zmierzone wartości siły elektromotorycznej ogniwa pomiarowego dla roztworów analizowanych, odczytać z krzywej kalibracyjnej odpowiadające im wartości pH.
- 3) Wyliczyć aktywności kationów wodorowych w analizowanych roztworach (podać je w jednostkach mol/l w postaci $A \cdot 10^{-B}$, gdzie A – liczba, B – całkowity wykładnik potęgowy).
- 4) Wyznaczyć parametry równania:
$$SEM = SEM^{\circ} + S \cdot (-pH) \qquad pH = -\log[H^{+}]$$
- 5) opisującego krzywą kalibracyjną elektrody, w którym S - rzeczywiste pochylenie krzywej kalibracyjnej [mV/pH] wyznaczane w procesie kalibracji elektrody.