

POTENCJOMETRIA I

2b Oznaczanie stężenia jonów miedziowych w roztworze za pomocą miedziowej elektrody jonoselektywnej

Celem ćwiczenia jest oznaczenie stężenia jonów miedzi w roztworze otrzymanym do analizy. Oznaczanie będzie przeprowadzone metodą potencjometrii bezpośredniej (metodą krzywej kalibracyjnej), przy użyciu miedziowej elektrody jonoselektywnej. Membrana miedziowej elektrody jonoselektywnej wykonana jest z mieszaniny siarczku srebra i siarczku miedzi. Elektroda umożliwia pomiar aktywności jonów miedziowych w roztworze, w przedziale stężeń $10^{-1} - 10^{-8}$ mol/l. W oznaczeniach nie przeszkadzają kationy jedno- i dwuwartościowe, poza Ag i Hg. Źródłem zakłóceń pracy elektrody może być obecność jonów chlorkowych w roztworze. Podczas pomiarów wykorzystywane będzie ogniwo pomiarowe składające się z elektrody jonoselektywnej i elektrody porównawczej z kluczem elektrolitycznym, o następującym schemacie:

Miedziowa elektroda jonoselektywna	Roztwór badany	Klucz Elektrolityczny 1M KNO ₃	Elektroda porównawcza - chlorosrebrowa Roztwór wewnętrzny elektrody porównawczej 1M KCl	AgCl/Ag
--	-------------------	---	--	---------

Podczas oznaczania stężenia metodą potencjometrii bezpośredniej należy zdać sobie sprawę z faktu, że potencjał elektrody, w naszym przypadku mierzona przez nas siła elektromotoryczna ogniwa pomiarowego*, zależy od aktywności jonu w roztworze natomiast wielkością, która nas najczęściej interesuje jest stężenie tego jonu. Ponadto nieznaną jest skład analizowanych roztworów i obecne w nich inne jony niż oznaczane mogą w istotnym stopniu zmieniać siłę jonową i co za tym idzie aktywność oznaczanych jonów. Z wymienionych powodów oznaczanie stężenia metodą krzywej kalibracyjnej musi się odbywać w warunkach stałej siły jonowej, w których we wszystkich badanych roztworach (analizowanych i wzorcowych) oznaczane jony będą miały takie same współczynniki aktywności.

Zachowanie warunków stałej siły jonowej podczas procesu analitycznego umożliwia wykreślenie krzywej kalibracyjnej we współrzędnych $SEM = f(p_{Cu})$ zamiast $SEM = f(p_{aCu})$ i odczytywanie stężenia miedzi w roztworze bezpośrednio z krzywej kalibracyjnej.

Należy tu wyraźnie zaznaczyć, że wyznaczona krzywa kalibracyjna $SEM = f(p_{Cu})$ umożliwi prawidłowe odczytanie stężenia w analizowanym roztworze tylko w przypadku zachowania identycznych warunków podczas jego przygotowania jak podczas przygotowywania roztworów wzorcowych, użytych do wyznaczenia krzywej kalibracyjnej. Stałą siłę jonową w badanych roztworach zapewnia się poprzez dodatek specjalnego roztworu nazywanego TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer), w którego skład, oprócz elektrolitu obojętnego ustalającego siłę jonową badanych roztworów na stałym poziomie, mogą wchodzić różne pomocnicze związki chemiczne służące do maskowania obecności jonów przeszkadzających oraz ustalania odpowiedniej wartości pH, jeżeli wymaga tego proces analityczny. TISAB dodaje się do roztworów wzorcowych i analizowanych w stałym stosunku objętościowym.

Wykonanie ćwiczenia:

1. W statywie zamocować elektrody: wskaźnikową - miedziową elektrodę jonoselektywną oraz porównawczą - elektrodę chlorosrebrową z kluczem elektrolitycznym. Sprawdzić czy obie elektrody są połączone z pH-metrem. Sprawdzić czy wewnątrz elektrody chlorosrebrowej znajduje się wystarczający poziom roztworu 1M KCl (w roztworze KCl powinien być zanurzony drucik Ag pokryty AgCl) oraz czy w zewnętrznym kluczu elektrolitycznym znajduje się roztwór 1M KNO₃.
2. Przygotować wzorcowe r-ry kationów miedziowych o stężeniach: 10⁻², 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵. mol/l. Roztwory należy przygotować z wzorcowego roztworu azotanu miedzi o stężeniu 0.1 mol/l, metodą kolejnych rozcieńczeń, w kolbkach miarowych o pojemności 50 ml.
3. Każdy z przygotowanych roztworów wzorcowych oraz roztworów analizowanych zmieszać z buforem TISAB w stosunku 1:1 (25 ml roztworu wzorcowego lub analizowanego i 25 ml TISAB w zlewkach na 100 ml). Podczas przygotowania tych roztworów korzystać z pipet jednomiarowych.
4. Zlewki z przygotowanymi roztworami umieszczać kolejno na mieszadle magnetycznym. Zanurzyć elektrody w badanych roztworach na głębokość na głębokość 0.5 - 1 cm. Podczas pomiarów roztwory mieszać przy pomocy mieszadła magnetycznego.
5. Wykonać pomiary siły elektromotorycznej ogniów pomiarowych utworzonych z obu elektrod

oraz roztworów wzorcowych i badanych (na pH-metrze wybrać funkcję pomiaru potencjału). Odczytać wartość siły elektromotorycznej po ustabilizowaniu się jej wartości (po około kilkudziesięciu sekundach), w momencie gdy wartość ta będzie stabilna z dokładnością ± 1 mV.

Opracowanie wyników:

- 1) Wykreślić krzywą kalibracyjną – zależność ujemnego logarytmu stężenia kationów miedziowych w roztworach wzorcowych od zmierzonej siły elektromotorycznej. Wykres powinien wykorzystywać całą powierzchnię używanego papieru milimetrowego ponieważ dokładność odczytu stężenia miedzi zależeć będzie od jego rozmiarów i staranności wykonania.
- 2) Znając zmierzone wartości siły elektromotorycznej ogniwa pomiarowego dla roztworów analizowanych, odczytać z krzywej kalibracyjnej odpowiadające im wartości stężeń miedzi. Odczytane z krzywej kalibracyjnej stężenia odpowiadają rzeczywistym stężeniom miedzi w próbach otrzymanych do analizy.

Wyniki oznaczeń podać w jednostkach mol/l, w postaci $A \cdot 10^{-B}$ gdzie A - liczba, B - całkowity wykładnik potęgowy

***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 potencjometru jest zawsze siła elektromotoryczna ogniwa pomiarowego, którą współczesne przyrządy pomiarowe pozwalają mierzyć w warunkach praktycznie bezprądowych. Natomiast obserwowane podczas pomiarów różnice siły elektromotorycznej są praktycznie równe różnicom potencjału elektrody.