

pH-MÉRÉS ÜVEGELEKTRÓDDAL, SAV-BÁZIS TITRÁLÁS pH-METRIÁS VÉGPONTJELZÉSSEL

A GYAKORLAT CÉLJA: Oldatok pH-jának mérése kombinált üvegelektroddal. A potenciometrikus titrálás alkalmazása ortofoszforsav koncentrációjának meghatározására.

A MÉRÉSI MÓDSZER ELVE

Potenciometria. A potenciometria az elektrolitoldatba merülő elektród felületén kialakuló potenciál mérésén alapuló elektroanalitikai módszer. Például ha egy ezüstionokat (Ag^+) tartalmazó oldatba ezüstdrótot helyezünk, a dróton kialakul egy sztatikus (vagy egyensúlyi) elektromos potenciál. Az így kapott, az oldatba merülő elemi állapotú fémből és a fém sójából álló oldat együttesét *elsőfajú elektródnak* nevezzük. Az elsőfajú elektródok potenciálja pontosan ellenőrzött körülmények között jól definiált módon változik az elektródfém ionjainak oldatbeli koncentrációjával, ezért alkalmas annak mennyiségi meghatározására. Az elsőfajú elektródok mellett számos olyan elektródot is kifejlesztettek már, amelyek potenciálját egy adott (nem feltétlenül fém-) ion vagy esetleg molekula oldatbeli koncentrációja szabja meg. Ilyenek például a pH-érzékeny-, ionszelektív-, enzim-, gáz-, redoxi- és amalgámelektrodok. Mivel ezek potenciálváltozása alapján pl. a titrálások során az oldatokban bekövetkező koncentrációváltozások nyomonkövethetők, az ilyen elektródokat az analitikai kémiában együttesen *indikátorelektrodoknak* is nevezik.

A Nernst-egyenlet. Az az ion- vagy molekulafajta, amelyik az elektród potenciálját meghatározza (ez a fentebbi példa esetében az Ag^+ ion), az ún. *elektródaktív komponens*. Az elektródaktív komponens *kémiai aktivitása* és az *elektród potenciálja* (E) közötti kapcsolatot a Nernst-egyenlet írja le. Ha az elektródpotenciál mérése során biztosítjuk (pl. jelentős mennyiségű indifferens vezetősó, ún. *háttélektrolit* hozzáadásával), hogy az oldat ionerőssége és ezzel az elektrolit aktivitási koefficiense állandó maradjon, akkor utóbbi összevonható a standard potenciállal (E°), és így az egyenlet a következő egyszerű formában írható fel (298 K-en):

$$E = E^\circ + \frac{0,0591}{n} \cdot \lg c$$

ahol n az elektródreakció során bekövetkező elektronszámváltozás. Az elektródpotenciál értékének pontos megmérése révén, E° ismeretében (vagy kalibráció révén) a koncentráció kiszámítható - ezt az eljárást *direkt potenciometriának* nevezzük. A laboratóriumi gyakorlatban E° általában nem ismert pontosan, mivel meghatározása gyakran hosszadalmas és körülményes művelet. Szerencsére *titrálások potenciometriás végpontjelzésekor* (indirekt potenciometria) ennek pontos ismeretére nincs is szükség, hiszen ilyenkor a potenciál változását követjük, és a potenciálnak a végpontban bekövetkező ugrásából határozzuk meg a titrálás ekvivalenciapontjának helyét.

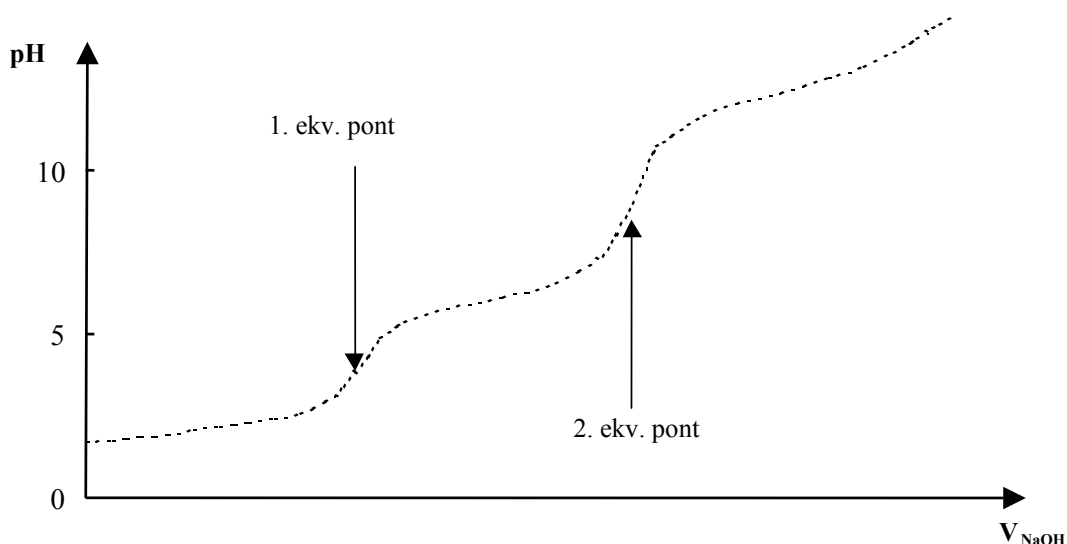
Viszonyítási elektródok. Közismert, hogy egy elektród potenciálját mindig csak egy másik elektródhoz képest, ahhoz viszonyítva lehet meghatározni, az elektródpotenciálok különbségének (feszültség) mérésével. Technikailag ez azt jelenti, hogy az indikátorlektrodot egy ún. *viszonyítási* (vagy referencia) *elektróddal* kapcsolják össze. Ha a viszonyítási elektród potenciálja mérés során jó közelítéssel állandó, akkor bekövetkező potenciálváltozás egyedül az elektródaktív komponens koncentrációjának (aktivitásának) változását fogja tükrözni. Viszonyítási elektródként szolgálnak az ún. *másodfajú elektródok*, a gyakorlatban a Ag/AgCl vagy a Hg/Hg₂Cl₂ (kalomel) elektródok a legelterjedtebbek. A másodfajú elektródok egy fémből, annak rosszul oldódó sójából, valamint a só anionját tartalmazó, jól oldódó só elegendően nagy koncentrációjú (esetenként telített) vagy oldatából álló rendszer. Ebben az elrendezésben az elektródaktív ion koncentrációja bizonyíthatóan állandó, ami egyúttal garantálja az állandó elektródpotenciált.

Az elektrokémiai cella. Egy, az elektródaktív komponensre tartalmazó oldatot, a belemerülő, elektródaktív komponensre érzékeny indikátorelektrodot és az állandó potenciálú viszonyítási elektródot tartalmazó zárt áramkört együttesen *potenciometriás cellának* nevezzük. Egy potenciometriás cella elektromotoros erejét az indikátor és referenciaelektrodok közé kötött (nagy belsőellenállású) feszültségmérővel mérhetjük meg.

A pH-érzékeny üvegelektrod. A pH-érzékeny üvegelektrod a napi gyakorlatban leggyakrabban alkalmazott elektródfajta, amely az oldatok pH-jának meghatározására szolgál. A kereskedelmi forgalomban beszerezhető üvegelektrodok általában az $1 < \text{pH} < 13$ tartományban használhatók megbízhatóan. Az üvegelektrod lényegében egy vékony falú üveggömb (membrán), amely az oldat H⁺ ionjaival ioncsereegyensúlyt alakít ki. A membránon kialakuló potenciált a két oldalán levő H⁺ ionkoncentrációk aránya határozza meg. Ha az üveggömb belsejében állandó H⁺ ionkoncentrációt biztosítunk (pl. megfelelő pufferoldattal való feltöltés révén), az elektródpotenciál változása egyedül a külső H⁺ ionkoncentrációtól, azaz az oldat pH-jától fog függeni. Az egyik legközismertebb üvegelektrod az ún. kombinált üvegelektrod, ennek belsejében még egy viszonyítási elektród (általában Ag/AgCl) is be van építve. A kombinált üvegelektroddal és egy voltmérővel igen egyszerű az oldatok pH-jának közvetlen meghatározása (direkt pH-metria) illetve a pH-ban bekövetkező változások követése (pH-metriás titrálás). Természetesen direkt pH-metriás mérések előtt a pH-mérőt kalibrálni kell, ezt ismert pH-jú standard pufferekkel végezzük el.

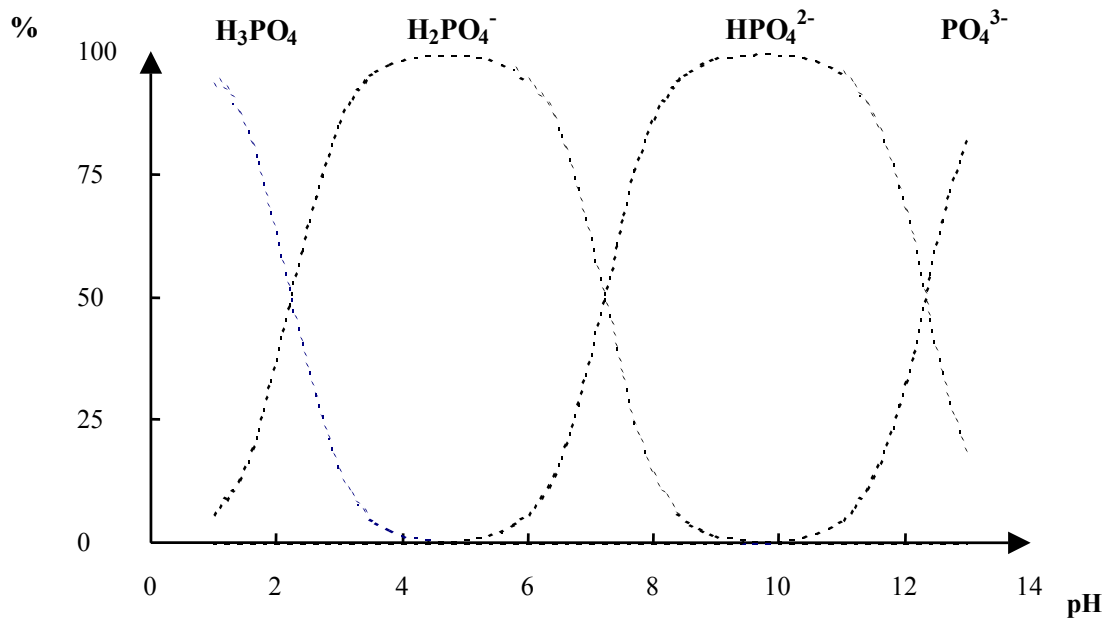
A foszforsav meghatározásának alapelvei. A foszforsav hárombázisú sav, ezért pH-metriás titrálási görbéjén több lépcső és inflexió pont is megfigyelhető (**1. ábra**). Az egyes

lépcsők olyan savak esetében válnak el jól egymástól, amelyek egymást követő disszociációs állandóinak aránya 10^3 vagy annál nagyobb. Ez a feltétel a foszforsav esetében teljesül (a lépcsőzetes disszociációs állandók negatív logaritmusai: $pK_1=2,23$, $pK_2=7,21$, $pK_3=12,32$). A különféleképpen protonált foszfátion-féleségek százalékos megoszlása (populációja) az oldatban a pH-val változik (**2. ábra**). pH = 1 körül a domináns részecske a teljesen protonált H_3PO_4 molekula, ez az első protonját pH = 2-4 között veszíti el teljesen. Vegyük észre, hogy a H_3PO_4 és a $H_2PO_4^-$ populációja éppen pH = 2,23 (= pK_1 !) esetén 50-50 %, azaz a két eloszlásfüggvény ennél a pH-nál metszi egymást. pH = 4-5 körül a $H_2PO_4^-$ ion van túlnyomóan jelen az oldatban, ebben a pH-tartományban jelentkezik a titrálási görbén az első nagyobb potenciálugrás is. Ez a titrálás első ekvivalenciapontja. A pH további emelésével (pH = 6-8 tartományban) a foszforsav HPO_4^{2-} ion képződése közben második protonját is elveszíti. Utóbbi pH = 9-11 körüli oldatokban válik dominánssá, ezért itt jelentkezik a titrálási görbén a második ekvivalenciapont. pH = 11-től kezdve az utolsó proton titrálása kezdődik el. Az ezzel járó folyamat azonban pH = 13-ig nem válik teljessé, mert ehhez a foszforsav harmadik protonja már túlságosan gyenge sav. Emiatt a titrálási görbén harmadik ekvivalenciapont nem figyelhető meg.



1. ábra. Foszforsav pH-metriás titrálási görbéjének sematikus rajza

Az első és második potenciálugráshoz tartozó V_1 ill. V_2 mérőoldatfogyások között ideális esetben fennáll a $V_2=2 \cdot V_1$ összefüggés. A mérőoldatfogyásokból a foszforsav oldatbeli koncentrációja könnyen kiszámítható. Esetenként a V_2 térfogat a vártnál nagyobb, aminek legvalószínűbb oka a mérőoldat ill. a titrálendő oldat karbonáttartalma, valamint az, hogy a karbonátion protonálódási folyamatai a foszforsav második protonja disszociációs pH-tartományában játszódhatnak le, azzal „átfednek”. Emiatt a második ekvivalenciapont kevésbé megbízható, így általában az első potenciálugrásból nyert ekvivalens térfogat pontosabb eredményt szolgáltat a koncentrációsámítás során.



2. ábra. A foszforsav részecskeeloszlása a pH függvényében

SZÜKSÉGES ANYAGOK ÉS ESZKÖZÖK

kb. 0,1 M NaOH (pontos koncentrációja feljegyzendő!)

Standard pufferoldatok (2 és 9 körüli pH-val)

desztillált víz

1 db 10 cm³-es hasas pipetta

1 db 100 cm³-es mérőlombik (az ismeretlen oldathoz)

3 db 25 cm³-es főzőpohár (a pufferoldatok kezeléséhez és pipettázáshoz)

4 db 150 cm³-es főzőpohár (a titrálás elvégzéséhez)

1 db üvegedény (elektrod-öblítéshez)

1 db 25 cm³-es buretta

1 db üvegtölcsér

1 db pipettázó labda

papírtörő

Radelkis OP-208/1 típusú pH-mérő

Radelkis OP-0808P típusú kombinált üvegelektrod

Radelkis OP951/1 típusú mágneses keverő keverőbottal

AZ ELVÉGZENDŐ FELADATOK ÉS A FELHASZNÁLANDÓ MŰSZER LEÍRÁSA

A pH-mérő hitelesítése. Először a digitális pH-mérő (Radelkis OP-208-1) hitelesítését végezzük el két standard pufferoldat (pH= 2 ill. 9 körüli, a pontos pH-érték a tárolóedényen fel van tüntetve) segítségével. A hitelesítés elvi alapját az képezi, hogy az elektródpotenciál pH-tól való lineáris függése miatt az egyenes meredekségét és tengelymetszetét úgy kell szabályoznunk, hogy a mérőműszer a helyes pH értéket tudja kijelezni. Öntsünk kb. 25 cm³-t a két pufferoldatból egy-egy száraz és tiszta 50 cm³-es főzőpohárba. Mossuk le az üvegelektrodot desztillált vízzel és egy szűrőpapírral óvatosan itassuk le a folyadékot az elektród membránjáról. Figyelem, a dörzsölés rendkívüli módon árt az elektród membránjának, ezért ezt mindig kerüljük el! Merítsük az elektródot a pH ~ 2-es pufferba úgy, hogy az oldat ellepje az elektród üveggömbjét, és hogy a gömb fölött levő kb. 1 mm átmérőjű pórusos üveg- vagy kerámia szűrő (ami elektromos kontaktust teremt a beépített referens elektród és a membrán külső része között) is a folyadék szintje alatt legyen. A digitális pH-mérőn eresszük ki a „STDBY/MEAS” és nyomjuk be a „pH” nyomógombokat (előbbitel a műszert mérőállásba, utóbbival pH-mérő üzemmódba helyezzük). Ezután a „SET STD.1” beállítószervert állítsuk be az első pufferoldat *tényleges* pH-értékét, majd a „STD.1. fine” gombbal szabályozzuk addig a digitális kijelzőn látható pH-t, amíg az pontosan meg nem egyezik a puffer *tényleges* pH-jával. A beállítást akkor fejezzük be, amikor a digitális kijelzőn mutatott pH-érték gyakorlatilag már nem változik. Emeljük ki az elektródot, mossuk le desztillált vízzel, itassuk le és merítsük a második pufferoldatba (pH ~ 9). Az „STD.2.” forgatógomb segítségével állítsuk be a digitális kijelzőn a második pufferoldat *tényleges* pH értékét. Ugyanúgy mint az előbb, a beállítást az elektród oldatba merítése után 0,5 – 1 perccel végezzük el, általában ennyi idő szükséges az elektródon az egyensúly beállításához. Ha a pH-mérő által mutatott érték még egy perc után is változik („mászik”), akkor kérjük a gyakorlatvezető segítségét, ugyanis feltehetően cserére szorul az elektród. A kalibrálás végén nyomjuk be a „STDBY/MEAS.” gombot és az elektródot helyezzük vissza a tároló oldatba (ami általában desztillált víz). A pufferoldatokat újra fel lehet használni, ezért azokat visszaöntjük a tárolóedényeikbe.

Vizes oldatok pH-jának meghatározása. Hozzunk magunkkal a laboratóriumba 4-6 vizes oldatot, amelynek a pH-ját meg kívánjuk mérni (ez lehet pl. csapvíz, ásványvíz, üdítő, vegyszeroldat, stb.). Vegyünk egy megfelelő mennyiségű mintát a mérendő oldatból, és merítsük a desztillált vízzel lemosott és megszáritott kombinált üvegelektrodot a mérendő oldatba. Szükség esetén kérjük a gyakorlatvezető segítségét a minták mérésre való előkészítésében. Engedjük ki a műszer „STDBY/MEAS.” gombját. Megvárjuk, míg a kijelzőn mutatott pH-érték állandósul (ez általában 0,5-1 perc), majd feljegyezzük az adatot. Két mérés között az elektródot mindig alaposan mossuk le desztillált vízzel.

Foszforsavoldat koncentrációjának meghatározása. Az ismeretlen koncentrációjú foszforsavoldatot maradék nélkül átvisszük egy 100,00 cm³-es mérőlombikba, és desztillált vízzel jelig töltjük. Az így kapott oldat 10,00 cm³-es részletét tiszta 100 cm³-es főzőpohárba pipettázzuk és elegendő mennyiségű desztillált vizet (ld. fentebb) adunk hozzá. Ügyeljünk

arra, hogy a főzőpohárban levő mágneses keverő ne érhesen hozzá az elektród érzékeny és törékeny membránjához. Mielőtt a mérendő oldatba helyeznénk, alaposan mossuk le az elektródot desztillált vízzel. A próbatitrálás során intenzív keverés mellett kb. $0,5 \text{ cm}^3$ -es részletekben adagoljuk az oldathoz NaOH mérőoldatot egy kézi bürettából, max. 15 cm^3 -es fogyásig. A pH értéket akkor jegyezzük fel, amikor a műszer legalább 10 másodpercig második tizedesjegyben stabil értéket jelez (az ekvivalenciapontok közvetlen környezetében ettől a feltételtől tekintünk el). Jegyezzük fel az összetartozó fogyás-pH értékeket. Kettő, de ha az idő engedi, inkább három további titrálást végezzünk és az ismételt méréseknél a nagyobb pH-változások környezetén kisebb ($0,1 \text{ cm}^3$) részletekben adagoljuk a mérőoldatot.

Az ekvivalenciapont grafikus meghatározása. Milliméterpapíron ábrázoljuk a mérőoldat fogyásának függvényében a mért pH értékeket. A fogyás tengelyen 1 cm^3 -nek legalább 2 cm feleljen meg (ha ennél kevesebb, akkor az ábrázolás pontossága kisebb mint a bürettával való térfogatmérés pontossága.). Vonalzóval illesszünk három egyenest a görbe három közel vízszintes lépcsőjére (ezek pH tartományai kb.: 1-3, 6-8 és 11-13). Ezután illesszünk egyeneseket a görbe két közel függőleges „átsapási” tartományára is. Az egyenesek metszéspontjaihoz tartozó fogyásértékek páronkénti átlagolásával határozzuk meg a titrálás ekvivalenciapontjainak helyét (V_1 és V_2). Az átlagszámításba a tájékozódó mérésből számolható eredményeket ne vegyük bele.

BENYÚJTANDÓ ADATOK, EREDMÉNYEK

- Legalább négy, szabadon megválasztott vizes oldat mért pH értékei, és a megfigyelések értelmezése
- A foszforsav titrálási görbéi, az ekvivalenciapontok helye bejelölve (grafikus meghatározás)
- Az ismeretlen foszforsavoldat koncentrációja (mol/dm^3 -ben) mind az első, mind a második ekvivalenciapont alapján külön-külön kiszámítva

KÉRDÉSEK ÉS FELADATOK ÖNÁLLÓ FELKÉSZÜLÉSHEZ

1. Hogyan változik az elektródpotenciál az elektródaktív anyag koncentrációjával?
2. Definiálja az első- és másodfajú elektród fogalmát?
3. Mi az üvegelektrod működési elve?
4. Mit nevezünk indikátorelektrodnak? Milyen típusait ismeri?
5. Definiálja a direkt potenciometria és a potenciometriás titrálás fogalmát, értelmezze a kettő közti különbséget!
6. Definiálja a titrálási görbe fogalmát! Vácsolja fel a foszforsav NaOH-dal történő titrálása során nyert titrálási görbét, jelölje az egyes görbeszakaszokhoz tartozó kémiai folyamatokat és ekvivalenciapontokat!

7. Sorolja fel a potenciometriás titrálási görbék ekvivalenciapontjának meghatározására szolgáló grafikus és numerikus eljárásokat!
8. Vas-só részlegesen oxidált oldatába Pt elektródot merítettünk. Ennek az elektródnak a potenciálját egy telített kalomel elektródhoz képest mérjük (a Pt a pozitív pólus) és az elektromotoros erőt 0,447 V-nak találjuk. Az összes vasion koncentrációnak hány százaléka található Fe^{3+} formában a sóoldatban?
($E^\circ_{\text{Fe(II)/Fe(III)}} = 0,772 \text{ V}$; $E^\circ_{\text{kalomel}} = 0,242 \text{ V}$; a helyes megoldás: 96,2%)
1. Egy egyprotonos gyenge sav 0,0500 M-os vizes oldatában a pH-t 25 °C-on 3,03-nak mértük. Mennyi ennek a gyenge savnak a savi disszociációs egyensúlyi állandója ?
Valószínűleg melyik savról van szó?
(a helyes megoldás: $1,8 \cdot 10^{-5}$, ecetsav)
10. Hány mól szilárd Na_2HPO_4 -ot kell adni 250 mL 0,25 M NaH_2PO_4 oldathoz, hogy a keletkező pufferoldat pH-ja 7,00 legyen?
(a H_2PO_4^- sav pK-ja = 7,21; a helyes megoldás: 0,040 mól Na_2HPO_4)