

## A DIREKT POTENCIOMETRIA ALKALMAZÁSA

**A GYAKORLAT CÉLJA:** Az ionszelektív elektróddal kivitelezett direkt, kalibrált potenciometria módszerének megismerése és alkalmazása.

### A MEGHATÁROZÁS ELVE

**Potenciometria.** A potenciometria az elektrolitoldatba merülő elektród felületén kialakuló potenciál mérésén alapuló elektroanalitikai módszer. Például ha egy ezüstionokat ( $\text{Ag}^+$ ) 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, a felsorolt 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  $\text{Ag}^+$  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 vezető, ún. *háttélektrolit* hozzáadásával), hogy az oldat ionerőssége és ezzel az elektrolit aktivitási koefficiense állandó maradjon, akkor utóbbi összevonható a standard potenciállal ( $E^\circ$ ), 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,  $E^o$  ismeretében (vagy kalibráció révén) a koncentráció kiszámítható - ezt az eljárást *direkt potenciometriának* nevezzük. A laboratóriumi gyakorlatban  $E^o$  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.

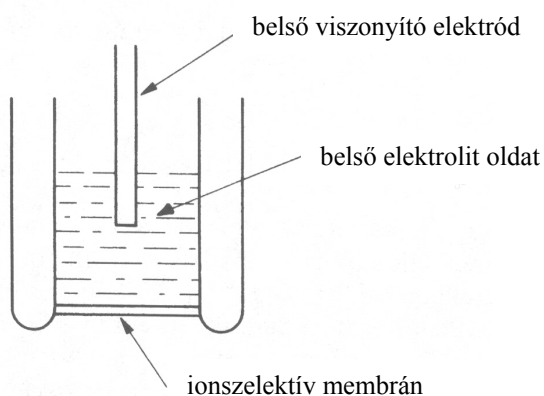
**Viszonyítási elektródok.** Közismert, hogy egy elektród potenciálját mindig csak egy másik elektródhoz képest, ahhoz viszonyítva lehet meghatározni, az elektródpotenciálok különbségének (feszültség) mérésével. Technikailag ez azt jelenti, hogy az indikátorelektrodot egy ún. *viszonyítási* (vagy referencia) *elektroddal* kapcsolják össze. Ha a viszonyítási elektród potenciálja mérés során jó közelítéssel állandó, akkor a 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/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (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) oldatából álló rendszer. Ebben az elrendezésben az elektródaktív ion koncentrációja bizonyíthatóan állandó, ami egyúttal garantálja az állandó elektródpotenciált. Direkt potenciometria használatakor gyakran alkalmazzuk az ún. *kettős diffúziós határrétegű referencia elektródot*. Ez a szokásos referencia elektródokhoz képest egy további külső, üvegcsiszolattal záródó teret is tartalmaz, amelyet leggyakrabban 1 M-os KNO<sub>3</sub> oldattal töltünk fel. E külső tér miatt a referencia elektród belső teréből kidiffundáló elektrolit a második diffúziós határréteg (csiszolat) miatt nem szennyezi el a mérendő oldatot. Így lehet például a KCl töltetű Ag/AgCl referencia elektródot alkalmazni olyan oldatban is, amelyből kloridionokat akarunk meghatározni.

**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 feszültségét az indikátor és referenciaelektrodok közé kötött feszültségmérővel mérhetjük meg.

**A direkt potenciometria.** A direkt potenciometria fő elvi előnye, hogy igen gyors koncentráció meghatározást tesz lehetővé. Kivitelezése azonban nehézkes, különösen amiatt, hogy a potenciál mérése során esetleg fellépő kis mérési bizonytalanság is jelentős pontatlanságot okozhat a koncentráció Nernst-egyenletből való közvetlen meghatározásában. Emiatt a diffúziós potenciál kiküszöbölése itt különösen fontos (kettős diffúziós határrétegű referencia elektródot célszerű alkalmazni) és a hőmérséklet pontos ismerete, illetve az oldat és az elektródok hőmérsékletének, valamint az ionerősség állandó értéken tartása szintén elengedhetetlen. A száraz üvegeszközök (elektrod, mérő főzőpohár, stb.) használatára is oda kell figyelni, mivel egy kevés hátramaradt oldat vagy desztillált víz a következő mérendő oldatot meghígíthatná, ami ismét mérési hibát okozna. Mindezen nehézségek miatt a direkt

potenciometriát ebben a közvetlen formájában ritkán használják. Megbízható, gyakorlati mérések céljaira is megfelelő azonban ez az eljárás, ha azt úgy alkalmazzuk, hogy az indikátorelektrod potenciálját kalibráljuk, vagyis mérőgörbét veszünk fel ismert koncentrációjú oldatsorozat mérésével és az ismeretlen oldat koncentrációját erről a mérőgörbéről olvassuk vissza. A mérőgörbe alakja közelítőleg egyenes lesz, ha a vízszintes tengelyen a koncentráció logaritmusát ábrázoljuk. Érdemes a mérési adatok ábrázolását és az egyenes illesztését számítógéppel végezni a lehető legnagyobb leolvasási pontosság elérése érdekében. A direkt potenciometria ezen formájában már kielégítő pontosságot és reprodukálhatóságot képes nyújtani a gyakorlati mérések számára. Hordozható feszültségmérő és ionszelektív elektrodok felhasználásával a gyakorlatban igen elterjedt egyes ionkoncentrációk (pl.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , stb.) gyors, rutinszerű mérésére (pl. egyes vízminőségi paraméterek ellenőrzése vagy monitorozása a terepen, egyes klinikai mérések).

**Ionszelektív elektrodok.** Az ionszelektív alapelektrodoknak mind a konstrukció, mind a működési elv szerint számos fajtáját különböztetjük meg. Számos típus potenciálja nem követi a Nernst-egyenletet sem, azonban mindig igaz, hogy az elektrodaktív ion koncentrációjának megváltozása eltolja az elektrod potenciálját, ami a gyakorlati alkalmazáshoz elegendő. Az ionszelektív elektrodok leggyakoribb típusa a membránelektrod. Ezen elektrodok felépítése hasonló az üvegelektrodéhoz azzal a különbséggel, hogy itt a membrán egy szervesen csapadékból préselt lapos pasztilla (lemez) vagy vezetővé tett műanyag membrán, amelybe alkalmas szerves vegyület (pl. enzim) van beágyazva. Ehhez a „membránhoz” legtöbbször közvetlenül csatlakozik a potenciál kivezető fémérintkező, ritkábban megtalálható itt is a belső referencia elektrod. Az elektrodtest többnyire egy műanyag cső, alján a membránnal (**1. ábra**).



**1. ábra.** Egy ionszelektív membránelektrod vázlatos keresztmetszeti képe

A működés elve a csapadékból készült membrán esetében röviden az, hogy minden csapadék képes a saját ionjait adszorbeálni a vele érintkező elektrolitoldatból, miáltal is a csapadékon felületi töltés, következképpen felületi potenciál jön létre. Ezt az elvet követve például  $\text{LaF}_3$  egykristállyal  $\text{La}^{3+}$  és  $\text{F}^-$  szelektív,  $\text{Ag}_2\text{S}$  polikristállyal  $\text{Ag}^+$  és  $\text{S}^{2-}$  érzékeny elektrod készíthető. Az ionszelektív elektrodokat használat előtt tömény (pl. 0,1 M) oldatban kell áztatni; például  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaF}$  vagy  $\text{AgNO}_3$  oldatban.

---

## SZÜKSÉGES ANYAGOK, ESZKÖZÖK ÉS MŰSZEREK

0,1 mol/dm<sup>3</sup> CuSO<sub>4</sub>, KCl, KBr, KI, NaF vagy AgNO<sub>3</sub> oldat az elektródtól függően  
2 mol/dm<sup>3</sup> KNO<sub>3</sub> oldat (mérendő oldat ionerősségének beállításához)  
desztillált víz

1 db 25 cm<sup>3</sup>-es osztott pipetta (a kalibráló oldatok elkészítéséhez)  
1 db 20 cm<sup>3</sup>-es hasas pipetta (a KNO<sub>3</sub> oldat beméréséhez)  
10 db 100 cm<sup>3</sup>-es főzőpohár (a kalibráló és mintaoldatok készítéséhez és méréséhez)  
2 db 250 cm<sup>3</sup>-es főzőpohár (az elektródok öblítéséhez és a KNO<sub>3</sub> kiméréséhez)  
6 db 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombik (a kalibráló sorozat elkészítéséhez és az ismeretlenhez)  
1 db pipettázó labda  
papírtörő

Radelkis OP-208 precíziós pH/mV mérő

Radelkis OP-082OP Ag/AgCl kettős diffúziós határretegű vonatkoztatási elektród

Radelkis ionszelektív indikátor elektród

Radelkis OP951/1 típusú mágneses keverő keverőrúddal

## AZ ELVÉGZENDŐ FELADATOK ÉS A FELHASZNÁLANDÓ MŰSZER LEÍRÁSA

**Az elektródok kezelése és a mérőműszer előkészítése.** Mindenekelőtt ellenőrizzük a referens elektród feltöltöttségét. A belső térben annyi KCl oldatnak kell lenni, hogy a benyúló ezüstsál legalább egy centiméterrel nyúljon bele az oldatba. Ha ennél kevesebb van, töltünk be elektrolitot. A gyakorlatvezetőtől kérhetünk ezüst-kloriddal telített 1 M KCl oldatot. Ezt az elektród töltőnyílásán keresztül egyszer használatos műanyag pipettával tölthetjük be. Nagyon fontos, hogy az elektród belső terébe ne kerüljön más anyag! Amennyiben az Ag/AgCl/KCl típusú elektródunk kettős diffúziós határretegű, akkor a külső térbe is oldatot kell juttatnunk. A külső térbe nem KCl-ot töltünk, hanem 1 M KNO<sub>3</sub> oldatot! A feltöltéshez egy másik pipettát használunk. Annyi elektrolitot töltünk a külső térbe, amennyi abban elfér. A feltöltés után - és később minden mérés, mintaváltás után - 1-2 csepp KNO<sub>3</sub> oldatot engedünk ki, hogy a második diffúziós határreteget megújítsuk, megtisztítsuk. Ehhez a külső csiszolatos üvegrészt a gumigyűrű ellenében óvatosan lefelé mozgatjuk. Ha a csiszolat nehezen mozdulna meg, akkor próbálkozzunk a lefelé mozgatás közben elfordítani is a csiszolatos csatlakozású üvegharangot. A csiszolatos felület megújításánál kicsöppentett oldatot külön pohárba (hulladékgyűjtőbe) engedjük. Természetesen nem kell minden mérés után újra színültig feltölteni a külső teret. Addig nem kell KNO<sub>3</sub> oldatot betölteni, amíg a külső térben a folyadékszint meg nem közelíti a belső térből kivezető szinteres nyílást (ez rendszerint egy kb.1 mm átmérőjű, az üvegtől eltérő színű foltként vehető észre az elektród oldalfalán). Az

elektrodokat az állványon úgy rögzítjük, hogy alsó végeik azonos magasságban végződjenek, mert így lesz szükség a legkevesebb mintatérfogatra a mérések során.

A referencia elektród a mV mérő műszer „R” jelű, az indikátorelektrod a „G” jelű BNC (bajonett-záras) konnektorhoz csatlakoztatandó. Mérés előtt a bekapcsolt műszer „mV” gombját nyomjuk be és engedjük ki a „STDBY/MEAS” gombot. Az „ABS/REL” gombot is engedjük ki; ezáltal a műszert mérőképes állapotba hoztuk és az a két elektród közötti potenciálkülönbséget fogja kijelezni. A leolvasással addig várunk, amíg a mV-mérőn megjelenő potenciál már nem változik egyirányban, hanem a kijelző utolsó helyiértékén csupán ingadozik, vagy azon állandó érték látható. Ezen állapot eléréséhez szükséges idő a hígabb oldatokban hosszabb, mint a töményebb oldatokban. A várakozási idő nem több 3 percnél. Ha három perc alatt sem áll be a potenciál, akkor valamilyen technikai hibára gyanakodhatunk (például az elektród „előregedett”, az elektród kábele kontakthibás, a referens elektródból kifolyt az elektrolit, stb.). A rézionszelektív elektródnál, amennyiben azt tapasztaljuk, hogy a mért jel még több percnyi várakozás után is igen erősen ingadozik (több mV), akkor adjunk minden mérendő főzőpohár tartalmához egy cseppnyi kénsavoldatot.

**A meghatározás menete.** A mérőgörbe felvételéhez készítsünk a mérendő ion 0,1 M-os törzsoldatából desztillált vizes hígítással 0,0005, 0,001, 0,005, 0,01, 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatsorozatot. A kalibráló oldatsorozat hatodik tagja az 0,1 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú törzsoldat lesz. Ezekből az oldatokból 20-20 cm<sup>3</sup>-t száraz és tiszta 100 cm<sup>3</sup>-es főzőpoharakba mérünk és mindegyikhez 20 cm<sup>3</sup>-t adunk a 2 mol/dm<sup>3</sup>-es kálium-nitrát oldatból az ionerősség beállítása céljából. Az ismeretlen oldatot ugyanilyen módon három másik főzőpohárban szintén előkészítjük mérésre. A kalibráló oldatsorozatot minden mérés előtt leöblített és szűrőpapírral óvatosan leitatott elektródok bemelegítésével, állandó enyhe keverés mellett és minden mérés előtt elegendő stabilizálódási időt hagyva lemérjük a mV mérő használatával, a kisebb felől a nagyobb koncentrációk felé haladva. A kalibrációs oldatok után az ismeretlen oldatokat is mérjük meg. Ezt a teljes mérési sorozatot (kalibrálók, ismeretlenek) háromszor megismételjük, az adatokat feljegyezzük.

**Az ionerősség hatásának tanulmányozása.** Az ionszelektív elektród potenciálját befolyásolja a mérendő oldat ionerősségének megváltozása és az ún. zavaró ionok jelenléte (egyetlen elektród sem lehet tökéletesen szelektív). A zavaró ionokra vonatkozóan az elektród kísérő lapja ad eligazítást. Az ionerősség szerepére vonatkozóan gyakorlati próbát végzünk. Ismételjük meg az előző szakaszban leírt méréseket úgy, hogy a kalibráló sorozat tagjaihoz most nem adunk 2 M KNO<sub>3</sub> oldatot. Ezáltal az ionerősség nem lesz állandó, hanem az a kalibráló vegyület koncentrációjától függően változik. Az így felvett kalibrációs grafikonon is állapítsuk meg a lineáris tartomány terjedelmét és határozzuk meg az ismeretlen oldat koncentrációját is. Az ismeretlen oldat koncentrációjának meghatározásához ugyanazt a három oldatot használjuk, amelyet a korábbi esetben, mivel az ismeretlen törzsoldat ösztérfogata nem teszi lehetővé három újabb oldatrészlet kipipettázását. A kiértékelés során ügyeljünk arra, hogy most a 2 M KNO<sub>3</sub> hiányában elmarad az oldatokban a hígulás. A kétféle kalibrációval „meghatározott” koncentráció eltérése megmutatja majd, mennyire van hatással az ionerősség az ionszelektív elektródos koncentráció-meghatározásra.

---

**A mérési adatok kiértékelése.** Az adatokból minden mérési sorozathoz megszerkeszhető a potenciál vs  $\lg c$  grafikon. A grafikonok elvben alkalmasak a szokásos módon az ismeretlenekre mért jelek „visszavetítésével” azok koncentrációjának meghatározására. A koncentráció tengely logaritmusa miatt azonban ez sokszor pontatlan eredményre vezet. A grafikon lineáris szakaszán jobb megoldás ezért, ha a kiértékelést számítógépen (esetleg zsebszámológéppel) végezzük oly módon, hogy a mérési pontokhoz egyenest illesztünk, majd az egyenes paramétereit ismeretében pontosan számítjuk a koncentrációkat. Az ionszelektív elektród működési elvéből következik, hogy a mért potenciál és az ionkoncentráció logaritmusai közötti lineáris összefüggés csupán néhány koncentráció nagyságrenden belül érvényes. A kisebb koncentrációk irányában a mérőgörbe ellaposodik. Természetesen a görbe meredekségének változásával változik a mérés hibája is. A mérési adatok grafikus ábrázolásával és a mérőelektród gyári ismertetőjének birtokában előzetesen is meghatározható a lineáris mérési tartomány.

#### **BENYÚJTANDÓ ADATOK, EREDMÉNYEK**

- A mérési adatok táblázata és felvett mérőgörbék grafikonjai
- Az ismeretlen oldat ion-koncentrációja állandó és változó ionerősség mellett
- Az ionerősség eltéréséből adódó koncentráció eltérés mértéke.

#### **KÉRDÉSEK ÉS FELADATOK ÖNÁLLÓ FELKÉSZÜLÉSHEZ**

1. Mit nevezünk másodfajú elektródnak?
2. Milyen elektród alkalmas vonatkoztatási elektródnak?
3. Direkt potenciometriás mérések kivitelezésénél milyen körülményekre kell ügyelnie?
4. Miért kell a diffúziós potenciált kiküszöbölni a direkt potenciometria esetében?
5. Ismertesse a kettős diffúziós határrétegű Ag/AgCl/KCl elektród felépítését!
6. Hogyan működnek a szilárd (csapadékos) ionszelektív elektródok?
7. Hogyan viselkedik az elektródpotenciál a legkisebb mérhető koncentráció környékén?
8. Hogyan végzi el a mérési adatok kiértékelését?
9. Milyen technikai hibára következtet abból, ha a mV mérő kijelzőjén a feszültségérték rendre nem állapodik meg hosszabb várakozás után sem?
10. Egy ionszelektív elektród potenciálja lineárisan változik  $\lg[\text{Cl}^-]$  függvényében. 0,01 M NaCl oldatban -325 mV,  $10^{-4}$  M oldatban pedig -207 mV potenciált mérünk. Mekkora a kloridion koncentráció abban az oldatban, amelyben a potenciál -275 mV?  
(a helyes megoldás:  $7,04 \cdot 10^{-4}$  M)