

Potenciometria s iónovo selektívnou elektródou

Meno a priezvisko:	Michaela Chovancová
Škola, fakulta, odbor:	UK, Přf., BHPV
Osobní číslo:	19
Číslo stolu:	19
Dátum prevedenia úlohy:	24.10. 2006
Dátum vypracovania protokolu:	29.10. 2006
Dátum odovzdania protokolu:	31.11. 2006
Laboratórium:	116
Klasifikácia:	

Úloha: Stanovte koncentráciu fluoridových aniónov vo vzorku iónovo selektívnou elektródou

Teoretický princíp:

Iónovo selektívna elektróda slúži k meraniu aktivity poprípadne koncentrácie iónov v roztoku, pre ktorý je daná ISE veľmi selektívna či dokonca špecifická. Meranie aktivity iónov je založené na meraní napätia elektrochemického článku zloženého z ISE a vhodnej referentnej elektródy. Jedná sa teda o potenciometrické meranie, alebo inak povedané rovnovážnu potenciometriu, keď medzi mernou a referentnou elektródou nepreteká žiadny elektrický prúd. Pre napätie elektrochemického článku U platí:

$$U = E_{\text{ISE}} - E_{\text{ref}}$$

E_{ISE} - potenciál ISE

E_{ref} - potenciál referentnej elektródy

Potenciál referentnej elektródy musí byť za daných experimentálnych podmienok nezávislý na zložení merného roztoku (v našom prípade používame kalomelovú elektródu), a preto je napätie elektrochemického článku určované

$$E_{\text{ISE}} = K_{\text{ISE}} + \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln a_i$$

potencionálom mernej elektródy, teda ISE.

E_{ISE} - potenciál ISE

K_{ISE} - konštanta ISE

R - univerzálna plynová konštanta $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

F - Faradayova konštanta $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$

T - absolútna teplota v Kelvinoch

z_i - nábojové číslo iónov

a_i - aktivita príslušných iónov v meranom roztoku

Pri 25°C, zanedbaní iónovej síly (vtedy možno aktivitu meraných iónov nahradiť koncentráciou) a prevedení prirodzeného logaritmu na dekadický získame pre E_{ISE} nasledujúcu rovnicu:

$$E_{ISE} = K_{ISE} + \frac{0,059}{z_i} \cdot \log [i]$$

Z tejto rovnice možno usúdiť, že ak vzrastie koncentrácia jednomocných katiónov, ktorých protónové číslo $z_i = +1$ desaťkrát, potom potenciál ISE špecifickej pre tieto katióny vzrastie o 0,059 V.

Pre $z_i = -1$ potenciál ISE klesne desaťkrát.

Fluoridová ISE

Fluoridová ISE (iónová selektívna elektróda) je založená na iónovej výmene iónov na pevnej membráne tvorenej monokryštálom fluoridu lanthanitého LaF_3 aktivovaného malým množstvom fluoridu europnatého EuF_2 . Fluoridová ISE je vysoko selektívna, pri stanovení fluoridiv ISE interferujú (rušia) Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} a nízka hodnota pH, lebo hydroxiónové katióny znižujú aktivitu F^- v dôsledku tvorby nedisociovaných komplexov. Pre potlačenie tvorby týchto komplexov sa k vzorkom pridávajú pufrý obsahujúce EDTA, či kyselinu sulfosalicylovú. OH^- rovnako rušia stanovenie fluoridovou ISE, doporučuje sa pH udržiavať na hodnote 4 - 7.

Potenciál fluoridovej ISE je priamo úmerný logaritmu prevrácenej hodnoty rovnovážnej molárnej koncentrácie fluoridových aniónov $[F^-]$.

$$E_{ISE} = K_{ISE} - 0,059 \cdot \log [F^-]$$

Na základe tejto rovnosti možno usúdiť, že desaťnásobný pokles rovnovážnej molárnej koncentrácie $[F^-]$ v meranom roztoku spôsobí vzrast potenciálu fluoridovej ISE 0,059 V.

Postup:

Zo štandardného roztoku NaF s koncentráciou $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ som si riedením pripravila do 50 ml plastových odmerných baniek s označením 1-5 po rade pripravila štandardné roztoky na kalibráciu s koncentraciami $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, a to tak že do prvej odmernej banky som pridala 25 ml štandardného roztoku, pridala 5 ml pufru a doplnila destilovanou vodou na objem 50 ml a ostatné roztoky som pripravila riedením vzorku o desaťkrát vyššej koncentrácii, teda z roztoku č. 1 s koncentráciou $10^{-1} \text{ mol l}^{-1}$ som pripravila roztok č.2 o $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ tak, že som odpipetovala 5 ml roztoku č. 1 nedelenou plastovou pipetou, pridala 5 ml pufru, zamiešala a doplnila na objem 50 ml destilovanou vodou. Podobne som pripravila aj roztoky 3,4,5.

Ukážka výpočtu:

Príprava roztoku č.1

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$
$$0,2 \cdot V_1 = 0,1 \cdot 0,5$$
$$V_1 = 0,025 \text{ l} = 25 \text{ ml}$$

V_1 = objem štandardného roztoku

V_2 – objem roztoku č.1 (celkový objem)

c_1 - koncentrácia štandardného roztoku

c_2 – koncentrácia výsledného roztoku č.1

Všeobecný vzorec pri výpočte potrebného objemu pri riedení roztokov 1 - 5:

$$c_{(i-1)} \cdot V_{(i-1)} = c_i \cdot V_i$$

i je číslo roztoku (1, 2, 3, 4, 5)

Do polyetylénovej fľašky s magnetickým miešadlom som naliala roztok F^- o najnižšej koncentrácii, t.j. $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$. Do tohto roztoku som ponorila predtým dobre umytú destilovanou vodou ISE elektródu a referentnú nasýtenú kalomelovú elektródu. Roztok som pomocou miešadla premiešala, miešanie som zastavila a odčítala som na displeji elektrického potenciometru potenciál fluoridovej ISE. Takto som to spravila ešte 4 krát s roztokmi o vyššej koncentrácii, pričom som medzi každým meraním potenciálu ISE elektródu dobre opláchl destilovanou vodou.

Koncentrácie štandardných roztokov pre kalibráciu a k nim prislúchajúce potenciály fluoridovej ISE

c [mol ^{*l⁻¹}]	φ[mV]
10 ⁻⁵	245
10 ⁻⁴	207
10 ⁻³	158
10 ⁻²	98
10 ⁻¹	45

Zistenie potenciálu ISE prislúchajúcej k roztoku vzorku o neznámej koncentrácii

25 ml vzorku som odpipetovala plastovou nedelenou pipetou do odmernej 50 ml banky, pridala 5 ml pufru a doplnila na 25 ml vodou. Získaný roztok som naliala do PE nádoby s miešadlom, vložila do neho obe elektródy, ISE aj referentnú, roztok som zamiešala, miešanie som po chvíli, asi minúte zastavila. Hodnota potenciálu fluoridovej ISE bola 158 mV.

Spracovanie výsledkov:

Kalibračná krivka má tvar:

$$y = - 50,9 \cdot x + 303,3$$

Na základe tejto rovnice som vypočítala záporný dekadický logaritmus koncentrácie fluoridových aniónov vo vzorku:

$$y = 158 \text{ mV}$$

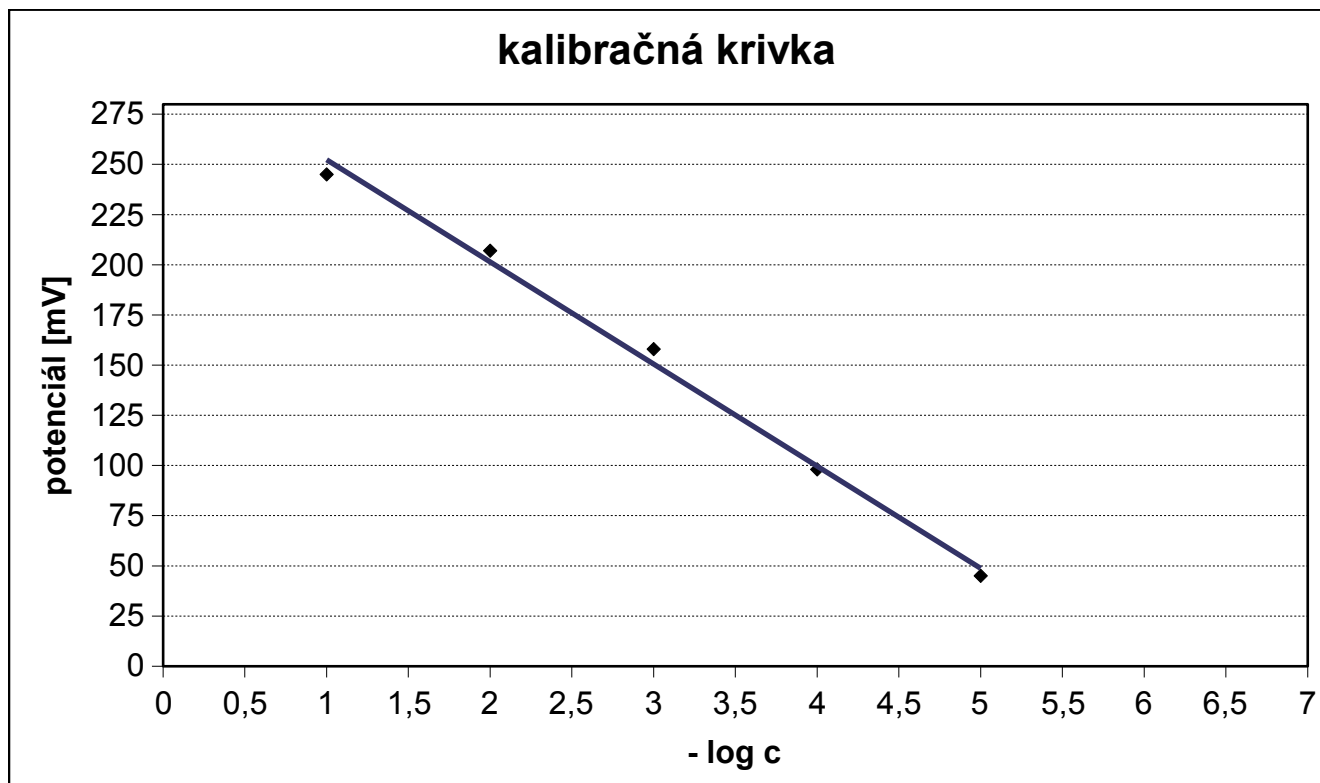
$$x = [158 - 303,3] / - 50,9$$

$$x = 2,8546$$

teda koncentrácia fluoridových aniónov v jedenkrát nariedenom roztoku vzorku je 0,001397 mol^{*l⁻¹}

Vo vzorku teda bola dvakrát väčšia koncentrácia, t.j. 2,7953 * 10⁻³ mol^{*l⁻¹}

Štatistické vyhodnotenie dát



Záver: Koncentrácia fluoridových aniónov vo vzorku bola $2,7953 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.