

3

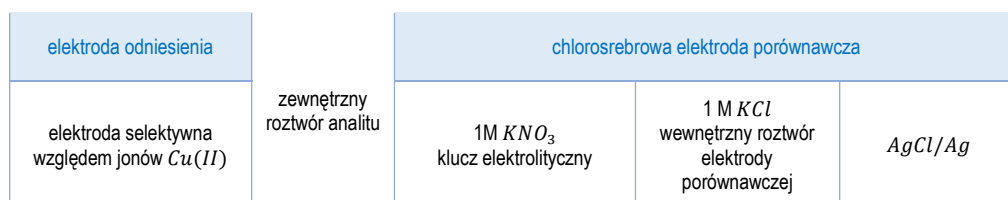
POTENCJOMETRYCZNE OZNACZANIE STĘŻENIA JONÓW MIEDZI(II) W ROZTWORZE

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest oznaczenie stężenia jonów miedzi(II) w otrzymanym do analizy roztworze. Oznaczanie będzie przeprowadzone metodą potencjometrii bezpośredniej (metodą krzywej kalibracyjnej), przy użyciu elektrody jonoselektywnej czulej na jony $Cu(II)$.

Membrana elektrody jonoselektywnej czulej na jony $Cu(II)$ wykonana jest z mieszaniny siarczku srebra i siarczku miedzi. Elektroda umożliwia pomiar aktywności jonów $Cu(II)$ w roztworze, w przedziale stężeń $10^{-1} \div 10^{-8}$ mol/l. W oznaczeniach nie przeszkadzają inne kationy jedno- i dwuwartościowe, z wyjątkiem Ag^+ , Hg^{2+} i Cd^{2+} . Źródłem zakłóceń pracy tej elektrody mogą być także, obecne w roztworze pomiarowym, jony chlorkowe.

Do pomiarów wykorzystywane będzie ogniwo pomiarowe składające się z elektrody selektywnej względem jonów miedzi i elektrody porównawczej z kluczem elektrolitycznym (Schemat 1).



Schemat 1 Schemat ogniwa pomiarowego

Oznaczając stężenie jonów analitu w roztworze badanym, metodą potencjometrii bezpośredniej, należy zdać sobie sprawę z faktu, iż wartość SEM ogniwa pomiarowego* zgodnie z uproszczonym równaniem Nernsta zależna jest od **aktywności jonów** obecnych w roztworze, i to od **aktywności wszystkich jonów**.

$$SEM_{ogniwa} = SEM^0 + \frac{0,0592}{n} pa_i,$$

gdzie SEM_{ogniwa} – siła elektromotoryczna ogniwa, SEM^0 – potencjał standardowy elektrody jonoselektywnej, n – wartościowość jonu, $pa_i = -\log a_i$.

Ponieważ całościowy skład roztworu analitu na ogół nie jest znany, zatem obecne w nim potencjalnie jony, inne niż oznaczane, mogą w istotnym stopniu wpływać na aktywność jonów oznaczanych zafałszowując wartość ich stężenia.

Ćwiczenia laboratoryjne: POTENCJOMETRIA I

$$c_i = \frac{a_i}{f_i},$$

gdzie: c_i – współczynnik aktywności jonów i , a_i – aktywność jonów i , f_i – współczynnik aktywności jonów i .

Z tego powodu, ważne jest, aby oznaczanie metodą bezpośrednią (z zastosowaniem krzywej kalibracyjnej) odbywało się w roztworach o stałej sile jonowej (dotyczy zarówno roztworów analizowanych jak i wzorcowych).

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{a_i}{f_i} \cdot z_i^2,$$

gdzie: z_i – ładunek jonu i , n – całkowita liczba rodzajów jonów w roztworze.

W ten sposób uzyskujemy gwarancję, że oznaczane jony będą scharakteryzowane przez takie same współczynniki aktywności.

Zachowanie warunków stałej siły jonowej umożliwi zatem wykreślenie krzywej kalibracyjnej:

$$SEM = f(-\log(Cu^{2+})) \text{ (czyli, } SEM = f(pC^{Cu^{2+}}))$$

zamiast,

$$SEM = f(-\log a_{Cu^{2+}}) \text{ (czyli, } SEM = f(pa^{Cu^{2+}}))$$

i odczytywanie wartości $pC^{Cu^{2+}}$ dla roztworów badanych bezpośrednio z krzywej kalibracyjnej.

Należy tu wyraźnie zaznaczyć, że sporządzona krzywa kalibracyjna $SEM = f(pC^{Cu^{2+}})$ umożliwi prawidłowe ustalenie stężenia analitu w roztworze tylko w przypadku zachowania identycznych warunków podczas przygotowania zarówno roztworów badanych jak i wzorcowych. Stałą siłę jonową zapewnia się poprzez dodatek roztworu *TISAB* (Total Ionic Strength Adjustment Buffer – Bufor do regulacji całkowitej siły jonowej roztworu), o stężeniu składników jonowych znacznie przewyższającym stężenie badanego jonu $C_{TISAB} \gg C_{jonów}$. W skład roztworu buforowego, oprócz elektrolitu obojętnego ustalającego siłę jonową, na ogół wchodzi inne, pomocnicze związki maskujące obecność jonów przeszkadzających czy zapewniające pożądaną wartość *pH* badanego roztworu. *TISAB* dodaje się do roztworów wzorcowych i analizowanych w stałym stosunku objętościowym.

Odczynniki i aparatura

- roztwór podstawowy $Cu(NO_3)_2$ o stężeniu 0,1 mol/l
- *TISAB* – bufor regulujący całkowitą siłę jonową roztworu
- jonoselektywna elektroda miedziowa
- elektroda chlorosrebrowa z kluczem elektrolitycznym
- mieszadło magnetyczne
- *pH*-metr laboratoryjny
- pipety szklane

Ćwiczenia laboratoryjne: POTENCJOMETRIA I

Wykonanie ćwiczenia

1. W statywie zamocować elektrody: wskaźnikową - miedziowa elektroda jonoselektywna oraz porównawczą - elektroda chlorosrebrowa z kluczem elektrolitycznym. Sprawdzić czy obie elektrody są połączone z *pH*-metrem. Sprawdzić czy wewnątrz elektrody chlorosrebrowej znajduje się wystarczający poziom roztworu 1 M *KCl* (w roztworze *KCl* powinien być zanurzony drucik *Ag* pokryty *AgCl*) oraz czy w zewnętrznym kluczu elektrolitycznym znajduje się roztwór 1 M *KNO₃*.
2. Przygotować roztwory wzorcowe jonów miedzi (II) o stężeniach: 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} mol/l. Roztwory należy przygotować **metodą kolejnych rozcieńczeń**, w kolbkach miarowych o pojemności 50 ml, korzystając z podstawowego roztworu azotanu (V) miedzi (II) o stężeniu 0,1 mol/l. Roztwory dobrze mieszać.

Przygotowanie roztworów pomiarowych (wzorcowych oraz analizowanych):

1. Do zlewek o pojemności 100 ml pobrać w stosunku objętościowym 1 : 1 analizowany roztwór oraz *TISAB* (25 ml roztworu wzorcowego lub analizowanego i 25 ml *TISAB*). Podczas pobierania roztworów wzorcowych i analizowanych zachować szczególną precyzję (korzystać z pipet jednomiarowych).
2. Zlewki z przygotowanymi roztworami umieszczać kolejno na mieszadle magnetycznym. Zanurzyć elektrody w badanych roztworach na głębokość ok. 0,5 ÷ 1 cm. Podczas pomiarów roztwory mieszać przy pomocy mieszadła magnetycznego.
3. Na *pH* –metrze przyciskiem „MODE” wybrać funkcję pomiaru potencjału, mV. Wykonać pomiary wartości *SEM* ogniwa utworzonego z obu elektrod oraz roztworów wzorcowych i badanych. Odczyty wartości *SEM* dokonywać po jej ustabilizowaniu ± 1 mV (około kilkadziesiąt sekund). Wykonać trzy serie pomiarowe. Wyniki zapisać w tabeli wg wzoru:

Stężenie [<i>Cu²⁺</i>] [mg/l]	SEM [mV]			\overline{SEM} [mV]
	Seria I	Seria II	Seria III	
25				
50				
100				
...				

Opracowanie wyników

1. Wykreślić krzywą kalibracyjną – w układzie: wartość zmierzona siły elektromotorycznej zależna od wartości $-\log(Cu^{2+}) = pC^{Cu^{2+}}$, gdzie (Cu^{2+}) to stężenie jonów miedzi w roztworach wzorcowych.

UWAGA: Wykres powinien wykorzystywać możliwie największą powierzchnię papieru milimetrowego. Rozmiar i staranność wykonania wykresu determinuje precyzję ustalenia wartości stężeń miedzi w badanych roztworach.

2. Znając wartości *SEM* ogniwa pomiarowego dla roztworów analizowanych, odczytać z krzywej kalibracyjnej odpowiadające im wartości $pC^{Cu^{2+}}$. Odczytane wartości, po odpowiednim przeliczeniu, odpowiadają rzeczywistym stężeniom miedzi w otrzymanych do analizy roztworach. 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 używane są 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 elektrod.