Potencjometria

Potencjometria jest jedną z najstarszych metod elektrochemicznych stosowanych w chemii analitycznej. W metodzie tej wykorzystywane są specyficzne procesy zachodzące na granicy faz elektroda – roztwór.

Wartość potencjału elektrody jest związana z aktywnością jonów w roztworze co opisuje równanie Nernsta:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{utl}}{a_{red}}$$

gdzie: E° - potencjał normalny elektrody $(E = E^{\circ}$ gdy $\frac{a_{utl}}{a_{red}} = 1)$

R – stała gazowa $(R = 8{,}314 \frac{J}{K \cdot mol})$

T – temperatura w kelvinach

F – stała Faraday'a

n – ilość elektronów biorących udział w reakcji

a_{utl} – aktywność formy utlenionej

a_{red} – aktywność formy zredukowanej

Podstawą potencjometrycznych metod oznaczania jest zależność funkcyjna między aktywnością (a) oznaczanego jonu, a potencjałem elektrycznym (ΔE) odpowiedniej elektrody wskaźnikowej:

$$a = f(\exp \Delta E)_{i=0}$$

Potencjał elektrody wskaźnikowej nie jest dostępny bezpośrednim pomiarem, dlatego w celu wykonania oznaczenia dokonuje się pomiaru siły elektromotorycznej ogniwa (SEM) złożonego w elektrody wskaźnikowej i

elektrody odniesienia, zachowującej w warunkach pomiaru stały powtarzalny potencjał:

$$SEM = E_{wskazn.} - E_{porówn.}$$

Na podstawie zmiany wartości SEM ogniwa można ocenić aktywność substancji rozpuszczonej (metody potencjometrii bezpośredniej) lub może ona służyć do określania punktu końcowego (PK) w miareczkowaniu z detekcją potencjometryczną PK. Metody oparte na bezpośrednim pomiarze potencjału są szybkie, lecz obarczone stosunkowo dużym błędem, zaś metody miareczkowe są dokładniejsze lecz bardziej pracochłonne. Miareczkowanie potencjometryczne jest procedurą analityczną opartą na pomiarach różnicy potencjałów między elektrodą wskaźnikową a elektrodą porównawczą po dodaniu każdej kolejnej porcji odczynnika miareczkującego (titranta) do roztworu oznaczanego. Titrant jest dodawany powoli z biurety do roztworu zawierającego substancję analizowaną (analit) do momentu aż reakcja pomiędzy analitem a titrantem zostanie zakończona.

Reakcja ta powinna spełniać następujące warunki:

1. Reakcja pomiędzy oznaczana substancja a dodawanym odczynnikiem musi przebiegać stechiometrycznie, zgodnie ze znanym równaniem reakcji.
2. Przebieg reakcji powinien być szybki.
3. Dodawany odczynnik nie może wchodzić w reakcje z innymi substancjami obecnymi w roztworze.
4. Musi istnieć możliwość śledzenia przy pomocy odpowiedniej elektrody wskaźnikowej zmian stężenia jonów związanych z przebiegiem reakcji będącej podstawa oznaczenia, czyli musi być możliwe określenie punktu końcowego miareczkowania, który powinien być zgodny z punktem równoważnikowym dla badanej reakcji.

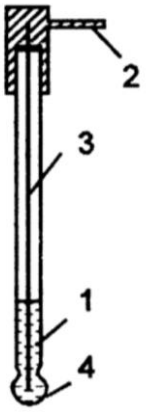
Zmiana siły elektromotorycznej ogniwa składającego się z elektrody wskaźnikowej i porównawczej będzie bezpośrednią miarą zmian potencjału elektrody wskaźnikowej. Zmiana potencjału tej elektrody zachodzić powinna równocześnie ze zmianą stężenia oznaczanych jonów. Gdy wykreśli się

odpowiednią krzywą miareczkowania, jej kształt będzie taki sam dla zmian potencjału jak i dla stężeń.

W zależności od wykorzystywanej techniki oznaczenia potencjometrycznego możemy wyróżnić:

- miareczkowanie metodą klasyczną
- miareczkowanie do punktu zerowego
- miareczkowanie z dwiema obojętnymi elektrodami polaryzowanymi
- miareczkowanie różnicowe
- miareczkowanie z dwumetalicznym układem elektrod.

W miareczkowaniu alkacymetrycznym jako **elektroda wskaźnikowa** najczęściej używana jest elektroda szklana. Stosowane są także, choć o wiele rzadziej, elektrody chinhydronowa, antymonowa czy tlenowa. Elektroda szklana. Zasadniczym elementem tej elektrody jest cienkościenna bańka wykonana ze specjalnego szkła, wewnątrz której znajduje się elektroda wyprowadzająca i roztwór wewnętrzny, zwykle jest to elektroda chlorkosrebrowa i 0.1 M kwas solny (Rys.1.). Potencjał elektrody szklanej opisuje (w warunkach standardowych) zależność:



$$E = K^* + 0{,}059 \log \frac{[H^+]_{wewn}}{[H^+]_{zewn}} = K^* + 0{,}059(pH_{zewn} - pH_{wewn})$$

gdzie: pH_{zewn} – pH roztworu badanego,

pH_{wewn} – pH roztworu wewnętrznego elektrody.

Rys. 1. Elektroda szklana: 1 - roztwór wewnętrzny, 2 - końcówka elektrody, 3 - elektroda wyprowadzająca, 4 - banieczka (membrana) szklana.

K* jest wyrażeniem obejmującym wpływ potencjału dyfuzyjnego, jak również potencjału asymetrii.

W każdej elektrodzie szklanej pH roztworu wewnętrznego jest stałe, stąd jeśli oznaczymy przez K'

$$K' = K^* - 0{,}059\ pH_{wewn}$$

otrzymamy wyrażenie określające potencjał elektrody szklanej w zależności od pH roztworu zewnętrznego:

$$E = K' + 0{,}059\ pH$$

W praktyce wartość stałej K' zostaje uwzględniona w procesie kalibracji elektrody.

Istotną wadą elektrody szklanej jest występowanie tzw. błędu sodowego polegającego na uzyskiwaniu zawyżonych wyników oznaczeń pH w obecności dużych ilości jonów metali alkalicznych.

Inną niedoskonałością elektrody szklanej jest występowanie błędu kwasowego i zasadowego. W roztworach silnie kwaśnych (pH<1) potencjał elektrody ma wartości dodatnie, mniejsze od prawidłowych, a wartości pH uzyskiwane w pomiarach opartych na założeniu prostoliniowej charakterystyki elektrody są zbyt duże.

Przy wysokich wartościach pH (>9) uzyskuje się wyniki zaniżone.

Elektrodę chinhydronową stanowi równowagowa mieszanina chinonu ($C_6H_4O_2$) i hydrochinonu ($C_6H_4(OH)_2$). W roztworze obie substancje są w stanie równowagi:

$$C_6H_4O_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow C_6H_4(OH)_2$$

Potencjał tego układu w warunkach standardowych można opisać równaniem:

$$E_{chin} = E^\circ + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[C_6H_4O_2][H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]} = +0{,}7\ V + 0{,}059\log[H^+] = 0{,}7\ V - 0{,}059\ pH$$

Jako elektrodę wyprowadzającą stosuje się w tym przypadku blaszkę platynową. Stosując nasyconą elektrodę kalomelową jako elektrodę porównawczą otrzymamy (w warunkach standardowych) następujące wyrażenie na SEM ogniwa (E):

$$E = 0.7\ V - 0{,}059\ pH - 0{,}246\ V = 0{,}454\ V - 0{,}059\ pH$$

więc $$pH = \frac{0{,}454\ V - E}{0{,}059}$$

Elektroda chinhydronowa funkcjonuje poprawnie w środowisku kwaśnym.

Elektrodą stosowaną w miareczkowaniach potencjometrycznych jest także **elektroda antymonowa**. Składa się ona z pręta lub płytki z antymonu pokrytego warstewką tlenku antymonu(III). W procesie elektrodowym zachodzi kilka równowag, ale najważniejsza (decydująca o potencjale elektrody) jest opisana równaniem:

$$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e^- \leftrightarrow 2Sb + 3H_2O$$

Potencjał tej elektrody opisuje równanie (w warunkach standardowych):

$$E_{ant} = E^\circ + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{a_{Sb_2O_3}\cdot a_{H^+}^6}{a_{Sb}^2} = +0{,}145\ V + 0{,}059\log a_{H^+} \approx 0{,}145\ V - 0{,}059\ pH$$

Potencjał ogniwa (E) składającego się z elektrody antymonowej i kalomelowej wynosi:

$$E = 0{,}246 - (0{,}145 - 0{,}059\ pH) = 0{,}101\ V + 0{,}059\ pH$$

stąd $$pH = \frac{E - 0{,}101}{0{,}059}$$

Elektroda antymonowa funkcjonuje poprawnie w zakresie $3 < pH < 8$.

W miareczkowaniu potencjometrycznym jako elektrodę wskaźnikową wykorzystuje się także **elektrodę tlenową** (Pt/H_2O_2). Platynowa elektroda w roztworze zawierającym H_2O_2 zmienia swój potencjał liniowo ze zmianami pH (w zakresie pH 0-14) i może być wykorzystywana w miareczkowaniu alkacymetrycznym. Potencjał tej elektrody zmienia się z godnie z równaniem:

$$E = 0{,}835 - 0{,}059\ pH \pm 0{,}005\ V\ (T = 298\ K)$$

niezależnie od stężenia nadtlenku wodoru w roztworze (10^{-6} do 5 M) i obecności cząsteczkowego tlenu.

<u>Elektrodami odniesienia</u> w omawianych wcześniej typach miareczkowań są najczęściej tzw. elektrody II rodzaju, tj. elektrody odwracalne względem anionu. Wymagane cechy elektrod odniesienia – stałość oraz powtarzalność potencjału osiąga się poprzez odpowiednią konstrukcję elektrody. Największe znaczenie wśród elektrod tego typu mają elektrody: kalomelowa Cl^- /Hg_2Cl_2,Hg oraz chlorosrebrowa C1$^-$ /AgCl,Ag. Elektrodę chlorosrebrową stanowi drut srebrny pokryty warstwą chlorku srebra. Proces elektrodowy, w wyniku którego generowany jest potencjał, przedstawiają równania:

$$\begin{array}{lcl} Ag^{\circ} & \Leftrightarrow & Ag^{+} + e^{-} \\ Ag^{+} + Cl^{-} & \Leftrightarrow & AgCl \\ \hline Ag^{\circ} + Cl^{-} & \Leftrightarrow & AgCl + e^{-} \end{array}$$

Potencjał elektrody srebrowej określa równanie:

$$E_{Ag} = E^{\circ}_{Ag} + \frac{0{,}059}{1}\log[Ag^{+}]$$

Zakładając, że aktywność kationów określona jest przez iloczyn rozpuszczalności odpowiednio trudno rozpuszczalnej soli, otrzymujemy (w warunkach standardowych):

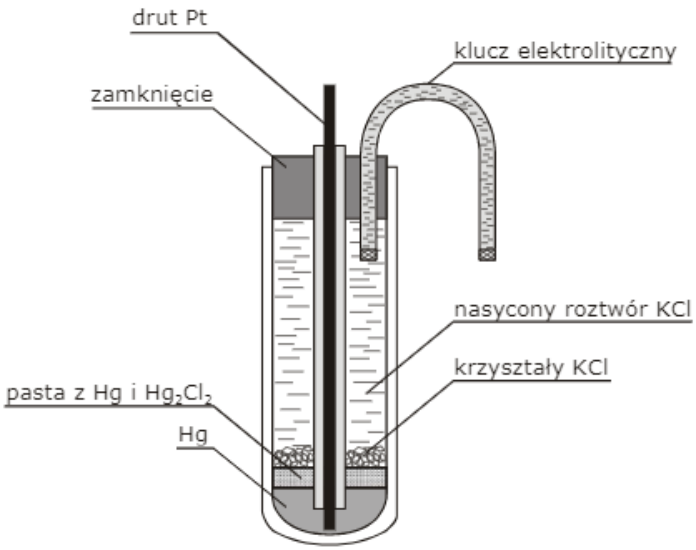
$$I_{r\,AgCl} = [Ag^{+}][Cl^{-}]$$

$$E_{Ag} = E^{\circ}_{Ag} + 0{,}059\log I_{r\,AgCl} - 0{,}059\log a_{Cl^{-}}$$

Przyjmując, że: $E^{\circ}_{Ag/AgCl} = E^{\circ}_{Ag} + 0{,}059\log I_{r\,AgCl}$

otrzymujemy: $E_{Ag,\,AgCl} = E^{\circ}_{Ag,\,AgCl} - 0{,}059\log a_{Cl^{-}}$

Elektrodę kalomelową stanowi warstwa rtęci pokryta pastą składającą się z kalomelu i kryształków chlorku potasu. Budowę elektrody kalomelowej przedstawia rysunek (Rys. 2). Reakcję przebiegającą na elektrodzie kalomelowej i potencjał elektrody w warunkach standardowych przedstawiają równania:



$$\frac{1}{2}Hg_2Cl_2 + e^- \Leftrightarrow Hg + Cl^-$$

Rys.2. Nasycona elektroda kalomelowa (NEK).

$$E_{Cl^-/Hg_2Cl_2,Hg} = E^\circ_{Cl^-/Hg_2Cl_2,Hg} - 0{,}059 \log a_{Cl^-}$$

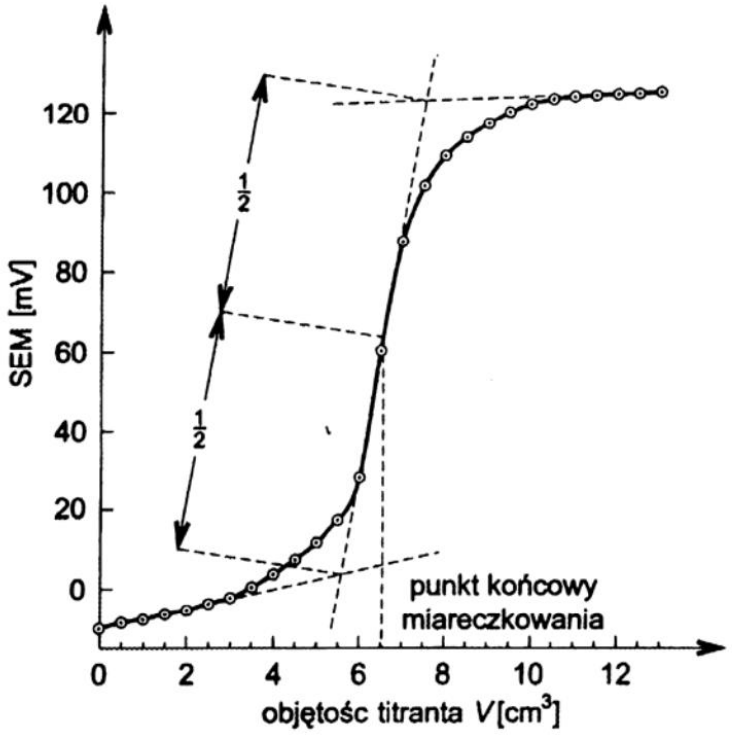
Potencjał elektrody kalomelowej zależy od aktywności jonów chlorkowych w roztworze wewnętrznym połączonym z roztworem badanym przy pomocy klucza elektrolitycznego.

Sposoby wyznaczania punktu końcowego w miareczkowaniu potencjometrycznym metodą klasyczną.

Krzywa miareczkowania potencjometrycznego metodą klasyczną ma charakterystyczny przebieg typu „S”. Punkt końcowy miareczkowania można wyznaczyć na kilka sposobów:

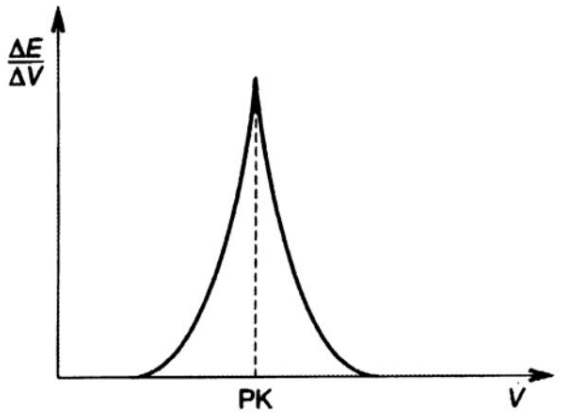
1. metodą graficzną
2. metodą pierwszej pochodnej
3. metodą drugiej pochodnej
4. metodą rachunkową

Metoda graficzna polega na znalezieniu środka odcinka odpowiadającego skokowi potencjału podczas miareczkowania (Rys.3). Punkt ten wyznacza się w sposób następujący: Kreśli się trzy linie pomocnicze. Dwie z nich są przedłużeniem początkowego i końcowego odcinka krzywej miareczkowania, a trzecia linia jest przedłużeniem środkowego odcinka krzywej miareczkowania, w którym obserwuje się główny skok wartości SEM. Jako punkt końcowy miareczkowania przyjmuje się środek odcinka odciętego na tej prostej przez dwie proste będące przedłużeniem początkowego i końcowego biegu krzywej miareczkowania. Rzut wyznaczonego punktu na oś odciętych określa liczbę ml odczynnika miareczkującego odpowiadającą PK miareczkowania. Sposób wyznaczania PK metodą graficzną przedstawia poniższy rysunek.

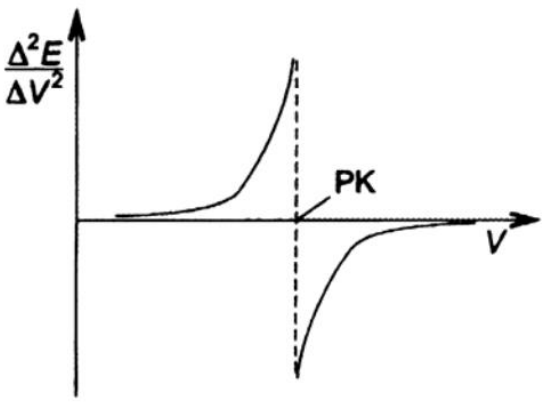


Rys.3. Wyznaczanie PK miareczkowania potencjometrycznego metodą graficzną

Metoda pierwszej pochodnej. Z danych miareczkowania oblicza się kolejne przyrosty SEM, przypadające na jednostkę objętości dodanego odczynnika i wykreśla zależność $\Delta E/\Delta V = f(E)$. Wykres tej funkcji i sposób wyznaczania PK wyjaśniono na rys.4.



Rys.4. Wyznaczanie PK miareczkowania potencjometrycznego metodą pierwszej pochodnej



Rys.5. Wyznaczanie PK miareczkowania potencjometrycznego metodą drugiej pochodnej

Metoda drugiej pochodnej polega na obliczeniu zmian stosunku przyrostu potencjału do przyrostu objętości, tzn. różnicy miedzy wartościami $\Delta E/\Delta V$ w czasie miareczkowania. Druga pochodna $\Delta^2E/\Delta V^2$ ma inny znak przed PK, a inny po PK. Punkt przecięcia krzywej w układzie $\Delta^2E/\Delta V^2 = f(V)$ z osią x wyznacza objętość odczynnika odpowiadającą PK miareczkowania (Rys. 5).

Metoda Hahna może być zastosowana, jeżeli w pobliżu punktu końcowego miareczkowania titrant jest dodawany w jednakowych objętościach (ΔV). Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki doświadczalne (przykładowy zestaw danych przedstawia Tabela 1) wybiera się największy przyrost SEM (ΔSEM_{max}) oraz dwa kolejne co do wielkości ΔSEM_1 i ΔSEM_2, znajdujące się po obu stronach ΔSEM_{max}. Wartość SEM w punkcie końcowym leży w obszarze największego przyrostu SEM. Aby określić V_{PK} należy obliczyć poprawkę a (w ml), opisaną równaniem:

$$a = \Delta V \pm \frac{\Delta SEM_2}{2 \cdot \Delta SEM_1}$$

gdzie: ΔV – objętość odczynnika dodawana w jednej porcji.

O tym, czy poprawkę a należy dodać, czy odjąć od liczby ml titranta (V), przy której występuje największa zmiana siły elektromotorycznej ΔSEM_{max}; decyduje położenie ΔSEM_1 (następnego co do wielkości przyrostu po ΔSEM_{max}).

Jeżeli ΔSEM_1 poprzedza ΔSEM_{max}, wartość poprawki a należy dodać do wartości V leżącej miedzy ΔSEM_{max} i ΔSEM_1. Jeżeli ΔSEM_1 następuje po ΔSEM_{max}, wartość poprawki należy odjąć od wartości V. Metodą Hahna można wyznaczać PK z dobrą dokładnością, jeżeli są spełnione następujące warunki:

$$\frac{\Delta SEM_2}{2 \cdot \Delta SEM_1} \geq 0{,}25 \text{ (optymalnie 0,5)} \qquad \text{i} \qquad \frac{\Delta SEM_{max}}{\Delta SEM_1} \geq 2{,}5$$

Zaletą metody Hahna jest możliwość wyznaczania PK przy stosowaniu nawet dość dużych porcji titranta. Nie wymaga czasochłonnego wykreślania krzywych. Łatwość obliczeń i powtarzalność uzyskiwanych wyników sprawiają, że metoda ta jest jedną z najlepszych metod wyznaczania PK.

Przykład

Wykorzystując dane przedstawione w Tabeli 1 obliczyć V_{PK} stosując metodę Hahna.

Położenie PK wyznaczamy w następujący sposób:

$$\Delta SEM_{max} = 60 \text{ mV}; \ \Delta SEM_1 = 25 \text{ mV}; \ \Delta SEM_2 = 20 \text{ mV}; \ \Delta V = 0{,}1 \text{ ml}$$

$$a = \Delta V \div \frac{\Delta SEM_2}{2 \cdot \Delta SEM_1} = 0{,}1 \cdot \frac{20}{2 \cdot 25} = 0{,}04 \text{ ml}$$

Ponieważ ΔSEM_1 następuje po ΔSEM_{max}, objętość odpowiadającą PK miareczkowania (V_{PK}) określa równanie:

$$V_{PK} = 5{,}70 - 0{,}04 = 5{,}66 \text{ ml}$$

Tabela 1. Zestawienie przykładowych wyników miareczkowania potencjometrycznego oraz danych do określania PK miareczkowania metodami graficznymi i metodą obliczeniową Hahna

Objętość dodanego titranta (V) [ml]	SEM ogniwa [mV]	ΔSEM ogniwa [mV]	ΔSEM/ΔV [mV/ml]
0,0	163		5
1,0	168		7
2,0	175		11
3,0	186		14
4,0	200		20
4,5	210		26
5,0	223		50
5,2	233		100
5,3	243	9	90
5,4	252	13	130
5,5	265	20	200
5,6	285	60	600
5,7	345	25	250
5,8	370	18	180
5,9	88	11	110
6,0	399		42
6,5	420		14
7,0	432		11
8,0	448		7
9,0	459		6
10,0	466		6
11,0	472		6
12,0	478		

Potencjometryczne oznaczanie CH_3COOH.

Zasada metody: Miareczkowanie bezpośrednie metodą klasyczną słabego kwasu mocną zasadą.

Do wyznaczania punktu końcowego wykorzystano metodę potencjometryczną.

Zestaw pomiarowy: pehametr (odczyt w mV) z zestawem elektrod: elektroda wskaźnikowa (tlenowa) – elektroda odniesienia (kalomelowa), mieszadło magnetyczne, biureta 25 ml.

Wykonanie pomiaru:

1. Otrzymany do analizy roztwór rozcieńczyć do kreski w kolbie miarowej. Roztwór dokładnie wymieszać.

2. Do zlewki o pojemności l00 ml, z umieszczonym wewnątrz mieszadełkiem magnetycznym, odpipetować pipetą miarową ~ 20 ml analizowanego roztworu. Rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości 50 ml i dodać 5 kropli H_2O_2.

3. Włączyć mieszadło. Uregulować obroty mieszadła tak, aby roztwór nie rozbryzgiwał się po ściankach naczynia a jednocześnie był energicznie mieszany.

4. Zanurzyć elektrody do roztworu.

5. Odczytać SEM ogniwa przed dodaniem pierwszej porcji titranta.

6. Pierwszą próbkę miareczkować mianowanym roztworem NaOH dodając w przybliżeniu jednakowe objętości titranta (0,4–0,6 ml). Ilość dodanego titranta musi być każdorazowo dokładnie odczytana! Kolejne próbki miareczkować w obrębie skoku mniejszymi porcjami NaOH ~0,1 ml. Całkowita objętość dodanego titranta powinna wynosić około 20 ml.

7. Po zakończeniu miareczkowania należy dopełnić biuretę roztworem mianowanym (jeśli ma być wykonane kolejne oznaczenie) lub wylać resztę do pojemnika na odpady chemiczne. Pozostałego w biurecie roztworu nie wolno wlewać z powrotem do butelki z roztworem mianowanym.

Opracowanie wyników:

1. Otrzymane wyniki SEM odpowiadające kolejnym objętościom odczynnika miareczkującego zestawić w tabeli:

Objętość titranta V [ml]	SEM E [mV]	Kolejne przyrosty potencjału ΔE [mV]	Przyrosty objętości ΔV [ml]	$\frac{\Delta SEM}{\Delta V}$ [mV/ml]

2. Wykonać taką tabelę dla każdej z analizowanych próbek.
3. Po zakończeniu miareczkowania dane z tabel wykorzystać do wykreślenia krzywych miareczkowania E = f(V) oraz wyznaczenia PK miareczkowania metodą Hahna.
4. Wyznaczyć masę CH3COOH z zależności:

$$m_{CH_3COOH} = V^*_{PR} \cdot C_{NaOH} \cdot 0{,}060 \cdot w$$

gdzie: w – współmierność kolby i pipety, V* PR – objętość NaOH odpowiadająca PR [ml] wyznaczona metodą Hahna C_{NaOH} – stężenie NaOH [mol/l]

5. Wykonać minimum 3 równoległe oznaczenia. Wyniki zamieścić w tabeli:

Nr próbki	objętość NaOH [ml]	masa CH_3COOH [g]	średnia masa* CH_3COOH [g]
1			
2			
3			

* Masa średnia – po odrzuceniu wyników wątpliwych