

2

8. Elektroanalitikai módszerek

8.1. A pH fogalma, mérése

A pH definíciója:

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{H}^+}$$

ahol c_{H^+} a hidrogénion-koncentráció.

A pH mérésére alkalmas módszerek közül ma szinte kizárólagosan a potenciometriás módszer használatos. A hidrogénion-szelektív potenciometriás érzékelők a hidrogénion-aktivitástól függő jelet szolgáltatnak, azaz a definíció szerinti és a potenciometriásan mérhető pH-érték között eltérés van.

Az ellentmondás feloldására, ill. a pH-mérések egyezésítésére és a különböző pH-mérések eredményeinek összehasonlíthatósága céljából az analitikában gyakorlati pH-skálát alkalmazunk. Ez azt jelenti, hogy a vizsgálandó oldatok pH-ját általánosan elfogadott standardoldatok pH-jához hasonlítjuk.

A gyakorlati pH-értéke ennek megfelelően a következő összefüggéssel számítható:

$$\text{pH}(x) = \text{pH}(s) + \frac{(E_x - E_s) F}{RT \ln 10}$$

ahol E_x az ismeretlen pH-jú oldatban mért cellafeszültség; E_s a standardoldatban mért cellafeszültség; $\text{pH}(s)$ a standardoldat pH-ja; $\text{pH}(x)$ a vizsgálandó oldat pH-ja; R az egyetemes gázállandó; F a Faraday-féle szám; T az abszolút hőmérséklet.

A pH méréshez alkalmazott standardok közül a legfontosabbakat, az ún. elsőrendű standardokat a 8.1.2. alfejezet tartalmazza. Az elsőrendű standardokon kívül számos egyéb, jól definiált pH-jú származtatott standardrendszert is alkalmaznak.

A pH-mérésére alkalmazott potenciometriás mérő-érzékelők tulajdonságait a 8.1.1. alfejezet foglalja össze.

A laboratóriumi gyakorlatban pH-mérésre legelterjedtebben a speciális összetételű üvegmembránból készült üvegelektrodát alkalmazzák. Az üvegelektrodok kalibrálására a már említett standardoldatokat alkalmazzák.

A pH meghatározásakor a pH hőmérsékletfüggését is figyelembe kell venni.

Híg oldatok esetén az aktivitást és a koncentrációt azonosnak tekintve, a pH-ból az oldat hidrogénion-koncentrációja, ill. a hidrogénion-koncentrációból a pH kiszámítható.

Példák:

1. Mennyi a pH-ja annak az oldatnak, amelyben a hidrogénion-koncentráció $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\text{pH} = -\lg (5,3 \cdot 10^{-4}) = 3,28.$$

2. Mennyi a hidrogénion-koncentráció abban az oldatban, amelynek pH-ja 6,72?

$$c_{\text{H}^+} = 10^{-6,72} = 2,40 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}.$$

Különböző anyagok (gyenge savak, bázisok, hidrolizálósók oldatainak) pH-értékének közelítő kiszámításához nyújt segítséget a 8-1. táblázat.

Pufferoldatok

A tompító- vagy pufferoldatok pH-ja jól definiált, és sav, ill. bázis hozzáadásakor kevésbé változik. A pufferoldatok gyenge savból (vagy bázisból) és a gyenge sav (bázis) erős bázissal (savval) alkotott sójából álló rendszerek.

A pufferoldat pH-ja a tömeghatás törvénye alapján számítható ki. Jó közelítéssel érvényesek a következő összefüggések.

8-1. táblázat. Különböző oldatok pH-értékének közelítő számítására alkalmas összefüggések

Oldat	A pH számítására alkalmas összefüggések
1. Erős sav	$\text{pH} = -\lg [\text{sav}]$
2. Erős bázis	$\text{pH} = 14 + \lg [\text{bázis}]$
3. Gyenge sav	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_s - \frac{1}{2} \lg [\text{sav}]$
4. Gyenge bázis	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_b + \frac{1}{2} \lg [\text{bázis}]$
5. Gyenge sav erős bázissal alkotott sója	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_s + \frac{1}{2} \lg [\text{só}]$
6. Gyenge bázis erős savval alkotott sója	$\text{pH} = 7 - \frac{1}{2} \text{p}K_b - \frac{1}{2} \lg [\text{só}]$
7. Gyenge sav gyenge bázissal alkotott sója	$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{p}K_s - \frac{1}{2} \text{p}K_b$
8. Savanyú só	$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_{s1} + \frac{1}{2} \text{p}K_{s2} - \frac{1}{2} \lg [\text{só}] + \frac{1}{2} \lg (K_1 + [\text{só}])$
9. Bázisos só	$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{p}K_{b1} - \frac{1}{2} \text{p}K_{b2}$
10. Gyenge savból és a gyenge savnak erős bázissal alkotott sójából álló pufferelegy	$\text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{[\text{só}]}{[\text{sav}]}$
11. Gyenge bázisból és a gyenge bázis erős savval alkotott sójából álló pufferelegy	$\text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{[\text{bázis}]}{[\text{só}]}$

[sav], [bázis] és [só]: az illető sav, bázis, ill. só $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ -ben kifejezett koncentrációja
 $\text{p}K_s = -\lg K_s$, ahol K_s az illető sav disszociációállandója
 $\text{p}K_b = \lg K_b$, ahol K_b az illető bázis disszociációállandója

Gyenge sav és a gyenge sav erős bázissal alkotott sójából álló pufferoldat esetén:

$$[\text{H}^+] = K_s \frac{C_{\text{sav}}}{C_{\text{só}}}, \quad \text{ill.} \quad \text{pH} = \text{p}K_s + \lg \frac{C_{\text{só}}}{C_{\text{sav}}},$$

ahol K_s a gyenge sav disszociációállandója; C_{sav} , $C_{\text{só}}$ a puffert alkotó sav ill. só koncentrációja.

Gyenge bázis és a gyenge bázis erős savval alkotott sójából álló pufferoldat esetén:

$$[\text{H}^+] = \frac{C_{\text{só}} K_v}{C_{\text{bázis}} K_b}, \quad \text{ill.} \quad \text{pH} = 14 - \text{p}K_b + \lg \frac{C_{\text{bázis}}}{C_{\text{só}}},$$

ahol K_v a víz ionszorzata; K_b a gyenge bázis disszociációállandója; $C_{\text{bázis}}$, $C_{\text{só}}$ a puffert alkotó bázis, ill. só koncentrációja. A pufferoldat pH-ja tehát a sav, ill. bá-

zis disszociációállandójától és a $C_{\text{só}}/C_{\text{sav}}$, ill. $C_{\text{só}}/C_{\text{bázis}}$ koncentrációaránytól függ.

Pufferkapacitás

A pufferkapacitás a pufferoldatok tompítóhatását jellemzi. A pufferkapacitás (β) definíciószerűen valamely erős bázisnak (b) vagy erős savnak (s) az a mennyisége ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ egységben kifejezve), amely a pufferoldat pH-ját egy egységgel változtatja meg:

$$\beta = \frac{\Delta C_b}{\Delta \text{pH}} = \frac{\Delta C_s}{\Delta \text{pH}},$$

ahol ΔpH egy pH-egységet jelent.

A pufferkapacitás a pufferoldat alkotóinak koncentrációarányától, valamint a sav (bázis) és só összkoncentrációjától függ. A pufferkapacitás annál nagyobb, minél nagyobb a pufferoldat összkoncentrációja. Adott oldatkonzentráció esetén a pufferkapacitás akkor a legnagyobb, ha a pufferoldat alkotói egyenlő koncentrációban vannak jelen az oldatban.

A fent említett elektródokon kívül többé-kevésbé más elektródok is alkalmazhatók p_{H} -mérésre (pl. Hg|HgO-elektrod, Mn|MnO-elektrod stb.), ezeknek használata azonban a velük kapcsolatos különböző nehézségek és hibalehetőségek miatt nem terjedt el.

Kolorimetriás módszer p_{H} meghatározására. A pufferoldatok jól definiált p_{H} -jú elegyek⁹⁰, melyeket legegyszerűbben gyenge savból vagy gyenge bázisból készíthetünk, ha azt saját sójának oldatában oldjuk. Az ilyen oldat hidrogénion-koncentrációja a sav (ill. bázis) disszociációállandóján (K_s ill. K_b) kívül csak a sav (ill. bázis) és só koncentrációviszonyától függ:

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{sav}]}{[\text{só}]} K_s \left(\text{ill. } [\text{H}^+] = \frac{[\text{só}] K_v}{[\text{bázis}] K_b} \right) \quad (\text{V.97})$$

(ahol K_v a víz ionszorzata).

Ha a pufferoldat egyik alkotórészre nézve sem túlságosan híg, akkor p_{H} -ja kismértékű felhígítással vagy szennyeződéssel szemben gyakorlatilag érzéketlen (még akkor is, ha a szennyezés savanyú vagy bázisos természetű). Kielégítő pufferhatást azonban csak akkor érhetünk el ebben az egyszerű esetben, ha $-\lg K_s - 1,7 < p_{\text{H}} < -\lg K_s + 1,7$, ellenkező esetben az egyik komponens viszonylagos koncentrációja túlságosan csekélyé válik. Megfelelő disszociációjú savakat, ill. bázisokat választva, 1–13-ig tetszőleges p_{H} -jú oldatokat készíthetünk (l. alább és a XI. grafikus táblát).

Pufferelegyek alkalmazhatók oldatok p_{H} -jának meghatározására. Ha ui. pufferelegyekből ismert p_{H} -jú oldatok sorozatát állítjuk elő, s ez oldatok, valamint a vizsgálandó oldat egyenlő térfogatát megfestjük egy olyan indikátor egyenlő mennyiségével, mely az illető hidrogénion-koncentráció-intervallumban színét folyamatosan változtatja⁹¹, akkor könnyen eldönthetjük, hogy a vizsgált oldat p_{H} -ja melyik pufferoldatéval azonos; ill. melyik kettő közé esik, feltéve, hogy a keresett p_{H} a pufferelegyek p_{H} -intervallumán belül van. Összehasonlítás céljából tehát az összes oldatokból egyenlő mennyiségűt kell venni, azokat pontosan egyenlő mennyiségű indikátorral megfesteni s egyenlő keresztmetszetű színtelen üvegedényekbe (kémcsövekbe) önteni, hogy a szín megállapítása céljából egyenlő vastagságú rétegeken nézhessünk keresztül. Ügyelni kell arra is, hogy az oldatok egyenlő hőmérsékletűek legyenek, mert az indikátorok disszociációállandója és ezzel együtt színe is változik a hőmérséklettel.

Ha valamely oldat p_{H} -ját e *kolorimetriás módszerrel* kívánjuk meghatározni, akkor mindenekelőtt nagyjából kell ismernünk az oldat p_{H} -értékét, hogy eldönthessük, milyen indikátort és milyen pufferoldatokat alkalmazunk. Az oldat p_{H} -jának ilyen közelítő meghatározására igen alkalmas az *univerzális indikátorpapír*. Ez különleges indikátorkeverékkel megfestett szűrőpapírcsík, amely $p_{\text{H}} = 1$ –10-ig a színét folyamatosan változtatja. Az indikátorpapírnak a vizsgálandó oldatban felvett színéből a hozzá tartozó színskála alapján körülbelül egy egységnyi pontossággal meghatározhatjuk a p_{H} -t. A gyakor-

A műszeres analitika fontosabb módszerei

A különböző anyagok mennyiségi összetételének meghatározása koncentrációmérést jelent. Az anyagoknak több olyan fizikai jellemzőjük van, amelyek nagysága arányosan változik a koncentrációval. Az ilyen paraméterek érzékeny műszerekkel való, újabbban automatikus regisztrálása adja a műszeres analitikai eljárások alapját. Ezek közül csak néhány elektroanalitikai és optikai jellegű módszert ismertetünk, részletesebben kitérve a szerves kémiai szerkezetkutatásban használt korszerű eljárásokra.

Néhány elektroanalitikai eljárás

A potenciometriás mérésekről általában

A potenciometria a kémiai analízis elektrometrikus módszere, amelynek segítségével a vizsgált oldatba merülő, alkalmasan megválasztott elektródok között fellépő potenciálkülönbséget, illetőleg elektromotoros erőt mérjük. Ennek segítségével az oldat koncentrációja közvetlenül meghatározható. Megértéséhez feltevénil kell a galvánelemek, valamint a koncentrációs elemek működésének ismerete (89. oldal).

A mérés folyamata a *Nernst-féle összefüggéssel* magyarázható:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln c.$$

Ha az állandóknak megfelelő számértékeket behelyettesítjük és tízes alapú logaritmusra térünk át, akkor 25 °C hőmérsékleten az egyenlet a következőképpen alakul:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg c.$$

A mérés során a két elektród közötti potenciálkülönbséget határozzuk meg:

$$E = E_1 - E_2 = E_0 - E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_1}{c_2},$$

ahol $E =$ a mért elektromotoros erő, ha a rendszerből áramkivevőnk, $E_1 =$ az egyik elektród potenciálja, $E_2 =$ a másik elektród potenciálja, és c_1 a két oldat koncentrációja.

A mérésekhez alkalmas elektródokat kell kiválasztani. A két elektród közül az egyik állandó potenciálú: vagyis elektródpotenciálja a mérés során nem változik (ún. viszonyító elektród). A másik a mérőelektród, amely potenciálját a mérendő ion koncentrációjával arányosan változtatja: a mért elektromotoros erő tehát a koncentrációtól függ.

A mérést úgy kell elvégezni, hogy a rendszeren áram ne folyjon át, ezt a helyes elektromos kapcsolással vagy nagy belső ellenállású esővoltmérővel érhetjük el.

A potenciometriás eljárás felhasználható:

1. pH-meghatározásra és
2. potenciometriás titrálásra.

Az elektrometriás méréseknél alkalmazható elektródok

Összehasonlító elektródok

Az összehasonlító elektródok potenciáljának jól definiálnak, könnyen reprodukálhatónak és állandónak kell lennie, mert csak így lehetünk biztosak abban, hogy a rendszer elektromotoros erejének megváltozása teljes egészében a mérőelektród potenciáljának megváltozásából származik.

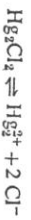
Erre a célra leginkább a kalomel- és az ezüstelektródot használják, mert ezek másodfajú elektródok, és potenciáljuk akkor sem változik, ha gyenge áram folyik keresztül rajtuk. Másodfajú elektródoknak az olyan elektródokat nevezünk, amelyekben valamely fémet rosszul oldódó sója és annak telített oldata vesz körül. Ezek fontos tulajdonsága, hogy áram áthaladásakor, ha csak nem túlságosan nagy az áramerősség, nem változtatják potenciáljukat, tehát nem polarizálódnak.

A gyakorlatban leginkább a kalomelelektrodot alkalmazzák. A kalomelelektrod készítése aránylag egyszerű, felépítése a következő: (Hg/Hg₂Cl₂.KCl). Előírás szerint készíthető potenciálja mindig ugyanaz, és hosszú időn keresztül nem változik. Az elektródban alkalmazott fém a higany, mely a rosszul oldódó szilárd kalomellel (Hg₂Cl₂), valamint ennek telített vizes oldatával érintkezik. Ez a vizes oldat még KCl-ot is tartalmaz (telített, 1 mólos vagy 0,1 mólos koncentrációban).

A kalomelelektrod potenciálja függ a KCl koncentrációjától. Ez szabja meg ugyanis az oldatban lévő kalomel koncentrációját, mert mindkét sóban közös az anion. Minél nagyobb a KCl koncentrációja, annál kisebb az oldott kalomelel koncentrációja.

koncentrációja (ez a rossz oldhatóság következtében a tiszta vizes oldatban is csekély).

Az oldatban kis koncentrációban jelenlevő kalomel a következőképpen disszociál:

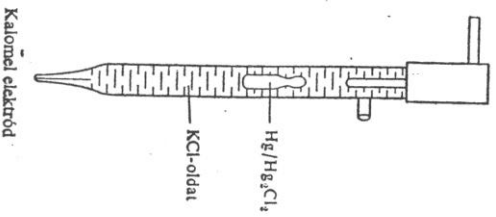


Mivel töményebb a KCl-oldat, annál jobban visszaszorítja a kalomel disszociációját, azaz annál kisebb a Hg_2^{2+} -ionok koncentrációja: a töményebb KCl-oldattal készült kalomelektrodák potenciálja tehát negatívabb. A pozitív ionokat adó fémlektrodák esetében ugyanis annál negatívabb az elektrodopotenciál, minél kisebb a fém ionjainak koncentrációja az oldatban.

A kalomelektrod elektrodopotenciáljának változásait a következő adatok szemléltetik:

Kalomlelektrod	20 °C-on	25 °C-on
0,1 N KCl-os	+0,3340 V	0,3337 V
1,0 N KCl-os	+0,2810 V	0,2800 V
telített	+0,2443 V	0,2410 V

Az *ezüst-klorid elektrod* ezüstiótból vagy ezüsttel bevont vékony platinadrótból áll, amelyen az ezüstöt a felületen ezüst-kloriddá alakítják. Alakjában 1 N vagy 0,1 N KCl-oldatba mártva használják. Működése a kalomel elektrodéhoz hasonló.

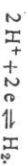


Mézőlektrodok

Ezek olyan elektrodok, amelyek potenciálja a velük érintkező oldat hidrogénion vagy valamely meghatározandó ion koncentrációjától függ. Ennek a következménynek a hidrogén-, a kinhidron-, az üveg-, valamint az ionszelektív elektrodok felelnek meg.

Hidrogénelektrod

A hidrogénelektrod olyan platinázott („platinakorommal” bevont) Pt-elektrod, amelyet a vizsgálandó hidrogénion-tartalmú és hidrogéngázzal telített oldatba merítünk. Működése azon alapul, hogy a hidrogéngáz a platinában oldódik, s ott részlegesen atomjaira disszociál. Az így oldott hidrogénatomok úgy viselkednek, mintha a hidrogén „fémes módosulatának” volnának részecskéi s a fém eloszlató platina katalizáló hatására ionizáció, illetőleg az ionok semlegesítése játszódik le, végül a következő egyensúly áll be:



Ha a hidrogéngáz nyomása 10^5 Pa (1 atmoszféra) és az elektrod egységnyi hidrogénion-aktivitású oldatba merül, akkor nemzetközi megegyezés szerint, az $E_0 = 0$, így az elektrodopotenciál a *Nernst-éle képlet* alapján a következő:

$$E = \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+}$$

illetőleg a 10-es alapú logaritmusra átírva:

$$E = 0,059 \cdot \lg a_{\text{H}^+} = -0,059 \text{ pH}$$

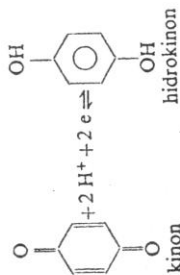
A hidrogénelektrod potenciálja tehát pH-egységenként 59 mV-al változik.

Ennek az elektrodának az az előnye, hogy bármilyen pH-ju oldatban használható, és nagy mérési pontosságot (+0,01 pH) érhetünk el vele. Hátránya, hogy nehezen kezelhető, valamint a platinázás oxidáló és redukáló anyagokkal szemben igen érzékeny. A gyakorlatban a pH \rightarrow 12 tartomány mérésére használják, ahol más pH-mérő elektrod már nem alkalmazható.

Kinhidronelektrod

Ez az elektrod redoxielektrod, amelyet úgy állítunk elő, hogy a vizsgálandó oldatba készegynyi kinhidront (ez a kinon és a hidrokinn molekulakomplexe) szórunk. Az oldatba mártott Pt- vagy Au-elektrod a kinon-hidrokinn rendszer

redoxipotenciáját mutatja, amely viszont a pH függvénye:



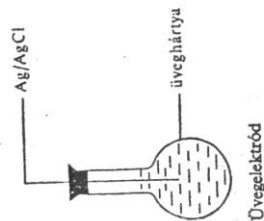
A kinhidronelektrod használatának előnye, hogy egyszerűen kezelhető, gyorsan állandósul az elektrodpotenciál és jól reprodukálható. Hátránya, hogy csak pH = 8-ig használható: e felett ugyanis a levegő oxigénje a hidrokint oxidálja. További hátrány az, hogy ha a kinon – hidrokinon arány változik, változik a normálpotenciál értéke is.

Üvegelektrod

A pH-értéktől függő potenciálváltozást jól mérhetjük az üvegelektrodal is. Az üvegelektrod tulajdonképpen membránelektrod, mert úgy készül, hogy egy vastag falú üvegcső végére pH-érzékelnyire többnyire gömb alakúra kiképzett, igen vékony (0,001–0,1 mm vastagságú) membránt forrasztanak. Az elektrod csak a membránfelületen pH-érzékeny. Az elektrod belsejében ismert pH-jú pufferoldat van, amelybe a potenciál mérése egy belső összehasonlító elektrodot helyeznek el. Ez a belső összehasonlító elektrod lehet ezüst–ezüst-klorid, vagy más állandó potenciálú elektrod. Az üvegelektrod felépítését a 107. ábra mutatja.

A pH mérésekor az üvegelektrodot belemártjuk a vizsgálandó oldatba, és egy külső összehasonlító elektrodal galvánelemmé kapcsoljuk. Jól működő elektrodok potenciálja 25 °C-on pH-egységként 59 mV-tal változik.

Az üvegelektrod előnye: pontosan és gyorsan beáll a mérendő értékre, valamint kémiaiag aktív oldatokban lényegében korlátlanul használható. Az üve-



elektrodokat azonban mérés előtt ismert pH-jú oldatokkal hitelesíteni kell. A hitelesítést két, egymástól legalább 2 pH-egységgel eltérő pufferoldattal végezzük úgy, hogy az egyik hiteles puffer pH-értékére (potenciáljára) beállítjuk az elektrodot, azután a másik pufferban is megmérjük a pH-t és a potenciált.

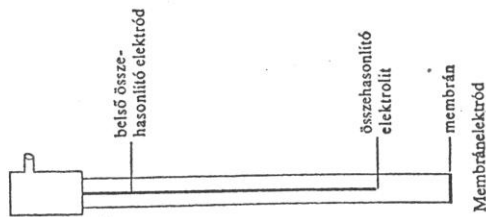
Ha a pH-mérő készülékhez nincsen előre elkészített, pontos pufferoldat, akkor állandó pH-jú pufferoldatként kálium-hidrogén-tartarát telített oldatot alkalmazhatjuk, amelynek a pH-ja 3,56.

Ionszelektív elektrodok

Az ionszelektív elektrodok olyan membránelektrodok, amelyek különböző ionok aktivitásának mérésére alkalmasak. Nevüket onnan kapták, hogy az ionszelektív elektrod érzékelőrése egy vékony membrán. Felépítésük hasonló a membránelektrodnak tekinthető üvegelektroddhoz.

Az elektrod egy adott ionra szelektíven működik, és potenciálja a mérendő oldatban lévő ion aktivitásától függ.

A leggyakrabban használt ionszelektív elektrodok a klorid-, bromid-, jodid-, cianid-, fluorid-, nátrium-, ammónium-ionszelektív elektrodok, amelyek jól használhatók az egyes ionok közvetlen, illetőleg közvetett potenciometriás meghatározására, valamint az ionaktivitások folyamatos mérésére. A közvetlen potenciometriás módszerrel a mennyiségi meghatározás standard oldatokkal felett hitelesítő görbe segítségével, a közvetett (titrálós) módszerrel pedig a potenciometrikus titrálási görbe alapján történik.



a.