

# pH-potenciometria

(Csak a Zékány László vezette gyakorlatok számára.)

## 1. Bevezetés

A **potenciometria** olyan elektroanalitikai módszer, amely során egy elektrolitoldatba merülő két elektródból összeállított elektrokémiai cella elektródjai között fennálló potenciálkülönbséget mérjük. Az elektródok felületén kialakuló elektródpotenciálok közvetlenül nem határozhatók meg, csak a két potenciál különbségének a regisztrálására van lehetőségünk. Az elektródpotenciál ( $E$ ) és az azt kialakító elektroaktív komponens koncentrációja ( $c$ ) (pontosabban aktivitása ( $a$ )) közötti összefüggést a Nernst-egyenlet írja le:

$$E = E_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

ahol  $E_o$  a standard elektródpotenciál,  $R$  az egyetemes gázállandó,  $T$  az abszolút hőmérséklet,  $z$  az oxidált és redukált formák oxidációsszámának a különbsége,  $F$  a Faraday-féle szám, míg  $c_{ox}$  illetve  $c_{red}$  a komponens oxidált illetve redukált formáinak a koncentrációja, ugyanis híg vizes oldatok esetén  $c \approx a$  a feltételezésével a koncentráció értékek használhatók. Egy elsőfajú fémelektrod esetén ( $M$  fém merül  $M^{n+}$  ionokat tartalmazó oldatba)  $c_{red} = 1$ . Megállapodás alapján a hidrogénelektrod potenciálját 0,000 V-nak tekintjük, így elvileg bármelyik elektród potenciálja számszerűsíthető a megfelelő elektródokból összeállított elektrokémiai cella feszültségének a mérésével.

Ha a mérés során az egyik elektród potenciálját állandó értéken tartjuk, és a másik elektród potenciálja a Nernst-egyenlet szerint függ a mérni kívánt komponens koncentrációjától, akkor az elektrokémiai cellán mért feszültség felhasználásával a keresett komponens koncentrációja meghatározható. Az állandó potenciálú elektródot referencia- (vonatkoztatási, viszonyító) elektródnak, míg a másikat indikátor- (mérő) elektródnak nevezzük.

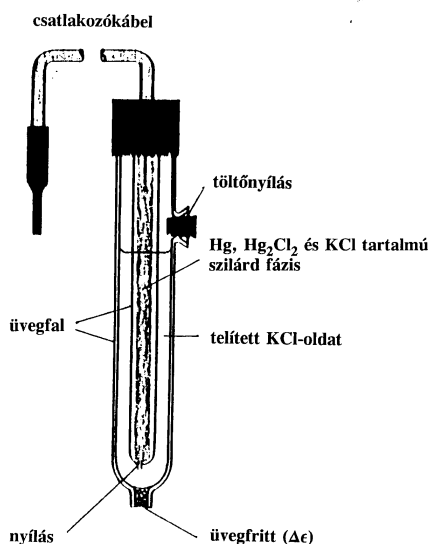
**Referenciaelektrod**ként gyakran használnak ún. másodfajú fémelektrodot, amely egy fémből áll, mely rosszul oldódó sóját és a só anionjának egy jól oldódó sóját tartalmazó oldatba merül. Ilyenek például az **ezüst/ezüst-klorid** vagy a **kalomel** elektród (1. ábra), amelyek az Ag/AgCl/KCl illetve a Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/KCl rendszereket tartalmazzák. Ezeknek a másodfajú elektródoknak a potenciálja állandó (ha  $[Cl^-] =$  állandó és  $T =$  állandó).

A *külső referenciaelektrod*ként használt **ezüst/ezüst-klorid** elektródoknál egy üvegcsőben ezüst huzal van elhelyezve, melyet AgCl réteggel vontak be, és a huzal a csőben található KCl vagy NaCl oldatba merül. Az üvegcső oldalán található üvegfritt biztosítja az érintkezést a mintaoldattal, amibe az üvegcsövet behelyezzük. (A minta folyadékszintje az üvegfritt felett kell legyen.)

Az **indikátorelektrod** fontos tulajdonsága, hogy gyorsan és reverzibilisen tudja változtatni a potenciálját a mérni kívánt ion koncentrációjának a változásával. Az indikátorelektrodok egyik fontos csoportját a membránelektrodok, egy másikat pedig az inert (nemes)fém elektródok alkotják.

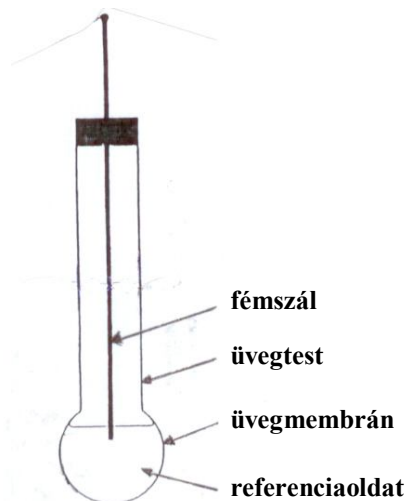
A **membránelektrod**ok ideális esetben csak egy adott ion vagy molekula mennyiségével arányos potenciált hoznak létre. Ez úgy alakul ki, hogy a membrán belső oldalán egy zárt térben referenciaoldat van, míg a membrán külső része a vizsgált oldattal érintkezik. A membrán belső és külső részén eltérő töltés alakul ki amely az ún. **membránpotenciált** eredményezi. A membránelektrod belső oldattere egyúttal egy másodfajú *belső referenciaelektrod* oldattere is, melynek fémszála biztosítja a fémes elektromos összeköttetést.

Például a **hidrogénion-szelektív üvegelektrod** (2. ábra) vékony üvegmembránt tartalmaz, amely belülről egy adott pH-jú referenciaoldattal érintkezik. Az elektrodot eltérő hidrogénion koncentrációjú (pH-jú) oldatokba helyezve a membrán külső oldalán eltérő potenciálok alakulnak ki, így az elektrod – mivel potenciálja megváltozik – felhasználható pH mérésre. A belső referencia egy Ag/AgCl elektrod lehet.



1. ábra

### Kalomel elektrod



2. ábra

### Hidrogénion-szelektív elektrod

Kristályos membránelektrodra példa a **fluoridion-szelektív membrán elektrod**. Az érzékelő membrán egy plasztikcső alján található  $\text{LaF}_3$  egykristály, amely az elektromos vezetés növelése céljából nyomokban eurórium(II)-ionokat tartalmaz, és a cső belsejében lévő NaF-oldattal érintkezik. Az elektrodot eltérő fluoridion koncentrációjú oldatokba helyezve a  $\text{LaF}_3$  kristály külső oldalán eltérő potenciálok alakulnak ki, így az elektrod  $[\text{F}^-]$  mérésére lesz alkalmas. A csőben NaF és NaCl tartalmú oldat van, melybe egy AgCl-réteggel borított ezüstsál merül. Tehát a belső referencia-elektrod Ag/AgCl elektrod. (A fluoridion-szelektív elektrod érzékeny a  $\text{H}^+$  és  $\text{OH}^-$  ionokra, ezért állandó pH-n kell használni.)

A membránelektrodok fenti, változó potenciálját úgy tehetjük mérhetővé, ha egy külső referencia elektrod segítségével elektrokémiai cellát állítunk össze és meghatározzuk a két elektrod potenciáljának a különbségét.

Az **inert fémlektrodok** nemesfémből (Pt, Au) készülnek és nem vesznek részt redoxireakciókban. Így széleskörűen használhatók redoxirendszerek potenciáljának a mérésére vagy a potenciálváltozással járó redoxi titrálások végbemenetelésének a detektálására. Ha például vas(II)iont ( $\text{Fe}^{2+}$ ) és vas(III)iont ( $\text{Fe}^{3+}$ ) tartalmazó vizes oldatba platinaelektrodot helyezünk, akkor az elektrod felületén kialakuló potenciál a Nernst-egyenletnek megfelelően a  $\text{Fe}^{2+}$  ( $c_{red.}$ ) és  $\text{Fe}^{3+}$  ( $c_{ox.}$ ) koncentrációjától fog függni. Ha a mintabeli  $\text{Fe}^{3+}$ -at ón(II) oldattal titrálva fokozatosan  $\text{Fe}^{2+}$ -vé redukáljuk, akkor a platinaelektrodon kialakuló potenciál megváltozik a változó  $c_{red.}$  és  $c_{ox.}$  miatt. A platinaelektrodon kialakuló potenciált úgy számszerűsíthetjük, ha egy referenciaelektrod segítségével elektrokémiai cellát állítunk össze és mérjük a két elektrod potenciáljának a különbségét.

A potenciometriás méréseknek két területe ismert. **Direkt potenciometria** során a mérendő feszültség pontos értékére vagyunk kíváncsiak (amelyből a Nernst-egyenlet alapján a keresett mintabeli komponens koncentrációja közvetlenül meghatározható; pl. egy minta pH-jának közvetlen mérése). **Potenciometrius titrálás** során a keresett komponens ismert koncentrációjú reagenssel visszük kémiai reakcióba, és a titrálás során a mért feszültség értékeket a titrálószer térfogatának a függvényében ábrázolva titrálási görbét veszünk fel.

Direkt potenciometriánál fontos a mérőrendszer **kalibrációja**, ami általában kalibrációs egyenes felvételét jelenti a mérendő komponens koncentrációjának meghatározása előtt. pH közvetlen mérésekor ( $[H^+]$  meghatározása) ezt ismert pH-jú pufferoldatokkal végezzük. A potenciometrius titrálások esetén az ekvivalenciaponthoz tartozó mérőoldat térfogatot keressük (a titrálási görbe inflexiós pontja), amelynek helyzete azonban nem függ a kalibrálástól, így itt a mérőrendszer külön hitelesítése nem szükséges. A mérések során gyakran adunk nagy feleslegben erős elektrolitot (pl. KCl, NaCl) a mérendő oldatokhoz. Ezzel a kalibráció, titrálás, mérések során állandóvá tesszük az ionerősséget, minek következtében a koncentrációk és aktivitások közötti arányosságot biztosítjuk. Másrészt ez gyakran csökkenti a diffúziós potenciálokat is.

## 2. pH-metriás módszerek

A pH az egyik leggyakrabban használt fogalom a kémiában. Az analitikai kémiában számos feladat során a pH beállítása és szabályozása alapvető fontosságú, ami szükségessé teszi a pH kellő pontosságú mérését. Ezen túlmenően, a savak, illetve bázisok koncentrációjának meghatározására gyakran a potenciometrius titrálási módszerek csoportjába tartozó pH-metriás eljárást alkalmazunk. A pH-metriás titrálások során a titrált oldat pH-változását mérjük a titráló oldat térfogatának függvényében.

A pH-metriás módszer számos előnnyel rendelkezik a klasszikus, valamely indikátor színváltozásán alapuló sav-bázis meghatározásokkal szemben. Ez elsősorban arra vezethető vissza, hogy a pH-metriában általában a teljes titrálási görbe alapján történik a kiértékelés, míg a klasszikus módszerek esetében a görbe egy adott pontjához az ekvivalenciaponthoz tartozó térfogatot kívánjuk meghatározni. Az indikátorok alkalmazása szinte mindig elvi hibát okoz, mivel a színátcsapás pH-ja csak a legritkább esetben egyezik meg az ekvivalenciapont pH-jával. További gond, hogy az alkalmazott „detektorok” (szem) sokfélesége miatt a szubjektív hiba is jelentős lehet. Az ekvivalenciapont pontosabb meghatározásán túl a pH-metria a további előnyöket kínálja:

1. Ideális esetben a titrálási görbék jól definiált összefüggésekkel írhatók le. Az elméletileg várható görbealaktól való eltérés jelezheti egyrészt sav-bázis szennyeződések jelenlétét, másrészt a titrálás során valamely hiba bekövetkezését.
2. A titrálási görbék megfelelő matematikai eljárásokkal történő kiértékelésével többkomponensű sav-, illetve báziselegyek egyes komponenseinek koncentrációja meghatározható.
3. Szintén a numerikus feldolgozás előnyeit kihasználva (általában valamilyen módon a görbék deriváltjait előállítva) a viszonylag rosszul definiált inflexiós pontok is meghatározhatók. Azaz, viszonylag gyenge elektrolitok, illetve híg oldatok koncentrációja is meghatározható.
4. Gyenge elektrolitok esetében ugyanazon titrálási görbéből nemcsak a koncentráció, hanem a savi disszociációs állandó ( $pK_a$ ) is meghatározható.
5. A módszer automatizálható. A gyakorlati élet különböző területein működő - ipari, orvosi, mezőgazdasági, stb. - laboratóriumok igényeit szem előtt tartva számos sorozatanalízisre alkalmas pH-metriás rendszert dolgoztak ki.

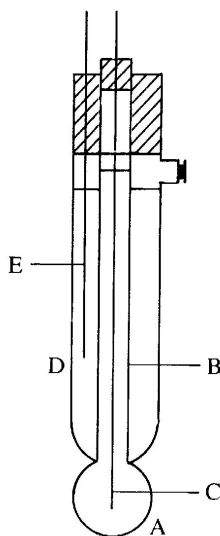
### 3. A pH-metriás berendezés

A legegyszerűbb pH-metriás mérőrendszer három fő alkotója a **pH-mérő**, a **hidrogénion-szelektív elektród** és egy **referenciaelektród**. A **pH-mérő** legegyszerűbb esetben egy voltmérő (vagy feszültségmérő), mely alkalmas a két elektród közötti elektromotoros erő megfelelő pontosságú mérésére. Igényesebb mérések esetén elvárás, hogy a pH-t legalább három tizedesjegy pontossággal tudjuk mérni. Miután a Nernst-egyenlet alapján a pH egységnyi változása kb. 59 mV-nak felel meg, ez azt jelenti, hogy a pH-mérőnek  $\sim 0,06$  mV pontossággal kell mérnie. A pH-metria során a mérőrendszer ellenállását kellően nagyra tervezik ( $10^{12}$  -  $10^{14}$  ohm), így az átfolyó áram mennyisége minimális, és jó közelítéssel az egyensúlyi potenciált mérjük.

**Hidrogénion-szelektív elektródként** általában üvegelektrodát használunk (2. ábra). Az elektród a speciális üvegmembrán két oldala közötti potenciálkülönbséget méri. A belső elektródtér pufferozdot tartalmaz, így a belső felület potenciálja állandó. A pH-metriás titrálás során az üvegelektrodon mért potenciálváltozás a külső elektródfelületen kialakuló potenciálváltozással egyezik meg.

**Referenciaelektródként** másodfajú elektródot alkalmazunk. Az 1. ábra egy kalomel elektródot mutat be. A belső elektródtérben a szilárd felületen kialakuló potenciál mindaddig állandó, amíg az anion koncentrációja állandó. Az elektród belső tere és a vizsgált oldat közötti elektromos vezetést egy porózus üvegfritt biztosítja, mely telítődik a belső elektrolitoldattal, valamint a vizsgált mintával. Gyakorlati szempontból ez az üvegfritt számos hiba forrása lehet. Amennyiben a titrálás során az oldat ionerőssége számottevően változik, az elektród ellenállása is változik és a vonatkoztatási elektród potenciálja nem tekinthető állandónak. Az ebből fakadó hiba háttérelktrólit hozzáadásával, azaz állandó ionerősség beállításával küszöbölhető ki.

Az előzőekben leírtaknak ellentmondani látszik, hogy a pH-metriás mérések során a legtöbb esetben kettő helyett csak egy, úgynevezett kombinált üvegelektrodát használunk (3. ábra). Itt egy elektródtestbe van beépítve az indikátor- és a referenciaelektród. E megoldás vitathatatlan hátránya hogy törés esetén mindkét elektród egyaránt használhatatlanná válik. Előnyt jelent viszont a kisebb helyigény és az elektródok állandó geometriájú elrendezése.



3. ábra. Kombinált üvegelektrod

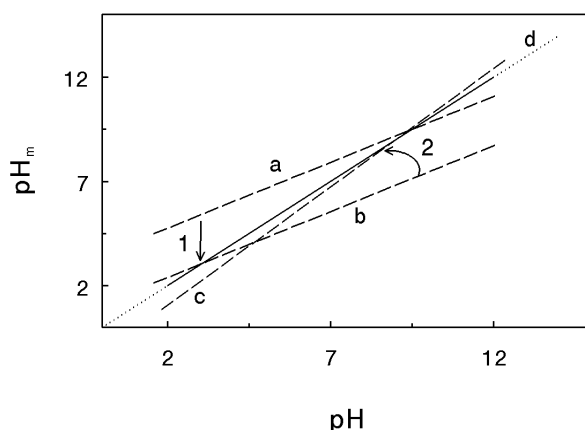
- A – üvegmembrán;
- B – Belső üvegszár, klorid tartalmú puffer oldattal
- C – Ag/AgCl fémszál;
- D – Külső üvegszár, kerámia csonkkal, AgCl-al telített KCl-oldattal;
- E – Ag/AgCl referenciaelektród

## 4. A pH-metriás berendezés kalibrálása

A pontos pH-mérés alapfeltétele a mérés során alkalmazott elektródpár megbízható kalibrációja. A kalibráció célja annak elérése, hogy az elektród válaszfüggvénye minél szélesebb pH-tartományban 1-es meredekségű egyenes legyen (4. ábra). Egy jobbfejű elektród esetében ez a linearitás a  $\text{pH} = 2,0 - 12,0$  tartományban várható el. A kisebb és nagyobb pH-jú oldatokban számottevővé válik a sav-, illetve alkáli-hiba.

A gyakorlatban az egyik legelterjedtebb kalibrációs módszer az ún. kétpontos kalibráció. Ehhez két ismert pH-jú pufferoldatra van szükség. A puffereket úgy célszerű kiválasztani, hogy minél szélesebb pH-tartományt foglaljanak át. Az egyik puffer gyakran  $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$  KH-ftalát oldat ( $\text{pH}=4,008, 25 \text{ }^\circ\text{C-on}$ ). A másik puffer lehet például  $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$  bórax oldat ( $\text{pH}= 9,170, 25 \text{ }^\circ\text{C-on}$ ). A kalibráció során előbb az első pufferoldatba merítjük az elektródot, és a pH-mérő megfelelő szabályozó-gombjával (általában PUFFER 1-nek jelölik) a kijelzőn beállítjuk az oldat pH-ját. Ilyenkor a válaszfüggvényt a függőleges tengely mentén toljuk el (4. ábra). Ezt követően az elektródot a második pufferbe merítjük és a második szabályozó gombbal (jelölése általában PUFFER 2, SENSITIVITY vagy SLOPE) beállítjuk a megfelelő pH-t a kijelzőn. Ez a művelet a válaszfüggvényt egy adott pont körül forgatja el.

A kalibráció két lépését mindaddig ismételjük, amíg az első pufferre történő beállítást követően a második puffer mért pH-ja megegyezik a várt értékkel. Modernebb készülékekben már automatikus a kalibráció, amikor a fenti kalibrációnak csak az első ciklusát kell elvégezni. A két pufferre mért adatokból a készülék automatikusan számítja, és beállítja az elméleti válaszfüggvénynek megfelelő paramétereket.



4. ábra. Az üvegelektrod válaszfüggvényei

a: kalibrálatlan üvegelektrod, b: a kalibrációs ciklus első lépése után

c: a kalibrációs ciklus második lépése után, d: optimális válaszfüggvény (folytonos vonal)

## 5. A Gran-függvények

A Gran-módszer a pH-metriás titrálási görbék egyenessé alakításán (linearizálás) alapuló kiértékelési eljárás. A kísérleti adatok transzformációját követően két egyenest kapunk melyek a vízszintes tengelyt az ekvivalenciapontban metszik. A levezetésekben alkalmazott jelölések:

- $C_S$  a titrált oldat savkoncentrációja
- $V_0$  a titrált minta térfogata
- $C_B$  a titráló lúgoldat koncentrációja
- $V_B$  a titráló lúgoldat térfogata
- $V_E$  az ekvivalenciaponthoz tartozó térfogat

## 5.1. Egyértékű erős sav - erős bázis titrálási görbe kiértékelése

### Ekvivalenciapont előtti tartomány

Az ekvivalenciapont előtti savfelesleg a következő összefüggéssel adható meg:  $[H^+] = \frac{(V_E - V_B)C_B}{V_0 + V_B}$

Figyelembe véve, hogy  $[H^+] = 10^{-pH}$ :  $(V_0 + V_B) \cdot 10^{-pH} = (V_E - V_B) \cdot C_B$

Amennyiben a fenti függvény bal oldalát a  $V_B$  függvényében ábrázoljuk, olyan egyenest kapunk, mely a vízszintes tengelyt  $V_E$ -ben metszi.

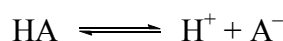
### Ekvivalenciapont utáni tartomány

Ekvivalenciapont utáni lúgfelesleg a következőképpen adható meg:  $[OH^-] = \frac{(V_B - V_E)C_B}{V_0 + V_B}$

Figyelembe véve, hogy  $[OH^-] = K_v/[H^+]$  azaz  $[OH^-] = 10^{pH-pK_v}$ :  $(V_0 + V_B) \cdot 10^{pH-pK_v} = (V_B - V_E) \cdot C_B$  ahol  $K_v$  a vízion-szorzat. Amennyiben a fenti függvény bal oldalát a  $V_B$  függvényében ábrázoljuk, olyan egyenest kapunk, mely a vízszintes tengelyt  $V_E$ -ben metszi.

## 5.2. Egyértékű gyenge sav - erős bázis titrálási görbe kiértékelése

A titrálás ekvivalenciapont előtti szakaszában a puffer-rendszerekre vonatkozó összefüggéseket kell alkalmaznunk. A gyenge sav disszociációja:



$$K_s = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

A savi és bázikus forma koncentrációja:  $[HA] = \frac{C_B(V_E - V_B)}{V_0 + V_B}$   $[A^-] = \frac{C_B V_B}{V_0 + V_B}$

Az egyensúlyi koncentrációkat az előző összefüggésbe behelyettesítve és figyelembe véve, hogy  $[H^+] = 10^{-pH}$ :

$$V_B 10^{-pH} = (V_E - V_B) \cdot 10^{-pK_s}$$

Amennyiben a fenti függvény bal oldalát a  $V_B$  függvényében ábrázoljuk, olyan egyenest kapunk, mely a vízszintes tengelyt  $V_E$ -ben metszi. Az egyértékű gyenge sav - erős bázis titrálási görbe ekvivalenciapont utáni szakaszának kiértékelése megegyezik az erős sav titrálási görbéjének kiértékelésével.

A Gran-függvények segítségével sokkal pontosabban meghatározható a titrálási görbék inflexió pontja (az ekvivalenciapont), mint grafikus szerkesztéssel. Ezen túlmenően a kísérleti adatokból számolt Gran-függvények egyenestől való eltérése szennyeződések jelenlétét, illetve a pH-metriás rendszer hibás működését jelezheti. A savas és lúgos ágból meghatározott ekvivalenciapontok hibahatáron túli eltérése szintén szennyeződések jelenlétére utal (pl. a KOH mérőoldat jelentősebb karbonát-szennyeződésére).

A Gran-függvények igen jól használhatók akkor, amikor a titrálási görbe teljes felvételére valamilyen ok miatt nincs lehetőség. Erre egy konkrét példa a fémionok oldataiban lévő szabad savtartalom meghatározása. Ekkor a titrálás előrehaladtával a fémion hidrolízise miatt csapadékleválás történik és a savtartalmat a titrálási görbe kezdeti szakaszából, az erős savakra vonatkozó Gran-függvényt alkalmazva extrapolálással határozzuk meg.

## 6. Gyakorlati feladatok

### 6.1) 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú KH-ftalát törzsoldat készítése

A szekrényben található egyik fiolából a pontosan bemért mennyiségű KH-ftalátot 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikban kb. 30 ml desztillált vízzel feloldjuk, és a lombikot desztillált vízzel jelig töltve az oldatot 100 cm<sup>3</sup>-re hígítjuk. Az így készített 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú KH-ftalát törzsoldat kettős célt szolgál:


- 1.) Az elektród kalibrációjánál ez lesz az egyik standard puffer: **pH-ja pontosan 4,008** 25°C-on.
- 2.) Az oldat ismert térfogatú részletét lúggal titrálva határozzuk meg a titráló KOH oldat pontos koncentrációját.

### 6.2) A mérőrendszer hárompontos kalibrációja

Az egyszerű analitikai célú pH-metriás titrálásnál a mérést végezhetnénk mV-skálán vagy kalibrálatlan pH-skálán is, az ekvivalenciapontot egyformán pontosan meg lehet határozni. Mivel azonban a pH-mérők fő felhasználási területe éppen az egyedi és pontos pH-mérés, ezért megismerkedünk a pH-mérő kalibrációjával is.

A kalibrációs egyenest most nem nekünk kell megszerkeszteni, csupán 3 pontosan ismert pH-jú standard oldat pH-ját mérjük meg. A műszer maga felismeri, hogy melyik puffert méri, megjegyzi a mért mV-értéket, majd maga illeszti a kalibrációs egyenest. A műszer kijelzőjén már az így számolt pH értékét láthatjuk. (Egy hőmérő is tartozhat a rendszerhez, így a meredekség hőmérsékletfüggését is figyelembe tudja venni, ami terepmunkánál fontos lehet.)

Hárompontos kalibrációt végzünk az európai szabványnak megfelelően **4,01** ; **6,86** és **9,18**-as pH-jú pufferekkel. Az első puffer a hallgatók által elkészített 0,05 mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú KH-ftalát oldat, a másik kettő külön edényben rendelkezésre áll.

Készítse elő a három puffert a feliratozott kis főzőpoharakban. Mindig friss pufferoldatot használjon. A **Thermo Orion 2 Star** készülék bekapcsolása után nyomja le a **CALIBRATE** gombot, aminek hatására a készülék az első puffer mérését kezdi el. Desztillált vízzel mossa le az elektródot, a hőmérőt, a mágneses keverőt, szűrőpapírral itassa le a vízcseppeket, majd helyezze őket a pufferbe. Indítsa el a keverést. Várja meg, míg a pH-érték kijelzése melletti kis **pH** ikon abbahagyja a villogást. A kijelzőn megjelenik a puffer (hőmérséklet-kompenzált) pH-értéke. Ezután nyomja le a **CALIBRATE** gombot, aminek hatására a készülék megjegyzi a mért értéket, és elkezdődik a következő kalibrációs pont mérése. Az elektródot, hőmérsékletérzékelőt és mágneses keverőt emelje ki a pufferből, desztillált vízzel öblítse le, itassa fel róluk a vízcseppeket, majd helyezze azokat a következő pufferbe, és folytassa a kalibrációt a fentiek szerint. A harmadik puffermérés elmentése után kijelzésre kerül a kalibrációs egyenes meredeksége (SLP) százalékban (érzékenység). Ezután két másodperc múlva a készülék mérési üzemmódba kerül, amit a hőmérséklet sorában megjelenő  elektród ikon jelez.

A **Metrohm** készülék hasonlóan kalibrálható 3 pufferre. Itt a stabilitást a „*drifting ...*” felirat eltűnése jelzi.

### 6.3) Kb. 0,1 mol/dm<sup>3</sup> KOH oldat pontos koncentrációjának meghatározása

Általános figyelmeztetés a laboratóriumi munkához: **Sose nyúljon bele pipettával a törzsoldatokba (vagy a desztillált vizes palackba)! Egy főzőpoharat öblítsen át a törzsoldattal, megfelelő mennyiséget öntsön ki bele, majd ebből pipetázzon!**

A titráló lúg koncentrációját a KH-ftalát törzsoldat segítségével határozzuk meg. A rendelkezésre álló oldatokból 150 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárban 100 cm<sup>3</sup> mintát állítunk össze, melynek összetétele a következő:

KH-ftalátra legyen kb. 0,005 mol/dm<sup>3</sup> (A törzsoldat **0,05** mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú.)

KCl-ra legyen kb. 0,2 mol/dm<sup>3</sup> (A törzsoldat **2** mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú.)

Számolja ki, hogy az egyes törzsoldatokból **hány cm<sup>3</sup>-t kell bemérnie**. Ezután desztillált vízzel 100 cm<sup>3</sup>-re egészítse ki a mintát. A szükséges mennyiségű desztillált vizet mérőhengerrel mérje (vagy a főzőpohár 100 cm<sup>3</sup>-es jeléig), hiszen a direkt potenciometriával ellentétben, titrálásnál nem az oldat abszolút koncentrációja fontos, hanem az edénybe bemért sav mennyisége.

Ezután a gyakorlatvezető útmutatása alapján hozzuk kiinduló állapotba az automata bürettát, majd tegyük a főzőpoharat a mágneses keverő lapjára, helyezzük bele a lemosott keverőt és kombinált elektródot, valamint a bürettavéget úgy, hogy kb. 1 cm-re az is merüljön az oldatba, és indítsuk el a keverést. Néhány perc várakozás után, ha a kijelzőn stabilizálódott a pH értéke, jegyezzük azt le.

A mintát folyamatos kevertetés mellett KOH oldattal titráljuk. A titráló oldat adagolását a következők szerint végezzük:

0 - 3 ml között 0,5 ml-ként

3 - 6 ml között 0,2 ml-ként

6 - 8 ml között 0,5 ml-ként

Előbb a jegyzőkönyvben, majd egy számítógépes állományban is rögzítsük a **cm<sup>3</sup>-pH** adatpárokat (két oszlopban). Végül a számítógépes program (Gran-féle linearizáció) segítségével állapítsuk meg az ekvivalenciapontot. Az ehhez tartozó cm<sup>3</sup> érték a fogyás. A kétoldali linerizációval kapott értékek átlagát tekintve ekvivalens fogyásnak, számoljuk ki a **titráló KOH oldat pontos koncentrációját** a tizedes vessző után négy értékes jeggyel.

### 6.4) Kb. 0,1 mol/dm<sup>3</sup> HCl oldat pontos koncentrációjának meghatározása

A rendelkezésre álló oldatokból 150 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárban 100 cm<sup>3</sup> mintát állítunk össze, melynek összetétele a következő:

HCl: kb. 0,005 mol/dm<sup>3</sup>

KCl: kb. 0,2 mol/dm<sup>3</sup>

Ezután az előbb ismertett módon végezzük el a titrálást, de most más adagolási menetrend szerint:

0 - 4 cm<sup>3</sup> között 0,5 cm<sup>3</sup>-ként

4 - 6 cm<sup>3</sup> között 0,2 cm<sup>3</sup>-ként

6 - 8 cm<sup>3</sup> között 0,5 cm<sup>3</sup>-ként

Rögzítsük a **cm<sup>3</sup> – pH** adatpárokat, és számítsuk ki a fogyást, majd abból a titráló KOH oldat pontos koncentrációjának ismeretében **a palackban lévő ismeretlen koncentrációjú sósav törzsoldat** pontos koncentrációját négy értékes jeggyel.



### 6.5) Kb. 0,1 mol/dm<sup>3</sup> ecetsav oldat pontos koncentrációjának meghatározása

A rendelkezésre álló oldatokból 150 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárban 100 cm<sup>3</sup> mintát állítunk össze, melynek összetétele a következő:

Ecetsav:	kb. 0,005 mol/dm <sup>3</sup>
KCl:	kb. 0,2 mol/dm <sup>3</sup>

A mintát folyamatos kevertetés mellett KOH oldattal titráljuk. A titráló oldat adagolását a következők szerint végezzük:

0 - 4 cm <sup>3</sup> között	0,5 cm <sup>3</sup> -ként
4 - 6 cm <sup>3</sup> között	0,2 cm <sup>3</sup> -ként
6 - 8 cm <sup>3</sup> között	0,5 cm <sup>3</sup> -ként

Rögzítsük a **cm<sup>3</sup> – pH** adatpárokat, és számítsuk ki a fogyást, majd abból a titráló KOH oldat pontos koncentrációjának ismeretében **a palackban lévő ismeretlen koncentrációjú ecetsav törzsoldat** pontos koncentrációját négy értékes jeggyel.

### 6.6) Sósav-ecetsav savkeverék koncentrációjának meghatározása

A rendelkezésre álló oldatokból 150 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárban 100 cm<sup>3</sup> mintát állítunk össze, melynek összetétele a következő:

HCl:	kb. 0,003 mol/dm <sup>3</sup>
Ecetsav:	kb. 0,003 mol/dm <sup>3</sup>
KCl:	kb. 0,2 mol/dm <sup>3</sup>

A mintát folyamatos kevertetés mellett KOH oldattal titráljuk. A titráló oldat adagolását a következők szerint végezzük: 0 - 8 cm<sup>3</sup> között 0,2 cm<sup>3</sup>-ként

Rögzítsük a **cm<sup>3</sup> – pH** adatpárokat, és számítsuk ki a két ekvivalens fogyást. Most nem átlagolni kell az eredményeket, hanem a titráló KOH oldat pontos koncentrációjának ismeretében **mindkét ismeretlen koncentrációjú sav törzsoldatának** pontos koncentrációját kell megadni..

A szomszédos titrálási pontokhoz tartozó  $\Delta\text{pH}/\Delta V_B$  -értékeket a titráló lúg szomszédos pontokhoz tartozó átlagtérfogatával ( $\bar{V}_B$ ) szemben ábrázolva kapott differenciagörbe minimuma is jelzi az ekvivalencia-pontokat. Ezzel most nem számolunk, viszont ez az ábra nagyon érzékenyen jelzi a hibás adatokat.

### 6.7) Útmutató a pH-metriás mérések kiértékeléshez

A fentebb leírt mérések kiértékelése és az ábrázolások számítógép segítségével történnek. A programot kimondottan erre a célra írták MATLAB programnyelven. A mérőrendszer és a számítógép között sajnos nincs on-line kapcsolat, ezért a méréseket a hagyományos módon el kell végezni, és az eredményeket lejegyezni. A program a C:\PHMETR\PROG könyvtárban lévő *gran.bat* file futtatásával indítható. Futtatás előtt azonban a program számára hozzáférhetővé kell tenni a mérési adatainkat, vagyis egy egyszerű fájl kell írni.

A fájl bármilyen szerkesztővel elkészíthető, ha azonban még egyet sem ismerünk, akkor célszerű a DOS *edit* nevű programját használni. Ez az operációs rendszerrel együtt szinte minden személyi számítógép merev lemezén megtalálható, egyszerű, menüvezérelt szerkesztő. Elindítása: *edit filename.ext*

*filename*: tetszőlegesen választható, DOS szabványoknak megfelelő (tehát legfeljebb 8 karakter hosszú) fájlnev

*ext*: a fájl kiterjesztése, ez a fájl típusára utaló maximum 3 karakter. A *gran* program csak olyan fájlokat tud feldolgozni, amelyek kiterjesztése PH, tehát jó fájlnev például: *adatok.ph* (A kis- és nagybetűk között a DOS nem tesz különbséget.)

A szükséges fájl szerkezete igen egyszerű. Minden sorban pontosan két szám áll. Az első sorban az első szám a kiindulási térfogat  $\text{cm}^3$ -ben, a második tetszőleges lehet, célszerű azonban megismételni az elsőt. Az ezután következő sorokban a titrálási görbe szerepel adatként, vagyis az első szám a hozzáadott titrálószer térfogata  $\text{cm}^3$ -ben, a második a leolvasott pH. A két számot vesszővel, **Tab**-bal vagy szóközzel lehet elválasztani.

Egy feldolgozásra alkalmas fájl így néz ki:

100	100
0	2.253
0.50	2.293
1.00	2.335
1.50	2.393
2.00	2.451
...	...

A fájlban sem a mérési pontok számát, sem a koncentrációkat nem kell jelezni, mert ezekre az adatokra a számításoknál nincs szükség. Tizedespontot kell használni tizedesvessző helyett. Az elkészített fájlt a C:\PHMETR\PROG könyvtárba kell másolni (ha nem oda írtuk eredetileg). Ebben a könyvtárban található hat mintafájl is *mint1.ph*, *mint2.ph*, stb. néven.

A *gran.bat* program elindítása után felsorolja a könyvtárban található összes PH kiterjesztésű fájlt, ezek közül a kiterjesztés nélküli név begépelésével tudjuk kiválasztani a sajátunkat.

Ezután a program kirajzolja a titrálási görbét (pH a hozzáadott titrálószer térfogatának függvényében), majd az **Enter** billentyű megnyomása után ugyanezt és a titrálási görbe első deriváltját láthatjuk egyszerre a képernyőn. Újra megnyomva az **Enter** billentyűt négy transzformációs lehetőség közül választhatunk:

1.  $(V_0+V) \cdot 10^{-\text{pH}}$  a hozzáadott titrálószer térfogatának (V) függvényében
2.  $(V_0+V) \cdot 10^{\text{pH}}$  a hozzáadott titrálószer térfogatának (V) függvényében
3.  $V \cdot 10^{-\text{pH}}$  a hozzáadott titrálószer térfogatának (V) függvényében
4.  $dV/dpH$  a hozzáadott titrálószer térfogatának (V) függvényében

Látható, hogy az első függvény az erős sav-erős bázis titrálásra vonatkozó Gran-függvény ekvivalenciapont előtti szakasza, a második erős bázissal történő titrálás ekvivalenciapont utáni szakasza, a harmadik gyenge sav-erős bázis titrálások Gran-függvényének ekvivalenciapont előtti szakasza, míg a negyedik nem Gran-függvény. A választás előtt a biztonság kedvéért meg is nézhetjük mind a négy ábrát.

A választás az 1-4 számok valamelyikének begépelésével történhet. Ha ezen a helyen 0-t választunk, akkor kilépünk a programból. Ezután már csak a kiválasztott függvénnyel foglalkozunk, de később visszatérhetünk másra is.

Először az egér használatával ki kell jelölnünk az ábrázolandó tartományt (a bal oldali gombbal a kezdetét, a jobb oldalival a végét, ebben a sorrendben). Célszerű a várható lineáris szakasznál kissé nagyobb intervallumot választani, de akár az egész görbét is megtarthatjuk. Ha ezt

megtettük, két ábra jelenik meg a képernyőn: felül a titrálási görbét láthatjuk, alul pedig a kiválasztott függvényt. Az egér használatával az alsó ábrán jelölhetjük ki azokat a pontokat, amelyekre egyenest kívánunk illeszteni. Ekkor az ábra fölött megjelenik az egyenes meredeksége és tengelymetszete, az ábrán pedig megfigyelhetjük a pontok egyenesre való illeszkedését. Ha a becslés nem megfelelő (túl sok vagy túl kevés pontot vettünk figyelembe), akkor az előző lépések megismétlésével új tartományt választhatunk. Ha az eredmény jó, akkor írjuk le a képernyőről, mert a program nem őrzi meg, majd nyomjuk meg az **Enter** billentyűt. Ezzel visszatérünk a négy függvény közül választáshoz. Ha ugyanezen a görbén egy másik linearizálást akarunk elvégezni, akkor az előzőekben leírtak szerint járhatunk el. Ha új adatsorral akarunk foglalkozni, akkor ki kell lépni a programból, majd újraindítani, s az új fájlnévet beírni.

#### 4. A jegyzőkönyv vezetése

A jegyzőkönyvet kézírással kell elkészíteni füzetbe vagy összekapcsolt lapokra. Előzetesen kb. 2-3 oldalnyi ismertetést írjon a jegyzőkönyvbe, demonstrálandó hogy felkészült a gyakorlatra. Egy vízszintes vonallal jelezze az otthon írt szöveg végét!

Ezt a szöveget a laboratóriumi munka során készített jegyzőkönyv, a négy titrálási görbe együttesen kinyomtatott rajza és a diszkusszió követi. A jegyzőkönyvben röviden vázolni kell a ténylegesen elvégzett tevékenységet, de teljes pontossággal és szabatosan le kell írni az oldatkészítést, mintaelőkészítést és a leolvasott, mért adatokat. Különösen fontos a számadatok (törzsoldatok koncentrációja, bemért törzsoldatok mennyisége, leolvasott pH értékek, a meghatározott ekvivalens térfogatok és a végeredmények) világosan áttekinthető szerepeltetése. A számadatokat tilos átírással javítani, hanem át kell húzni, és mellé írni a javított értéket.

A jegyzőkönyv célja, hogy később is pontosan rekonstruálható legyen az elvégzett tevékenység, megállapítható legyen az esetleges hiba, szükséges esetén újraszámolható legyen minden rész- és végeredmény. Ha tehát valamelyik elsődleges számadat (térfogat, ismert koncentráció, az adatpárok, ekvivalens térfogatok), vagy a végeredmények egyike hiányzik vagy olvashatatlan, az lerontja a gyakorlatra adott érdemjegyet.

A titrálási  $\text{cm}^3$ —pH adatpárok előtt minden titrálásnál szerepeljen a titrálendő oldat összetétele: pontosan hány  $\text{cm}^3$  és milyen törzsoldatokat (pl. ismeretlen koncentrációjú HCl, 2M KCl, stb.) pipettázott a főzőpohárba, és kb. milyen végtérfogatra egészítette ki desztillált vízzel. (Viszont sose szerepeljen olyasmi, hogy kb. 0,005 M-os a hígított oldatot titrált, mert ez az adat csak a pipettázandó mennyiség kiszámításához nyújtott segítséget.) A titrálási adatpárok sorozata után a Gran-függvényekkel meghatározott ekvivalens fogyások, (ha szükséges, azok átlaga), végül a titráló- illetve törzsoldatok kiszámolt koncentrációi mint végeredmények szerepeljenek.

A négy titrálás kiértékelése után a gyakorlatvezető segítségével kinyomtatják a titrálási görbék ábráját. A diszkuszióban adják meg az önálló mintából, illetve az elegyből meghatározott savkoncentrációk százalékos eltérését.

A jegyzőkönyvet a gyakorlat végén kell beadni.

## 5. Dolgozatírás

A gyakorlatot a D404-ben dolgozatírással kezdik. Ehhez hozzon magával tollat és zsebszámológépet!

Néhány elméleti kérdés is lesz, de a hangsúly a mérések előkészítéséhez és kiértékeléséhez szükséges számításokon lesz. Ugyanis 3-4 fős csoportban együtt dolgoznak, így az egyes hallgatók teljesítményének értékelésében döntő szerepet játszik az önállóan írt dolgozat. A példák típusai:

— 3-4 elméleti kérdés.

— Erős vagy gyenge sav KOH-dal való titrálásakor, és az ekvivalenciapont előtt vagy után alkalmazhatjuk a megadott képletű Gran-függvényt? (2-3 példa)

— Mennyi a pH-ja adott koncentrációjú erős lúgnak vagy savnak? Mennyi a koncentrációja adott pH-jú erős lúgnak vagy savnak? (2-3 példa)

— Hány  $\text{cm}^3$  adott koncentrációjú (pl.  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ -es) törzsoldatot kell bemérni, hogy  $100 \text{ cm}^3$ -re feltöltve az oldat koncentrációja pl.  $0,07 \text{ mol/dm}^3$  legyen? (5-10 példa)

— Ha  $8 \text{ cm}^3$   $0,06 \text{ mol/dm}^3$ -es sav törzsoldat bemérésével készült mintára  $4,83 \text{ cm}^3$  KOH fogyott, akkor mennyi a koncentrációja a titráló lúgnak?

— Ha  $4 \text{ cm}^3$  ismeretlen koncentrációjú sav törzsoldat bemérésével készült mintára  $6,23 \text{ cm}^3$   $0,9834 \text{ mol/dm}^3$ -es KOH fogyott, akkor mennyi a koncentrációja a sav törzsoldatának?

— Ha  $3 \text{ cm}^3$  ismeretlen koncentrációjú sósav törzsoldat és  $3 \text{ cm}^3$  ismeretlen koncentrációjú ecetsav törzsoldat bemérésével készült minta esetén a  $0,9834 \text{ mol/dm}^3$ -es KOH-dal való titrálás görbéjéből meghatározott két potenciálugrás helye (ekvivalenciapont)  $2,60$  és  $5,32 \text{ cm}^3$ , akkor mennyi a sósav és ecetsav törzsoldat koncentrációja?