Potenciometria

A potenciometria analitikai alkalmazásai:

Az egyensúlyi elektródpotenciál (gyakorlatilag az elektromotoros erő, EME) mérésén alapuló analitikai módszereknek két fő, módszertanilag jelentősen eltérő területe van:

- potenciometriás titrálások: koncentráció-meghatározás volumetriás (titrálásos) módszerrel úgy, hogy végpontjelzésre az elektródpotenciál (EME) követését alkalmazzuk.
- direkt potenciometria: a koncentráció meghatározása közvetlenül az elektródpotenciál (EME) mérése alapján, kalibrációs és addíciós módszerrel.

Potenciometriás titrálások:

E módszer több ízben szerepelt a II. éves analitikai laboratóriumban, elméleti alapjait és gyakorlatát már ott megismerték. Az elvégzett mérések:

- többértékű gyenge sav (H_3PO_4) 1. és 2. lépcsőjének mérése NaOH mérőoldattal, kombinált üvegelektróddal,
- jodid és klorid meghatározása egymás mellett csapadékos titrálással, $AgNO_3$ mérőoldattal, ezüst indikátorelektróddal.

A potenciometriás titrálásokról összegezve, emlékeztetőül: elvileg valamennyi "klasszikus titrimetria" (volumetriás méréscsoport) esetében alkalmazható a potenciometriás végpontjelzés módszere. Alkalmas mérő- (indikátor-, munka-) elektród és referenciaelektród között mérjük az EME-t a fogyás (titráltság) függvényében. A kapott görbe szigmoid jellegű: a pH, pX az ekvivalenciapont(ok) szűk környezetében nagyot változik, többé-kevésbé meredek lépcsőket regisztrálhatunk. A mérési pontokat az ekvivalenciapontok (lépcsők) környékén egyre jobban sűrítjük. A végpontok (lépcsők) helyét általában egyszerű differenciahányados számítással nyert 1. és 2. "deriváltakból" határozzuk meg. Igényesebb kiértékeléskor természetesen alkalmazhatunk különféle görbeillesztő, -simító illetve paraméterbecslő statisztikai módszereket is a mért adatok feldolgozására. A cél mindenképpen az inflexiós pontok helyének korrekt megállapítása.

Az analitikai gyakorlatban - a kelatometria kivételével - elterjedten alkalmazzák is a potenciometriás titrálásokat, mert rendelkezésre áll megfelelő indikátorelektród, a módszer viszonylag gyors és kellően pontos. Nagy előnye, hogy a mért jel (EME) A/D konverterrel digitalizálva számítógépbe vihető, így alkalmas mérőrendszerekkel (automata büretták) komputer-vezérelt, automatikus mérőrendszerek építhetők ki (ld. a másik potenciometriás mérés leírását!).

Különböző metriáknál használható, legegyszerűbb és széleskörűen alkalmazott indikátorelektródok:

- sav-bázis titrálásoknál: (kombinált) üvegelektród,
- redoxi titrálásoknál: Pt elektród,
- csapadékos-argentometriás titrálásoknál: ezüst-elektród vagy megfelelően alkalmazott anion-szelektív membránelektród.

A kelatometriás titrálásoknál gyakorlatilag nehéz jó elektródot találni: az elsőfajú elektródok zöme nem használható (H_2-fejlődés, oxidáció, passzíválódás stb. miatt),

néhány újabb kifejlesztett kation-szelektív membránelektród jöhet szóba. A reakció savat termel ugyan, de a pH követése sem alkalmazható, mert rendszerint pufferolt közegben titrálunk.

A potenciometriás titrálások pontossága - helyes méretezés, megfelelő elektródok és műszer esetén - általában eléri, nem ritkán meg is haladja a hagyományos festékindikátoros végpontjelzésű titrálásokét.

A laborjegyzetben két (korábban e laborban szereplő) potenciometriás titrálás leírása található: jodid titrálása klorid jelenlétében argentometriásan ill. nem-vizes (jégecetes) közeg sav-bázis titrálás. Az argentometriás mérés analógját már a II. éves laborban elvégezték. A jégecetes közegű titrálás helyett új titrálást állítottunk be a programba: kénsav és bórsav egymás melletti titrálását komputer-vezérelt automata titráló-berendezéssel, ehhez külön mérésleírást adunk.

Direkt potenciometria:

Két fő mérési metodika van: a kalibrációs és addíciós módszer. Az addíció elvileg lehet egyszeres vagy többszörös, de igényesebb analízisnél mindig többszörös addíciót alkalmaznak.

A kalibrációs módszer: a mérendő oldatra nézve különböző, ismert koncentrációjú (aktivitású) oldatok sorozatát készítjük el, ez az ún. kalibráló sorozat. Az oldatok koncentrációja a mérhető tartományon belül általában több nagyságrendet átfog. Mérjük ezen oldatokban a munkaelektród és a referenciaelektród közötti EME-t és az adatokból megszerkesztjük a kalibrációs grafikont (Nernst-egyenlet szerint: EME = f(lg*c*) függvényt, amely általában több nagyságrendnyi koncentrációtartományban egyenest ad). Az ismeretlen oldat(ok)ban mért EME alapján azok koncentrációja - a kalibrációs egyenes alapján - ezután könnyen meghatározható.

E módszer természetesen nem olyan pontos, mint a potenciometriás titrálás, hiszen a kalibráló grafikon meredeksége mindössze 59 mV (vagy ennek X-ed része) egy nagyságrendnyi koncentráció változás esetén. Ha az EME-mérés bizonytalansága 0.5 mV, ez kb. 2 %-os hibát jelent. Ennek ellenére jól használható a módszer, ha nagy számú mintát kell elemezni úgy, hogy közelítő koncentrációjukat sem ismerjük ill. az nagyságrendileg is eltérő lehet. Használatos a módszer egy pontosabb (klasszikus vagy műszeres) analízis előkészítésekor is, a mérendő minták közelítő koncentrációjának meghatározására, a további méretezés céljából. Megjegyzendő az is, hogy az 1-2 %-os relatív hiba igen sok, a gyakorlatban alkalmazott analízisnél megengedhető.

E módszer előnye az is, hogy a kalibráló sorozat (legalábbis annak nem túl híg tagjai) általában hosszabb ideig eltartható, így ismétlődő sorozatméréseknél nem kell újra elkészíteni. Célszerű azonban a kalibráló görbét alkalmanként néhány pontján ellenőrizni, mert a műszer ill. az elektródok jellemző paraméterei az idővel változhatnak.

Nem okoz gondot a kalibráló sorozat elkészítése, ha "ismeretlen" oldataink a mérendő komponens mellett csak kevés, ismert minőségű és mennyiségű komponenst tartalmaznak. Ezek reprodukálható jelenléte ilyenkor a kalibráló sorozatban is biztosítható, ezért nem lép fel az ún. mátrix-hatás, ami a kalibrációs módszerrel nyert eredményeket jelentősen meghamisítja.

Számos, nagy gyakorlati jelentőségű területen azonban nem ez a helyzet: pl. klinikai analízis, élelmiszeripari és talajminősítési analízisek, vízminták vizsgálata stb.

Ezeknél a mátrix olyan összetett, és sok komponens szempontjából "ismeretlen", hogy megbízható kalibrációs oldatsorozat nem készíthető. Ekkor csak az addíciós módszer alkalmazható.

Az addíciós módszer lényege: a meghatározandó (ismeretlen) oldatban megmérjük az EME-t. Ezután az oldathoz adjuk a mérendő komponenst (megfelelő vegyületét) ismert és olyan mennyiségben, hogy az eredeti koncentráció kb. 10-30 %-kal nőjön meg. (Ehhez ismerni kell az eredeti koncentrációt, ami - ha jelentős hibával is, de - becsülhető egy kalibrációs módszerrel készült adatsor alapján!) Mivel célunk a mátrix-hatás kiküszöbölése, fontos, hogy az addíció során oldatunk minél kevésbé híguljon: célszerű néhány nagyságrenddel töményebb oldatból adagolnunk kis (értelemszerűen az indulótérfogatnál nagyságrenddel kisebb) térfogatú részletet; a hígulás és ezáltal a mátrix-hatás változása így minimális. Elvileg legjobb megoldás a szilárd formában való adagolás lenne, de ehhez rendszerint irreális, túl kicsi tömegek mérésére volna szükség. Töményebb oldatok "tetszőlegesen" kis térfogatai adagolásának technikailag egyszerű, ma már könnyen hozzáférhető eszközei: mikrobüretta, mikrofecskendő, kis térfogatú Finnpipetta alkalmazásával. Az addíció után újra mérjük az EME-t. Az addíciót egymás után többször is megismételhetjük, így biztonságosabban kiértékelhető adatsort kapunk..

Az addíciós módszer nemcsak a direkt potenciometriában alkalmazható, hanem más területeken is: elvileg minden oldatos, nem titrálás jellegű műszeres analitikai eljárásnál (pl.: AAS, lángfotometria, spektrofotometria, polarográfia stb.) A lényeg minden esetben azonos: a kalibrációs módszernél fellépő ún. mátrix-hatás okozta hiba kiküszöbölése ill. minimalizálása.

Az addíciós módszerrel nyert mérési eredmények kiértékelése - akár grafikus, akár numerikus módon - egyszerű akkor, ha a mért adat (jel) a koncentráció lineáris függvénye. Egy *y = jel, x = koncentráció* koordináta rendszerben az ismeretlen oldatban mért adatot az y tengelyen (y=0 helyen) vesszük fel, míg az addíciók után mért értékeket az ismert Δc (ill. $\Sigma\Delta c$) -nek megfelelő x értéknél. A pontokra egyenest illesztve annak x-tengely metszete (negatív előjellel) adja az ismeretlen oldat keresett koncentrációját (ld. az 1. ábrán).

Bonyolultabb a helyzet a potenciometria esetében, mert a Nernst-egyenlet szerint az elektródpotenciál - így a mért jel, az EME is - a koncentráció logaritmusával arányos.

Mérjünk X komponenst direkt potenciometriás, többszörös addíciós módszerrel. Az i-edik addíció után mért elektromotoros erő:

$$EME_i = E_{X,i} - E_{Ref}$$

ahol $E_{X,i}$ a indikátorelektród, E_{Ref} pedig a referenciaelektród potenciálja. Könnyen belátható, hogy:

$$E_{X,i} = E_X^o + S * \lg\left(\frac{c_0 V_0 + c v_i}{V_0 + v_i}\right)$$

illetve:

$$EME_i = \left(E_X^0 - E_{ref}\right) + S * \lg\left(\frac{c_0 V_0 + c v_i}{V_0 + v_i}\right)$$

ahol:

EME_i : az i-edik addíció után mért elektromotoros erő
E_X^0 : az indikátorelektród normálpotenciálja
C_0 : az ismeretlen oldat koncentrációja
V_0 : az ismeretlen oldat kiindulási térfogata
c : az addícióhoz használt oldat koncentrációja
v_i : az i-edik addícióig hozzáadott *c* koncentrációjú oldat össztérfogata
S : a függvény meredeksége (0.059 V/n)

A többszörös addíciót elvégezve megkapjuk az EME_i - v_i adatpárokat. Ismert még V_0, c és (általában) S értéke is. Így két ismeretlenünk maradt: E_0' és c_0. Ezek értéke tehát elvileg már egyszeri addíció alapján is meghatározható.

A kiértékelést az nehezíti, hogy az EME_i egyenletének utolsó tagjában összeg(ek) logaritmusa szerepel, ami nem fejezhető ki zárt alakban, s ezért a mért adatokra felírt egyenletrendszer analitikusan nem oldható meg. Numerikus paraméterbecslési eljárást kell alkalmazni E_0', C_0 (esetleg S) meghatározására. A nemlineáris legkisebb négyzetek módszere szerint azokat a paramétereket keressük, amelyek minimalizálják a

$$Q = \sum \left(EME_{i,m} - EME_{i,sz} \right)^2$$

célfüggvényt, ahol

m : a mérési pontok száma (n-szeres addíciónál: n+1)
$EME_{i,m}$: az i-edik pontban mért EME
$EME_{i,sz}$: az EME_i-nek a paraméterek alapján számított értéke

(Természetesen - mivel az E_{Ref} értéke konstans és elvileg ismert - ezt az EME_i értékekből levonva dolgozhatunk az $E_{X,i}$ elektródpotenciálokkal is.)

A célfüggvényt (az eltérések négyzetösszegét) minimalizáló paraméterértékek meghatározására többféle módszer ismert, de valamennyi nagyon számolásigényes, iteratív eljárás, ezért a kiértékelést célszerű számítógéppel végezni.

Megjegyzendő még, hogy az ionszelektív elektródok esetében, a mérési tartományuk alsó határa közelében az E=f(lg*c*) függvény gyakran eltér a Nernst-egyenlet szerinti egyenestől, a kalibráló egyenes többé-kevésbé elhajlik. Ha e tartományban mérünk - mivel a néhányszori addícióval itt is csak egy viszonylag szűk koncentrációtartományt fogunk át - az S meredekség közelíthető egy konstanssal, ami azonban nem az elméleti (0.059 V/n) érték, hanem attól különböző. Ilyen esetben a kiértékeléskor S-t is ismeretlennek tekintjük, értékét a paraméterbecslésből kapjuk meg E_0' és C_0 mellett. Ebből adódóan az ilyenkor kapott E_0' (és ezáltal E_X^0) érték sem az elektródra ténylegesen jellemző állandó lesz, hiszen a hajló szakaszra kapott S értékekkel extrapolálva számított tengelymetszetről van szó és nem a lineáris tartományból kapható valódi E_X^0 értékről. Ez persze az analízis, koncentráció-meghatározás pontosságát nem érinti, ha egyébként jó a paraméterbecslő algoritmus.