

ANALIZA ŚLADOWA I INSTRUMENTALNA

Ćwiczenie 7 i 8: Oznaczanie jonów chlorkowych w wodzie i produktach spożywczych.

/Anna Szymczycha-Madeja/

Oznaczenia jonów chlorkowych można przeprowadzić z wykorzystaniem metod:

- klasycznych (chemicznych) – bezwzględnych – metody nie wymagające kalibracji (wzorcowania) i z reguły oparte na reakcjach chemicznych przebiegających całkowicie i zgodnie ze stechiometrią,
- instrumentalnych – względnych – metody wymagające kalibracji względem wzorców.

Najczęściej stosowane do oznaczania jonów chlorkowych metody klasyczne to metody wolumetryczne takie jak metoda: Mohra, Volharda, Fajansa, merkurometryczna i merkurymetryczna. W Tabeli 1 zestawiono charakterystykę metod wolumetrycznych.

Do metod instrumentalnych oznaczania jonów chlorkowych wykorzystujemy metodę potencjometryczną i spektrofotometryczną:

- spektrofotometryczna z tiocyjanianem rtęci(II); jony chlorkowe reagują z tiocyjanianem rtęci(II) tworząc słabo zdysocjowany chlorek rtęci(II); uwolnione jony NCS^- w obecności jonów Fe^{3+} tworzą krwistoczerwone („smocza krew”) kompleksy o różnej liczbie (1-6) ligandów. Kompleksy te wykazują maksimum absorpcji światła o długości fali równej $\lambda = 480 \text{ nm}$; pH próbek 1–12, zakres stosowalności 1–250 mg/dm^3 . Metoda ta jest czuła i mało wrażliwa na wpływ interferentów.
- potencjometryczna z wykorzystaniem elektrody jonoselektywnej.

Tabela 1. Metody wolumetryczne stosowane do oznaczania jonów chlorkowych.

Nazwa	Dział	Titrant	Wskaźnik	pH	Reakcja
Mohra (bezpośrednie)	precypitometria	AgNO_3	K_2CrO_4	6,5–10	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \downarrow \text{AgCl}$ $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \downarrow \text{Ag}_2\text{CrO}_4$
Volharda (odwrotne)	precypitometria	NH_4SCN	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	kwaśne	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \downarrow \text{AgCl}$ $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \downarrow \text{AgSCN}$ $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- = [\text{FeSCN}]^{2+}$
Fajansa (bezpośrednie)	precypitometria	AgNO_3	wskaźniki adsorpcyjne (np. fluoresceina)	lekko kwaśne, obojętne	$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \downarrow \text{AgCl}$
merkurometria (bezpośrednie)	precypitometria	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	wskaźniki adsorpcyjne	kwaśne	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- = \downarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
merkurymetria (bezpośrednie)	kompleksometria	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	difenylokarbazon nitroprusydek sodu	1,5–2,0	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- = \text{HgCl}_2$

1. Metoda merkurymetryczna

Zasada oznaczenia

Podczas miareczkowania roztworu zawierającego jony chlorkowe jonami rtęci(II) następuje stopniowe tworzenie się kompleksów: HgCl_4^{2-} , HgCl_3^- , HgCl_2 , HgCl^+ . Ponieważ kompleks HgCl_2 jest znacznie trwalszy od HgCl^+ , po utworzeniu się HgCl_2 następuje w roztworze nagły wzrost stężenia jonów rtęci(II), które reagują ze wskaźnikiem.

Najczęściej punkt końcowy (PK) miareczkowania określa się stosując jako wskaźnik difenylokarbazon, który tworzy z jonami rtęci(II) niezdysocjowany kompleks o niebiesko-fioletowym zabarwieniu.

Jako wskaźniki mogą być także stosowane:

- nitroprusydek sodu ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$), który z jonami rtęci(II) tworzy biały, trudnorozpuszczalny nitroprusydek rtęci(II) – zmętnienie roztworu;
- rodankowy kompleks żelaza(III) – w PK miareczkowania następuje odbarwienie roztworu ponieważ zamiast czerwonego kompleksu żelaza(III) powstaje trwalszy, bezbarwny rodankowy kompleks rtęci(II).

Miareczkowanie chlorków roztworem rtęci(II) przeprowadza się w środowisku kwśnym (pH 1,5–2,0). Zależnie od stężenia jonów chlorkowych w badanym roztworze do miareczkowania stosuje się mianowany roztwór azotanu rtęci(II) o stężeniach 0,1000 – 0,0100 mol/dm³.

W oznaczaniu jonów chlorkowych z zastosowaniem difenylokarbazonu przeszkadzają jony chromianowe, które reagują ze wskaźnikiem. Oznaczaniu chlorków nie przeszkadzają fluorki, siarczany, azotany i octany oraz jony wapnia, magnezu, glinu, manganu i cynku.

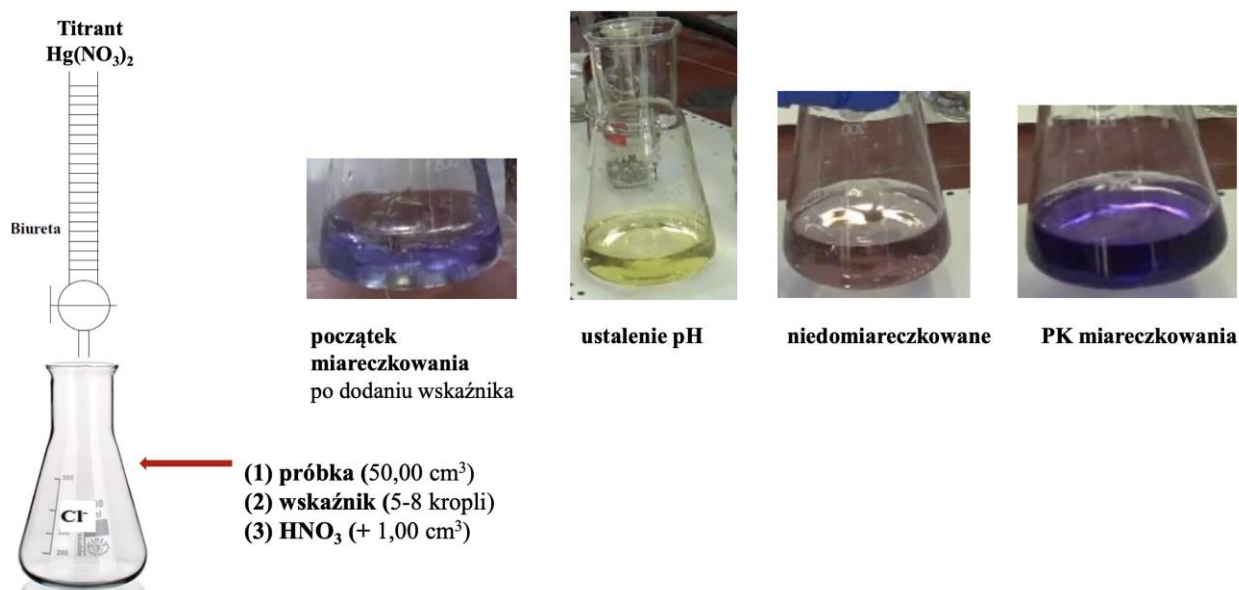
Za pomocą tej metody można oznaczać także jony bromkowe, cyjankowe i rodankowe. Koniec miareczkowania następuje po utworzeniu odpowiednio HgBr_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ i $\text{Hg}(\text{SCN})_2$.

Przygotowanie roztworów

- roztwór podstawowy chlorku sodu o stężeniu 10⁻² mol/dm³:
odważyć 0,0584 g NaCl (cz.d.a.) i przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm³, uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać (min. 20 razy);
- roztwory wzorcowe chlorków o stężeniach mol/dm³: 10⁻³, 10⁻⁴, 10⁻⁵ przygotować metodą kolejnych rozcieńczeń (10,00 cm³ r-ru o stęż. 10⁻² rozcieńczamy w kolbie miarowej o pojemności 100 cm³) i podobnie postępujemy z dalszymi roztworami wzorcowymi.

Wykonanie oznaczenia

Do kolby stożkowej odmierzyć 50,00 cm³ (pipetą jednomiarową) badanego roztworu i dodać 5-8 kropli wskaźnika. Jeśli barwa roztworu (po dodaniu wskaźnika) przybierze barwę niebiesko-fioletową, należy dodawać kroplami, stale mieszając, 0,2 mol/dm³ roztwór HNO_3 do uzyskania żółtego zabarwienia i ponadto 1 cm³ w nadmiarze. Jeśli natomiast po dodaniu wskaźnika próbka zabarwi się na żółto, należy ją zobojętnić za pomocą 2 mol/dm³ roztworu NaOH do zmiany barwy roztworu na różową. Następnie zmiareczkować roztwór badany mianowanym roztworem $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (odczytać z odczynnika) do zmiany zabarwienia na intensywny fiolet (Rysunek 1).



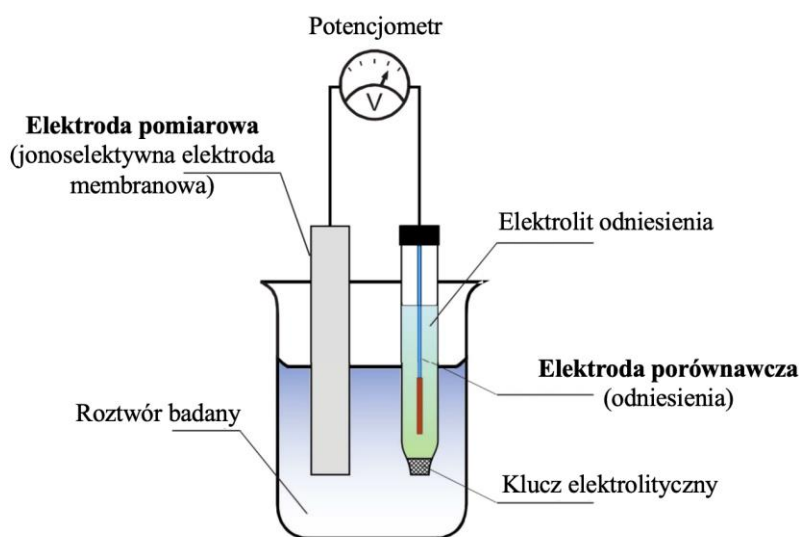
Rysunek 1. Przebieg oznaczania jonów chlorkowych metodą merkurymetryczną.

Tabela 2. Wyniki oznaczenia zawartości jonów chlorkowych metoda merkurymetryczną.

Lp.	C _{wzorca} [mol/dm ³]	V _{Hg(NO3)2} [cm ³]	C [mg/dm ³]	C [mg/dm ³]	błąd względny δ odchylenie stand. s
1	ślepa próba				
2	10 ⁻⁵				δ
3	10 ⁻⁴				δ
4	10 ⁻³				δ
5	A1				s
6	A2				
7	A3				

1. Metoda potencjometryczna z wykorzystaniem jonoselektywnej elektrody chlorkowej

Potencjometria jest metodą wykorzystującą zależność między aktywnością (stężeniem) oznaczanego jonu w roztworze, a potencjałem elektrody. Praktycznie wykonuje się pomiar siły elektromotorycznej (SEM) ogniwa zbudowanego z dwóch elektrod zanurzonych w badanym roztworze. Jednym półogniwem jest **elektroda wskaźnikowa** (pomiarowa), a drugim **elektroda porównawcza** (odniesienia, referencyjna). Potencjał elektrody wskaźnikowej zależy od aktywności (stężenia) oznaczanego jonu. Do takich elektrod należą m.in. elektrody jonoselektywne zwane membranowymi. Potencjał elektrody odniesienia ma wartość stałą i jest niezależny od stężenia oznaczanego jonu lub jakiegokolwiek innego jonu obecnego w badanym roztworze. Najczęściej stosowane są jako elektrody odniesienia elektroda chlorosrebrowa lub kalomelowa. Układ pomiarowy do oznaczeń potencjometrycznych składa się z dwóch zasadniczych części: pary elektrod tworzących z badanym roztworem ogniwo pomiarowe oraz przyrządu pomiarowego, pozwalającego na pomiar siły elektromotorycznej SEM tego ogniwa (Rysunek 2).



Rysunek 2. Schemat układu pomiarowego.

Jonoselektywne elektrody membranowe (ang. ISE – Ion Selective Electrodes)

- cecha: obecność membrany selektywnie oddziałującej z pewnymi jonami w obecności innych jonów, dzięki czemu uzyskuje się wysoką selektywność (rzadko specyficzność) pomiaru;
- podstawową rolę w procesie powstawania potencjału odgrywa jonoselektywna membrana;

- na potencjał elektrody składa się *potencjał międzyfazowy* na granicy faz membrana – roztwór, uwarunkowany wymianą jonową między roztworem i membraną oraz *potencjał dyfuzyjny*, wynikający z procesów zachodzących wewnątrz membrany, szczególnie w jej warstwie przylegającej do roztworu;
- źródłem powstawania potencjału nie są reakcje redoks, a różnica aktywności analitu pomiędzy obiema stronami membrany;
- potencjał ten zależy liniowo od logarytmu aktywności danego jonu znajdującego się w roztworze (w określonym przedziale stężeń, zwykle $10^{-1} - 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$);
- membrana oddziela odpowiednie półogniwo od roztworu badanego;
- skład membrany dobiera się tak aby mogły poruszać się wewnątrz niej tylko wybrane jony.

ISEs mogą mieć różną konstrukcję, jednak pewne ich cechy są wspólne (Rysunek 3). Elektroda taka zawiera membranę oddzielającą roztwór próbki od roztworu wewnętrznego zawierającego zwykle te same jony, na które membrana jest czuła. Wewnętrzna powierzchnia membrany może być połączona bezpośrednio z wyprowadzeniem elektrycznym

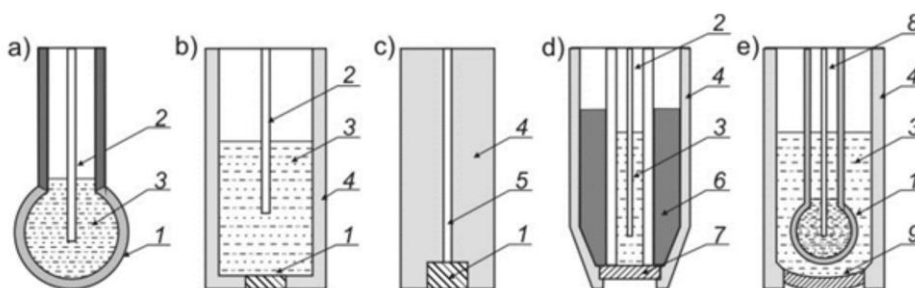
Me | membrana | roztwór badany

bądź też styka się z tzw. roztworem wewnętrznym, w którym umieszczona jest elektroda wyprowadzająca, np.: II rodzaju. Roztwór wewnętrzny zawierać musi jony, na które czuła jest membrana i jony pozostające w równowadze z elektrodą wyprowadzającą.

Ag, AgCl	roztwór wewnętrzny CuCl ₂ (c)	membrana czuła na jony Cu ²⁺	roztwór badany Cu ²⁺ (c _x)
----------	--	---	--

W zależności od stanu skupienia fazy tworzącej membranę elektrody jonoselektywne dzielimy na:

- elektrody ze stałymi membranami: szklane, homogeniczne, heterogeniczne;
- elektrody z ciekłymi membranami (membranę tworzy substancja elektrodowo czynna rozpuszczona w rozpuszczalniku organicznym nie mieszającym się z wodą): z wymiennicami jonowymi, z nośnikami obojętnymi;
- odmiany specjalne: enzymatyczne (stwarzające możliwość oznaczania związków organicznych, np. mocznika) i gazowe, czułe na: CO₂, SO₂, NO, NO₂ i NH₃.



1 – membrana, 2 – elektroda wewnętrzna, 3 – roztwór wewnętrzny, 4 – korpus elektrody, 5 – kontakt elektryczny, 6 – substancja elektroaktywna, 7 – membrana porowata, 8 – elektroda odniesienia, 9 – membrana przepuszczalna dla gazów.

Rysunek 3. Elektrody jonoselektywne membranowe: (a) szklana, (b) ze stałą membraną i roztworem wewnętrznym, (c) ze stałą membraną (bezpośredni kontakt przewodnika metalicznego z membraną), (d) z ciekłą membraną, (e) gazowa.

Do najważniejszych parametrów elektrody zaliczamy jej selektywność oraz czułość. Z uwagi na odmienny mechanizm powstawania potencjału oraz trudności w wyprodukowaniu idealnie selektywnych (specyficznych) membran, potencjał ISE zależy nie tylko od aktywności analitu, lecz również od aktywności innych jonów zawartych w badanym roztworze (jony przeszkadzające, interferenty). W przypadku elektrod ISE stosowane jest rozbudowane równanie Nernsta zwane równaniem Nikolskiego. Selektwność ISE zmniejsza się wraz z upływem czasu z uwagi na starzenie się membrany oraz zanieczyszczenie powierzchni

membrany. Dlatego należy sprawdzać parametry wykorzystywanych elektrod poprzez wyznaczenie charakterystyki elektrody i weryfikację współczynnika selektywności.

Miara selektywności jest współczynnik selektywności K w równaniu Nikolskiego. Wartość liczbową współczynnika oznacza, ile razy silniej elektroda reaguje zmianą potencjału na obecność jonu głównego w porównaniu z jonem przeszkadzającym. Współczynnik ten można by rzec jest miarą nieselektywności elektrody, tzn. im większa jego wartość, tym mniej selektywna jest dana elektroda. Gdy:

$\log K_{ij} \ll 0$ – dobra selektywność względem jonu „j”,

$\log K_{ij} > 0$ – jon „j” jest silnym interferentem, przeszkadza w oznaczaniu jonu „i”.

$$E = E^0 \pm 2,303 \frac{RT}{n_i F} \log \left[a_i + \sum K_{ij} a_j^{\frac{n_i}{n_j}} \right]$$

gdzie:

E – SEM ogniwa pomiarowego złożonego z elektrod jonoselektywnej i odniesienia w badanym roztworze (mV),

E^0 – potencjał membrany elektrody jonoselektywnej (mV),

K_{ij} – współczynnik selektywności,

R – stała gazowa (8,314 J/K mol),

F – stała Faraday’a (96 500 C/mol),

a_i – aktywność oznaczanego jonu,

n_i – wartościowość oznaczanego jonu,

„+” dla elektrod kationowych,

T – temperatura w stopniach Kelvina,

$\ln a = 2,303 \log a$

a_j – aktywność jonu przeszkadzającego,

n_j – wartościowość jonu przeszkadzającego,

„-” dla elektrod anionowych.

Czułość jest to nachylenie krzywej kalibracyjnej (nachylenie charakterystyki elektrody – *ang. slope*).

Wartość S informuje nas, jak duży wpływ na zmianę potencjału elektrody ma zmiana stężenia badanego jonu. Teoretycznie, dla jonów jednowartościowych wartość S powinna wynosić ± 59 mV, dla dwuwartościowych $\pm (59/2)$ mV itd. Czyli 10-krotna zmiana stężenia badanego jonu powinna powodować zmianę potencjału elektrody o ± 59 mV. Wynika z tego, że czułość elektrod, a tym samym czułość i precyzja bezpośrednich pomiarów potencjometrycznych zmniejsza się wraz ze wzrostem wartościowości oznaczanego jonu.

W Tabeli 3 zestawiono podstawowe parametry wybranych jonoselektywnych elektrod membranowych. Współczynnik selektywności określa selektywność danej elektrody. Im większa wartość tego współczynnika tym mniej selektywna (czuła) jest dana elektroda.

Tabela 3. Wyniki oznaczenia zawartości jonów chlorkowych metoda merkurymetryczną.

Analit	Zakres stosowności [mol/dm ³]	Zakres pH	Jony przeszkadzające (współczynnik selektywności)	Rodzaj membrany
Cl ⁻ , Ag ⁺	1 – 10 ⁻⁵	0 – 14	S ²⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻	stała, homo- lub heterogeniczna AgCl
Pb ²⁺	1 – 10 ⁻⁷	0 – 14	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺	stała, homo- lub heterogeniczna Ag ₂ S + PbS
Ag ⁺ , S ²⁻	1 – 10 ⁻²⁰	8 – 14 (0 – 14)	Hg ²⁺ (10 ⁻⁷)	stała, homogeniczna – spiek polikrystaliczny Ag ₂ S lub heterogeniczna
K ⁺	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁵	4 – 11	Na ⁺ (2*10 ⁻³) Cs ⁺ , Rb ⁺ , NH ₄ ⁺	ciekła z nośnikiem obojętnym (walinomycyna)
NO ₃ ⁻	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁵	3 – 10	I ⁻ (20) Br ⁻ (0,1) ClO ₄ ⁻ (10 ³) Cl ⁻ (4*10 ⁻³)	ciekła z wymiennikiem jonowym Ni(o-fen) ₃ * (NO ₃) ₂

Jonoselektywna elektroda chlorkowa typu ECl-01 (Tabela 4) jest półogniwem pomiarowym (wskaźnikowym) przeznaczonym do oznaczania aktywności (stężenia) jonów chlorkowych w roztworach wodnych. Elektroda posiada odporny mechanicznie epoksydowy korpus zakończony płaską membraną jonoczułą. Ograniczenia w stosowaniu elektrody mogą wynikać z obecności w próbce substancji zakłócających działanie jonoczułej membrany lub powodujących jej uszkodzenia. Do substancji zakłócających działanie elektrody należą jony zdolne do tworzenia z materiałem membrany trudno rozpuszczalnych osadów, takie jak siarczki, jodki lub bromki, substancje tworzące rozpuszczalne związki kompleksowe, takie jak cyjanki, tiosiarczany lub amoniak względnie substancje redukujące, takie jak aminy lub składniki fotograficznych kąpiei wywołujących.

Tabela 4. Charakterystyka stosowanej jonoselektywnej elektrody chlorkowej ECl-01.

Zakres pomiarowy	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \text{ mol/dm}^3 \text{ Cl}^-$ $1,8 - 35500 \text{ ppm Cl}^-$
Zakres temperatury do pracy okresowej	$5 \div 80 \text{ }^\circ\text{C}$
Zakres temperatury do pracy ciągłej	$5 \div 40 \text{ }^\circ\text{C}$
Dopuszczalny zakres pH	$2 \div 11$
Zalecany zakres pH	$3 \div 7$
Nachylenie charakterystyki	$56 \pm 3 \text{ mV/pCl}^-$
Czas odpowiedzi	30 do 60 s
Współczynnik selektywności	S^{2-} - zakłócają nawet ślady $\text{I}^- = 105$ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 80$ $\text{Br}^- = 10$ $\text{OH}^- = 0,03$
Typ membrany jonoczułej	polikrystaliczna
Materiał korpusu	tworzywo epoksydowe
Minimalna głębokość zanurzenia	5 mm
Maksymalna głębokość zanurzenia	115 mm
Gniazdo	BNC



W zależności od badanych jonów z elektrodą jonoselektywną współpracuje elektroda porównawcza z różnym elektrolitem zewnętrznym (Tabela 5). Elektrody te posiadają konstrukcję umożliwiającą dokonanie wymiany elektrolitu na właściwy dla określonej elektrody jonoselektywnej.

Tabela 5. Najczęściej stosowane elektrolity zewnętrzne w zależności od badanych jonów.

Analit	Elektrolit zewnętrzny
F^- , Cl^- , Br^- , J^- , S^{2-} , CN^- , Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+}	$1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KNO}_3$
Ca^{2+}	$1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KNO}_3$ lub $1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KCl}$
K^+ , Li^+	$0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$
Na^+	$0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{NO}_3$ lub $0,1 \text{ mol/dm}^3 \text{ CH}_3\text{COOLi}$
NO_3^-	$1 \text{ mol/dm}^3 \text{ KNO}_3$

Elektroda porównawcza (odniesienia) musi posiadać możliwie stały, łatwo odtwarzalny potencjał, brak histerezy temperaturowej, mieć prostą konstrukcję i uniwersalność zastosowań. Podstawową elektrodą odniesienia jest Standardowa Elektroda Wodorowa (SEW). Zbudowana jest ona z blaszki platynowej pokrytej czernią platynową (silnie rozdrobniona platyna) zanurzonej w roztworze HCl o stężeniu dokładnie

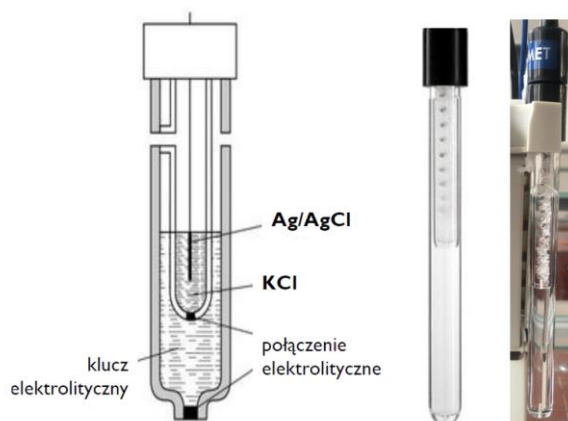
1 mol/dm³ i omywanej gazowym wodorem o ciśnieniu dokładnie 1013,25 hPa. Przyjęto, że potencjał takiej elektrody wynosi 0 V.

Najpowszechniej stosowane elektrody odniesienia to elektrody drugiego rodzaju (odwracalne względem wspólnego anionu): chlorosrebrowa i nasycona elektroda kalomelowa. Składają się one z przewodnika metalicznego pokrytego warstwą trudnorozpuszczalnej soli tego metalu i zanurzonego w roztworze dobrze rozpuszczalnej soli zawierającej anion wspólny z tą solą.

Elektroda chlorosrebrowa (Rysunek 4):

- stanowi drut srebrny pokryty warstwą AgCl zanurzony w roztworze zawierającym jony Cl⁻ (KCl lub HCl)
- schemat półogniwa: Ag|AgCl(s)|KCl
- przemiany zachodzące na elektrodzie można przedstawić równaniem: $\text{Ag} + \text{Cl}^- \leftrightarrow \text{AgCl} + \text{e}^-$,
- potencjał względem potencjału standardowego elektrody wodorowej E_{wzgl. SEW} (w temperaturze 25°C) wynosi:

Ag AgCl(s) KCl nasycony	+198,1 mV
Ag AgCl(s) KCl (1 mol/dm ³)	+222,3 mV
Ag AgCl(s) KCl (0,1 mol/dm ³)	+288,1 mV



Rysunek 4. Elektroda porównawcza chlorosrebrowa.

Klucz elektrolityczny spełnia też rolę przegrody umożliwiającej przepływ prądu, lecz zapobiegającej mieszaniu się roztworów wewnętrznych (z reguły dotyczy to elektrod odniesienia) z badaną próbką.

Nasycona elektroda kalomelowa (NEK):

- stanowi drut platynowy będący w kontakcie z rtęcią metaliczną pokrytą warstwą chlorku rtęci(I) (Hg₂Cl₂, kalomel), zanurzoną w nasyconym roztworze KCl
- schemat półogniwa: takie można zapisać: Hg|Hg₂Cl₂(s)|KCl
- przemiany zachodzące na elektrodzie można przedstawić równaniem: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$
- E_{wzgl. SEW} (w temp. 25°C) wynosi +241,2 mV,
- czuła na ślady tlenu, przeszkadzają ślady Br⁻,
- wykazuje temperaturową histerezę potencjału,
- skutek: niepewność rzeczywistego potencjału kilka mV.

Zasada oznaczenia

W metodzie krzywej kalibracji (wzorcowej) wykorzystuje się zależność SEM ogniwa od stężenia oznaczanego jonu. Metoda ta polega na zanurzeniu ogniwa pomiarowego w badanym roztworze i roztworach wzorcowych, odczytaniu SEM, a następnie korzystając z wyznaczonej wcześniej krzywej kalibracji odczytać stężenie badanej substancji (metoda interpolacji). Krzywa kalibracji jest wynikiem

wykreślenia z danych eksperymentalnych uzyskanych dla roztworów wzorcowych zależności SEM od logarytmu aktywności analizowanego jonu: $E = f(\log a_i)$.

$$\text{aktywność jonu: } a_i = f_i \times c_i$$

gdzie: f_i – współczynnik aktywności jonu,

c_i – stężenie jonów w roztworze.

Dla roztworów bardzo rozcieńczonych (przy ustalonej sile jonowej roztworu) wykreśla się krzywą kalibracji zależności SEM od logarytmu stężenia analizowanego jonu: $E = f(\log c_i)$.

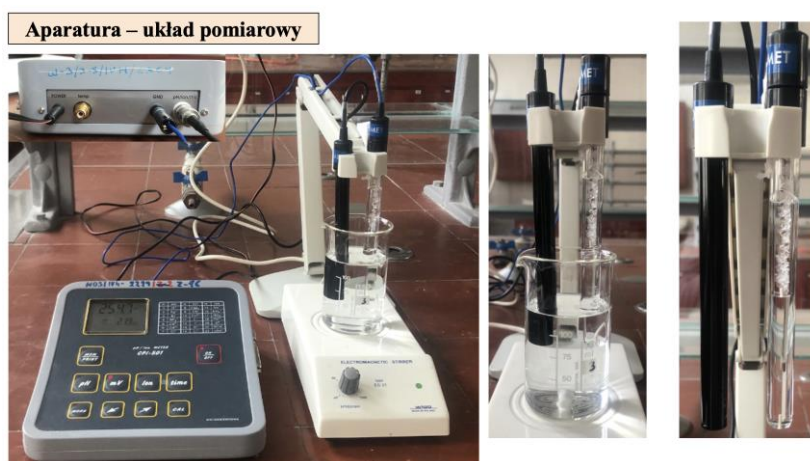
Aby zniwelować wpływ wzrostu stężenia roztworu na przebieg krzywej wzorcowej przeprowadza się pomiary w roztworach o stałej sile jonowej. W celu uzyskania stałej siły jonowej dodaje się do roztworów wzorcowych i roztworów badanych odpowiedni nadmiar elektrolitu obojętnego, czyli niemającego wpływu na potencjał elektrody. W tak przygotowanych roztworach współczynniki aktywności mają stałą wartość, a zatem aktywność jest proporcjonalna do stężenia.

Przygotowanie roztworów

- przygotować roztwór podstawowy chlorku sodu o stężeniu $1,000 \text{ mol/dm}^3$: odważyć $5,8440 \text{ g NaCl}$ (cz.d.a.) i przenieść ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 , uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dokładnie wymieszać (min. 20 razy);
- sporządzić serię roztworów wzorcowych o stężeniach: 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} mol/dm^3 metodą kolejnych rozcieńczeń, wychodząc z roztworu podstawowego.

Wykonanie oznaczenia

- zmontować układ pomiarowy wg Rysunku 5; w tym celu należy podłączyć elektrody do mikrokomputerowego miernika laboratoryjnego (CPI-501), zwracając uwagę, żeby elektroda chlorkowa była podłączona do wejścia/gniazda oznaczonego (pH/mV, gniazdo BNC), a elektroda odniesienia do wejścia oznaczonego (GND, gniazdo bananowe); po włączeniu przyrządu (przycisk ON) wybrać opcję pomiaru potencjału (mV) na panelu głównym.
- do zlewki o poj. 150 cm^3 odmierzyć po $50,00 \text{ cm}^3$ odpowiedniego roztworu wzorcowego (od 10^{-5} do 10^0) i dodać $5,00 \text{ cm}^3$ regulatora siły jonowej;
- w dodatkowych trzech zlewkach umieścić po $50,00 \text{ cm}^3$ analizowanej próbki i $5,00 \text{ cm}^3$ regulatora siły jonowej;
- elektrody umieścić kolejno w roztworach wzorcowych zaczynając od najmniej stężonego; mieszać roztwory za pomocą mieszadła magnetycznego (umiarkowana prędkość); wartości potencjału powinny odczytywać się po upływie 1 minuty, licząc od chwili zanurzenia elektrody w roztworze, tak aby ustabilizowały się odczyty na ekranie miernika;
- po roztworach wzorcowych dokonujemy pomiaru SEM badanych próbek.



Rysunek 5. Zdjęcie układu pomiarowego stosowanego w ćwiczeniu.

Tabela 5. Wyniki oznaczenia zawartości jonów chlorkowych metodą potencjometryczną.

Lp.	C _{wzorca} [mol/dm ³]	SEM [mV]	log (C _{wzorca})	C [mol/dm ³]	C [mg/dm ³]	odchylenie standardowe s
1	10 ⁻⁵					-
2	10 ⁻⁴					-
3	10 ⁻³					-
4	10 ⁻²					-
5	10 ⁻¹					-
6	10 ⁰					-
7	A1		-			
8	A2		-			
9	A3		-			

Sprawozdanie

Sprawozdanie powinno zawierać krótki opis stosowanych metod analitycznych, opis ćwiczenia, wyniki, przykładowe obliczenia, wykresy, krytyczną ocenę wyników oraz wnioski.

Zakres materiału obowiązującego do kolokwium

Wejściówka nr 1:

1. Metody oznaczania jonów chlorkowych.
2. Zasada oznaczenia jonów chlorkowych metodą merkurymetryczną.
3. Różnica w oznaczaniu jonów chlorkowych metodą merkurymetryczną a merkurometryczną.
4. Warunki jakie musi spełniać woda, aby możliwe było oznaczenie w niej chlorków metodą merkurymetryczną (stężenie Cl⁻, pH, titrant, wskaźnik, jony przeszkadzające itp.).

Wejściówka nr 2:

1. Układ pomiarowy.
2. Budowa jonoselektywnej elektrody chlorkowej i chlorosrebrowej.
3. Jonoselektywna elektroda chlorkowa – właściwości.
4. Rodzaje elektrod jonoselektywnych.
5. Znajomość definicji i pojęć:
 - regulator siły jonowej,
 - roztwór podstawowy,
 - krzywa kalibracji,
 - elektroda pomiarowa,
 - elektroda porównawcza,
 - współczynnik selektywności elektrody.
6. Metoda krzywej kalibracji i jednokrotnego dodatku wzorca w potencjometrii.

Literatura

1. Andrzej Cygański, Chemiczne metody analizy ilościowej, WNT, 2011.
2. Jerzy Minczewski, Chemia Analityczna – chemiczne metody analizy ilościowej, T-2, PWN, 2012.
3. Andrzej Cygański, Podstawy metod elektroanalitycznych, WNT, 2004.
4. Andrzej Wasik, Piotr Konieczka, Wybrane metody elektroanalityczne (potencjometria, konduktometria, kulometria. Materiały do ćwiczeń. Wydanie II uzupełnione. Politechnika Gdańska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii analitycznej, Gdańska 2000-2002.
5. https://www.umb.edu.pl/photo/pliki/WF_jednostki/zaklad-chemii-fizycznej/cw_5an_joncl.pdf
6. https://home.agh.edu.pl/~kca/mbosc_w3_z.pdf