

8. Aktivity iontů

8.a. Halogenidová a dusičnanová iontově selektivní elektroda



Hlavní součástí halogenidové membránové iontově selektivní elektrody (ISE) je membrána z nerozpustné soli AgX , kde X je halogenid. Membrána odděluje dva roztoky aniontů soli X^- s aktivitami a_1 a a_2 :

vnitřní roztok X^- (a_1)	membrána AgX	Vnější roztok X^- (a_2)
-----------------------------------	-------------------	----------------------------------

Membránový potenciál E_M je dán vztahem:

$$E_M = \text{Konst.} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (8.1.)$$

kde počet přenášených elektronů $n=1$. Aktivita a_1 vnitřního roztoku elektrody je dána plnicím roztokem a je konstantní. Obě aktivity lze při nízkých koncentracích iontů ($<0,01M$) ztotožnit s jejich koncentracemi. Ostatní symboly mají obvyklý význam.

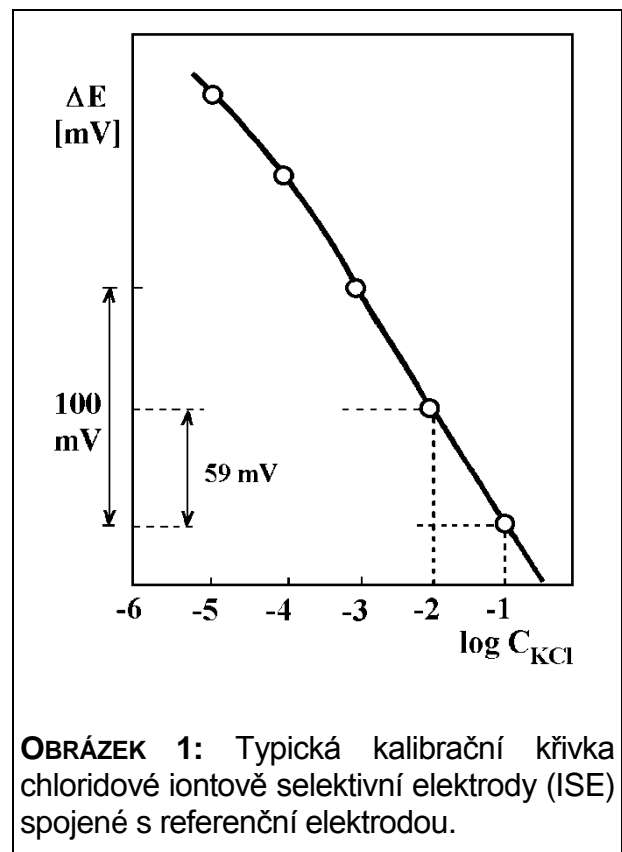
Teoretická závislost membránového potenciálu elektrody na logaritmu aktivity halogenidu ve vnějším roztoku a_2 je lineární se směrnici:

$$\frac{dE_M}{d(\log a_2)} = -2,303 \frac{RT}{F} = -0,059V \quad (8.2.)$$

Tato hodnota se nazývá Nernstova odezva elektrody a pro reálné elektrody se může od ideální hodnoty ($-59mV$, při $25^\circ C$) odchylovat, viz **OBRÁZEK 1**, kde je vynesena závislost elektromotorického napětí (EMN) článku tvořeného chloridovou ISE a referenční kalomelovou elektrodou ponořenými do vnějšího roztoku KCl .

Konstrukčně je dosaženo konstantní aktivity chloridů ve vnitřním roztoku tak, že v něm ponořen i stříbrný vodič - drátek potažený rovněž $AgCl$. Vzhledem k součinu rozpustnosti $AgCl$ $P_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = 10^{-10}$ je aktivita chloridů ve vnitřním roztoku ISE $a_{Cl^-} = 10^{-5}$ (pokud předpokládáme velmi zředěné roztoky, $a_{Ag^+} = a_{Cl^-}$ a nepřítomnost dalších iontů). Díky

tomuto řešení se však u nízkých koncentrací chloridů (viz **OBRÁZEK 1**) projevuje chyba membránové odezvy, kdy dochází k transportu chloridových iontů přes membránu z vnitřního do vnějšího roztoku.



Přítomnost jiných halogenů (jodidů, bromidů) ve vnějším roztoku selektivitu chloridové membránové elektrody také narušuje. Pracujeme-li s membránovou chloridovou elektrodou v roztoku obsahujícím kromě chloridů například jodidy v množství, že platí:

$$a_{I^-} > \frac{P_{AgI}}{P_{AgCl}} \cdot a_{Cl^-} \quad (\text{kde } P_{AgX} \text{ jsou hodnoty součinu rozpustnosti solí } AgX), \text{ pak hodnota}$$

membránového potenciálu bude ovlivněna přítomností jodidů (resp. bromidů). Za tohoto nadbytku jodidů přejde povrchová vrstva membrány z $AgCl$ na AgI a elektroda reaguje

$$\text{na aktivitu jodidů, takže } a_2 \text{ ve vztahu (8.1.) je rovno: } a_2 = \frac{P_{AgCl}}{P_{AgI}} \cdot a_{I^-}. \text{ Kde hodnota}$$

$P_{AgCl} / P_{AgI} = K_{Cl^-/I^-}$ se nazývá konstanta selektivity chloridové elektrody vůči jodidovým iontům. Měření chloridovou elektrodou v roztocích jodidů se proto vyhýbáme. Jodidové elektrody lze naproti tomu použít k měření koncentrací chloridů a bromidů, protože elektroda se po měření v roztoku jodidů dokonale zregeneruje.



Měření s halogenidovými ISE a jejich vlastnosti. Halogenidové membránové elektrody se používají hlavně k tzv. přímé potenciometrii, kdy se zjišťuje koncentrace halogenidů z naměřené hodnoty EMN článku membránová ISE - referenční elektroda pomocí kalibrační křivky EMN vs. $\log c$ (viz **OBRÁZEK 1**). Všechny membránové elektrody z halogenidů stříbra reagují na volné stříbrné ionty s Nernstovou odezvou. Ke stanovení stříbra je však vhodnější nejméně rozpustná membrána z Ag_2S . Potenciometrická měření s halogenidovými elektrodami ruší jednak anionty, tvořící méně rozpustnou stříbrnou sůl než je materiál membrány (např. S^{2-}), jednak anionty tvořící rozpustné komplexy stříbra (CN^- , SCN^-). Redukční činidla ruší stanovení, pokud redukují AgX na Ag (viz princip vývojky ve fotografii).

Chloridové a bromidové elektrody jsou monokrystaly z $AgCl$ resp. $AgBr$. Jejich potenciál v roztoku se ustálí během 3 až 6 minut. Iontově selektivní halogenidové elektrody mají velký vnitřní odpor, podobný odporu skleněné elektrody. Jejich EMN vůči referenční kalomelové elektrodě lze měřit pH -metrem. Kalomelovou elektrodu spojujeme s měřeným roztokem pomocí elektrolytické spojky s KNO_3 .



Dusičnanová ISE. Aktivní látku této elektrody tvoří roztok *dusičnanu tris-fenantrolino-nikelnatého v 2,4 dinitrofenyl-n-oktylethenu*. Stanovení dusičnanových iontů ruší zejména ionty ClO_4^- , pak také ClO_3^- a I^- . Měření s dusičnanovou ISE je obdobné jako s chloridovou ISE až na dvě výjimky. Referenční elektrodou je nasycená kalomelová elektroda, ale bez elektrolytické spojky s KNO_3 . Dusičnanová elektroda se mezi měřeními přechovává v roztoku $1 \cdot 10^{-4} M KNO_3$. Běžně se používá ISE kombinovaná elektroda, která v sobě zahrnuje ISE, elektrolytickou spojku i referenční elektrodu. Pokud neměříme, ISE se uchovávají ve vhodném elektrolytu (dusičnanová ISE v $5 \cdot 10^{-2} M KNO_3$, chloridová v nasyceném KCl).




ÚKOL: Změřte kalibrační křivku kombinované dusičnanové membránové iontově selektivní elektrody. Stanovte koncentraci NO_3^- v neznámém vzorku (pitná voda, nápoje, mléko,...). V lineární části kalibrační křivky srovnajte experimentální hodnotu Nernstovy odezvy použité elektrody s teoretickou hodnotou.




POTŘEBY A CHEMIKÁLIE: kombinovaná ISE elektroda, ionometr s výstupem v mV , 2 kádinky (100 cm^3), pipety na 25, 10 a 5 cm^3 . 9 odměrek (50 cm^3), elektrolyt pro

uchování elektrody. Sada zásobních roztoků KNO_3 : $1M$; $0.1M$; $0.05M$; $0,01M$; $10^{-3}M$ a $10^{-4}M$. Vzorek pitné vody.

 **POSTUP:** Seznámíme se s obsluhou *pH*-metru, přepneme ho do režimu měření *mV* a sestavíme článek: měrná ISE | měřený roztok | solný můstek | referenční roztok | referenční elektroda (některé elektrody referenční elektrody jsou od výrobce sestaveny tak, že je lze ponořit do měřeného roztoku přímo).

- 1. PŘÍPRAVA KALIBRAČNÍCH ROZTOKŮ.** S použitím sady zásobních roztoků si připravíme do odměrných baněk kalibrační roztoky o koncentracích: $1 \cdot 10^{-2}$; $5 \cdot 10^{-3}$; $2,5 \cdot 10^{-3}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-4}$; $2,5 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $5 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-5}M$.
- 2. PŘÍPRAVA ELEKTRODY.** Elektrodu opláchneme destilovanou vodou a vložíme do teflonového kelímku s destilovanou vodou. Vložíme míchadlo. Zapneme přístroj i míchání. Po asi $2min$ míchání vodu vylijeme. Čištění několikrát opakujeme, dokud není EMN kombinované ISE v mezích $\pm 10mV$.
- 3. KALIBRACE.** Do suchého teflonového kelímku nalijeme nejslabší kalibrační roztok, mícháme asi $3min$, vypneme míchadlo, po $1min$ odečteme EMN elektrody v *mV*. Stejně měříme i další kalibrační roztoky a to od nejslabšího ke koncentrovanějším.
- 4. MĚŘENÍ NEZNÁMÉHO ROZTOKU.** Připravíme elektrodu dle bodu 2. Změříme EMN článku se vzorkem o neznámé koncentraci NO_3^- . Koncentraci stanovíme s použitím kalibračního grafu.

 **PROTOKOL: TABULKA 1:** v sloupcích koncentrace kalibračních roztoků *c*, $\log(c)$, *EMN*. **Kalibrační graf 1:** závislost *EMN* na $\log(c)$. **Dále:** Naměřené *EMN* vzorku a jeho koncentrace (hodnotu vyjádříme v $mg NO_3^-/dm^{-3}$). Experimentální hodnota Nernstovy odezvy.