

Sőre Ferenc–Tihanyi Péter–Vámos István

Laboratóriumi gyakorlatok

Műszeres analitikai és környezetvédelmi mérések

Tankönyv

Tartalomjegyzék

4. Elektrokémiai mérések	56
4.1. Elektromos alapfogalmak, elektromos alapt mennyiségek	56
4.1.1. A vezetők elektromos jellemzése	56
4.1.2. Az elektródpotenciál	59
4.1.3. Az elektromotoros erő	60
4.2. A potenciometria	61
4.2.1. Az elektromos pH-mérés	61
4.2.2. A potenciometrikus titrálás elve és fajtái	67
4.3. A konduktometria elve és fajtái	69
4.3.1. A sav-bázis vezetési titrálás	69
4.3.2. A csapadékos titrálás	72
4.3.3. A vezetés mérése	73
4.4. A polarográfia	74
4.4.1. A polarográfia elmélete	74
4.4.2. A polarográfiás görbék lefutása és értelmezése	76
4.4.3. Zavaró tényezők a polarográfiában	77
4.4.4. Továbbfejlesztett polarográfiás módszerek	77
4.4.5. A polarográfok felépítése	78

4. Elektrokémiai mérések

Az analízis elektrokémiai módszerei, vagy másképpen elektroanalitikai módszerek gyűjtőnéven azokat az eljárásokat foglaljuk össze, amelyekben az anyag minőségi vagy mennyiségi meghatározása az elektrolitokban való áramvezetés jelenségein, valamint a fémes vezetők és az elektrolitok fázishatárán lejátszódó jelenségeken alapulnak. A leggyakrabban alkalmazott elektroanalitikai eljárások a potenciométria, a konduktometria és a polarográfia.

4.1. Elektromos alapfogalmak, elektromos alapmennyiségek

Elektromos áramnak nevezzük a szabad mozgásra képes, töltéssel rendelkező részecskék elektromos erőter hatására bekövetkező rendezett mozgását.

1. Elsőfajú vezetők: az elektromos áramot a potenciálkülönbség hatására rendezetten egy irányba elmozduló, szabad mozgásra képes elektronok hozzák létre. Az elsőfajú vezetőkben az elektromos áram kémiai változást nem okoz.

2. Másodfajú vezetők: az elektromos áramot a potenciálkülönbség hatására rendezetten elmozduló, szabad mozgásra képes ionok hozzák létre. Másodfajú vezetők tehát az elektrolitok. Az ionvezetők belsejében az elektromos áram kémiai változást nem okoz.

Az elsőfajú és a másodfajú vezetők határfelületén, vagyis az elektrolitba merülő fémes vezető érintkezési felületén az elektromos áram kémiai változást okoz. A másodfajú vezetőbe merülő elsőfajú vezetőt **elektródnak**, a lejátszódó folyamatot pedig **elektródfolyamatnak** nevezzük.

A vezetés mechanizmusának megváltozása azt jelenti, hogy az elsőfajú vezetőből a másodfajú vezetőbe, vagy megfordítva, elektronok lépnek át. Az elektródokon tehát elektronátmenettel járó, vagyis redoxifolyamatok mennek végbe.

4.1.1. A vezetők elektromos jellemzése

Az elektromos vezetést a vezető elektromos ellenállásával jellemezzük. Az ellenállás jele R , mértékegysége: Ω .

Míg az ellenállást elsősorban az elsőfajú vezetők esetén használjuk, addig a másodfajú vezetők elektromos vezetését az ellenállás reciprokával, az elektromos vezetéssel (G) jellemezzük:

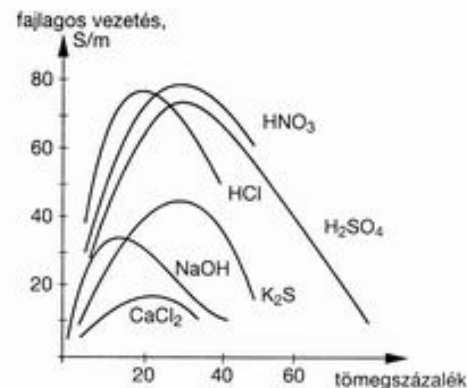
$$G = \kappa \frac{A}{l},$$

ahol κ a **fajlagos vezetés**, A a vezető keresztmetszete, l a vezető hossza. Az elektromos vezetés (a továbbiakban vezetés) mértékegysége az ellenállás mértékegységének a reciproka, a siemens, jele: S. $1 \text{ S} = 1/\Omega$. A fajlagos ellenállás mértékegysége a vezetés képletének átrendezéséből következik:

$$\kappa = \frac{G \cdot l}{A}, \text{ a mértékegység: } \frac{\text{S} \cdot \text{m}}{\text{m}^2} = \frac{\text{S}}{\text{m}}.$$

Fontos, hogy az elektrolitok fajlagos vezetése az anyagi minőségen kívül a következőktől függ:

- **hőmérséklet.** Az esetek többségében a hőmérséklet növelésével az elektrolitok fajlagos vezetése is nő;
- **az ionok száma.** Ezt két tényező határozza meg: a disszociáció foka és a koncentráció. A disszociáció foka a hőmérséklettel is összefügg, hiszen a növekvő hőmérséklet növeli a disszociáció fokát. A koncentráció növelésével kezdetben nő az ionok száma, de a fokozatosan visszaszoruló disszociáció miatt a vezetés eléri egy maximális értéket, majd csökkenni kezd. Ezt mutatja a 4.1. ábra;



4.1. ábra. A fajlagos vezetés és a koncentráció összefüggése

- **az ionok töltésszáma.** A többszörös töltésű ionokat tartalmazó elektrolitok fajlagos vezetése (ha egyéb körülmények – hőmérséklet, koncentráció – azonos), nagyobb, mint az egyszeres töltésű ionokat tartalmazó elektrolitoké;
- **az ionok között működő kölcsönhatások;**
- **az ionok vándorlási sebessége.**

Érdemes összehasonlítani a különböző ionok relatív mozgékonyaságát 25 °C hőmérsékleten (4.1. táblázat).

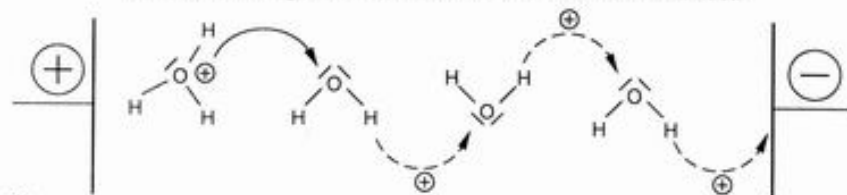
4.1. táblázat. Relatív ionmozgékonyaságok

Kation	Relatív ionmozgékonyaság (S·cm ² ·mol ⁻¹)	Anion	Relatív ionmozgékonyaság (S·cm ² ·mol ⁻¹)
H ⁺	3,498 · 10 ⁻²	OH ⁻	1,98 · 10 ⁻²
Li ⁺	3,87 · 10 ⁻³	F ⁻	5,50 · 10 ⁻³
Na ⁺	5,01 · 10 ⁻³	Cl ⁻	7,64 · 10 ⁻³
K ⁺	7,35 · 10 ⁻³	Br ⁻	7,81 · 10 ⁻³
NH ₄ ⁺	7,35 · 10 ⁻³	NO ₂ ⁻	7,18 · 10 ⁻³
Ag ⁺	6,22 · 10 ⁻³	NO ₃ ⁻	7,14 · 10 ⁻³
1/2 Mg ²⁺	5,30 · 10 ⁻³	HCO ₃ ⁻	4,45 · 10 ⁻³
1/2 Ca ²⁺	5,95 · 10 ⁻³	CN ⁻	7,80 · 10 ⁻³
1/2 Ba ²⁺	6,39 · 10 ⁻³	1/2 SO ₃ ²⁻	7,20 · 10 ⁻³
1/2 Fe ²⁺	5,40 · 10 ⁻³	1/2 SO ₄ ²⁻	7,98 · 10 ⁻³
1/2 Co ²⁺	5,20 · 10 ⁻³	1/2 CO ₃ ²⁻	7,20 · 10 ⁻³
1/2 Ni ²⁺	5,10 · 10 ⁻³	1/2 CrO ₄ ²⁻	8,40 · 10 ⁻³
1/2 Cu ²⁺	5,50 · 10 ⁻³	1/3 PO ₄ ³⁻	6,90 · 10 ⁻³
1/2 Zn ²⁺	5,40 · 10 ⁻³	1/3 [Fe(CN) ₆] ³⁻	1,00 · 10 ⁻²
1/2 Fe ³⁺	6,84 · 10 ⁻³	1/4 [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1,11 · 10 ⁻²

A táblázat adatait tanulmányozva két észrevételt tehetünk:

- A legtöbb kationnak, illetve anionnak a mozgékonyasága nem mutat jelentős eltérést, pedig az ionok mérete jelentősen eltér. Ennek oka az, hogy a vizes oldatban nem önálló, hanem hidratált ionok mozognak el. A hidratburok kívülről nézve az ionokat „hasznalóvá” teszi egymáshoz, így érthető, ha a mozgékonyaságukban sincs jelentős eltérés.
- Kiugróan magas mozgékonyaságú a kationok között a hidrogénion, az anionok között pedig a hidroxidion. Ennek oka az eltérő vezetési mechanizmus. Míg a többi ion valóban vándorol az elektródok között, addig a hidrogénion és a hidroxidion vezetését egy protonátadási folyamat gyorsítja (4.2. ábra).

4.2. ábra. A hidrogén- és a hidroxidionok vezetési mechanizmusa



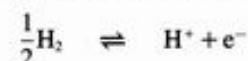
4.1.2. Az elektródpotenciál

Ha az elsőfajú vezető másodfajú vezetőbe merül, a felületén végbemenő elektród-folyamatok eredményeképpen az első- és a másodfajú vezető között potenciálkülönbség alakul ki, amelyet **elektródpotenciálnak** nevezünk.

Az elektródpotenciál számítása

Az elektródpotenciál abszolút értékét meghatározni nem lehet, de nem is szükséges, hiszen a gyakorlatban mindig potenciálkülönbségeket mérünk. Ezért megállapodhunk egy elektródban, amelynek elektródpotenciálját önkényesen nullának vesszük. Ez az ún. **standard-hidrogénelektrod**.

A standard-hidrogénelektrod: 25 °C-on platinakorommal bevont platinalemezzel merül 1 mol/dm³ koncentrációjú hidrogéniont tartalmazó oldatba, amelyet 0,1 MPa nyomású hidrogéngáz vesz körül. Ennek elektródpotenciálját megállapodás szerint nullának tekintjük. A potenciálmeghatározó folyamat:



A hidrogénelektrod használata a gyakorlatban persze nehézkes lenne, csak elvi jelentősége van.

Az elektródok típusai

Elsőfajú elektród esetén egy fém merül saját jól oldódó sójának oldatába. A potenciálmeghatározó folyamat:



Nernst szerint az elektródpotenciál a következő képlettel számítható:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln[\text{Me}^{n+}]$$

ahol E az elektródpotenciál; E° az elektród normálpotenciálja; R az univerzális gázállandó; F a Faraday-féle szám; $[\text{Me}^{n+}]$ a fémion koncentrációja. A standard adatokat és a természetes alapú logaritmus tízes alapra való áttérését figyelembe véve $RT/F = 0,0591$ V. Standard állapotjelzők mellett az E° normálpotenciált standard-elektrodpotenciálnak nevezzük, és E° -al jelöljük.

Másodfajú elektród esetén az elektródfém saját, rosszul oldódó szilárd halmazállapotú sójával és annak telített oldatával érintkezik, miközben az elektrolit tartalmazza a rosszul oldódó só anionjának egy jól oldódó sóját.

A másodfajú elektródok nem polarizálódnak (elektródpotenciáljuk állandó), ezért összehasonlító (referencia-) elektródnak alkalmasak. A gyakorlatban két fontos másodfajú elektród terjedt el:

- **Kalomelektrod:** higany merül szilárd Hg_2Cl_2 -ot (régi nevén kalomel) tartalmazó oldatba, amely KCl-ot is tartalmaz meghatározott koncentrációban. Celladiagramja: $\text{Hg} | \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl}$.

A KCl-ra nézve telített kalomelektrod elektropotenciálja standard körülmények között 0,2438 V.

- **Ezüst/ezüst-klorid elektrod:** fém ezüst merül szilárd AgCl-ot tartalmazó oldatba, amely KCl-ot is tartalmaz meghatározott koncentrációban. Celladiagramja: $\text{Ag} | \text{AgCl}, \text{KCl}$.

Redoxielektrodok esetén indifferens fém (platina) merül olyan oldatba, amely egy időben tartalmazza egy adott anyag redukált és oxidált formáját.

Az elektropotenciál számítása:

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{n} \lg \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]},$$

ahol E^0 a redoxi-standardpotenciál; n a redoxifolyamatban az oxidációs szám változása.

Membránelektrodok: a vizsgálandó ionokat tartalmazó oldatot az összehasonlításra szolgáló elektrolitól egy membrán választja el. Ilyen az üvegelektrod és az ionszelektív elektrod. (Részletesebb ismertetésükre később kerül sor.)

4.1.3. Az elektromotoros erő

Két elektrodot áramkulccsal összekapcsolva galvánelemhez jutunk. A két elektrod elektropotenciáljainak különbségét **elektromotoros erőnek** nevezzük. Ha a két elektrod közül az egyik elektrod elektropotenciálját ismerjük, az elektromotoros erőt pedig mérjük, kiszámítható a másik elektrod elektropotenciálja.

Az ismert elektropotenciálú elektrodot **referenciaelektrodnak** nevezzük. Erre a célra alkalmasak az előbbieken leírt másodfajú elektrodok.

A másik elektrodot **indikátorelektrodnak** nevezzük. Az indikátorelektrod elektropotenciáljából meghatározható annak az ionnak a koncentrációja, amelyre az adott elektrod érzékeny.

Kérdések és feladatok

1. Mi a mértékegysége a fajlagos vezetésnek és a fajlagos ellenállásnak?
2. Mi az összefüggés a fajlagos vezetés és a fajlagos ellenállás között?
3. Mi a magyarázata a hidrogénion és a hidroxidion kiugróan magas mozgékonyságának?
4. Mondjunk olyan redoxirendszereket, amelyek egy időben tartalmazzák egy anyag redukált és az oxidált formáját!

4.2. A potenciometria

Potenciometria alatt értjük mindazon analitikai eljárásokat, amelyek az elektropotenciál mérésén alapulnak. A potenciometriának két alapvető módszere ismeretes: **direkt potenciometria** és a **potenciometrikus titrálás**.

- **Direkt potenciometria.** A kérdéses ion elektropotenciálját mérjük, és abból számítjuk ki a keresett alkotórész koncentrációját. Napjainkban a különböző ionszelektív elektrodok elterjedésével a módszer jelentősége egyre nagyobb. Ide tartozik az elektromos pH-mérés is.
- **Potenciometrikus titrálás.** Mérjük az elektropotenciál változását, és ábrázoljuk a fogyás függvényében.

4.2.1. Az elektromos pH-mérés

A kémiai tisztaság vízben disszociációs egyensúly áll fenn, amelyet számszerűen a víz disszociációállandójával arányos víz-ionszorzat fejez ki:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_v = 10^{-14},$$

ahol $[\text{H}_3\text{O}^+]$ és $[\text{OH}^-]$ a hidrogén- (hidroxónium-), illetve a hidroxidionok koncentrációja, mol/dm^3 . Sörsen javaslata a savasság és lúgosság jellemzésére a hidroxóniumion-koncentráció tízes alapú negatív logaritmusát adjuk meg, és ezt az értéket **pH-nak** nevezzük.

A gyakorlati pH-mérések során a mérőelektrod és az összehasonlító elektrod potenciálja között mutatkozó különbséget határozzuk meg.

Üvegelektrod, összehasonlító elektrod, kombinált üvegelektrod

A potenciometrikus méréskor két elektrodot használunk. A mérő- vagy indikátorelektrod (G) potenciálja egy adott ionkoncentráció-tartományban egyenes arányban változik az ionkoncentrációval.

A legelső és máig a legfontosabb ionszelektív elektrod a pH-érzékeny üvegelektrod.

Az üvegelektrod lényegében nagy elektromos ellenállású speciális üvegmembrán, amely külső felületével a vizsgálandó oldattal érintkezik, belső felületét pedig kloridion-tartalmú pufferrel tartjuk állandó potenciálon.

Régi megfigyelés, hogy megfelelő összetételű üvegek alkáliionjai hidrogénionokra cserélhetők, és ezzel a hidrogénion-tartalmú elektrolitok és az üveg között potenciálkülönbség jön létre. Látnunk kell, hogy a gyakorlatilag szigetelőnek számító üvegfalon keresztül nem könnyű potenciálkülönbséget mérni, de végül is ez elektrotechnikai kérdés. Az elektropotenciál a gömb duzzadt üvegfelületi rétegein adszorbeált és az oldatban maradt hidroxóniumionok közötti egyensúlynak megfelelően

alakul ki. A pH-érzékeny üveggömböt, aminek vastagsága mindössze 0,2 mm, egy – az ionáthaladással szemben igen nagy ellenállású – üvegcső végére forrasztják (4.3. ábra). Az ionátmenetek így csak az üveggömbre korlátozódnak.

A legtöbb üvegelektrod ideálisan viselkedik az $1 < \text{pH} < 11$ tartományban. Tömény savak és lúgok oldataiban viszont az elektrodpotenciál változása nem követi az ideális folyamatokat leíró

$$E = \text{állandó} - 0,059 \text{ pH}$$

egyszerűsített Nernst-féle összefüggést. Ekkor lép fel az ún. alkáli-, illetve savhiba.

A *savhiba* erősen savas (pl. 1–5 mol/dm³ HCl-oldat, pH 0–1 között) jelentkezik. Az elektrod a valóságosnál kisebb savkoncentrációt mutat. Az *alkálihiba* kb. pH = 9 fölött észlelhető, ugyanis 10⁻⁹-nél kisebb hidroxóniumion-koncentrációnál már az alkáliionok (főleg a Na⁺) is szerepet játszanak a potenciált meghatározó egyensúlyi folyamatban. Így az elektrod a lúgos oldatot a ténylegesnél kisebb lúgosságnak mutatja.

Az említett hibáktól eltekintve az üvegelektrod használata igen elterjedt az alábbi előnyös tulajdonságai miatt:

- könnyen kezelhető, tisztítható;
- az üvegelektrod potenciálja gyorsan beáll;
- nemvizes közegben is használható;
- oxidáló- vagy redukálószer a mérés pontosságát nem befolyásolják;
- kis térfogatmennyiségek pH-ja is könnyen mérhető;
- folyamatos mérésre is alkalmas, automatizálható.

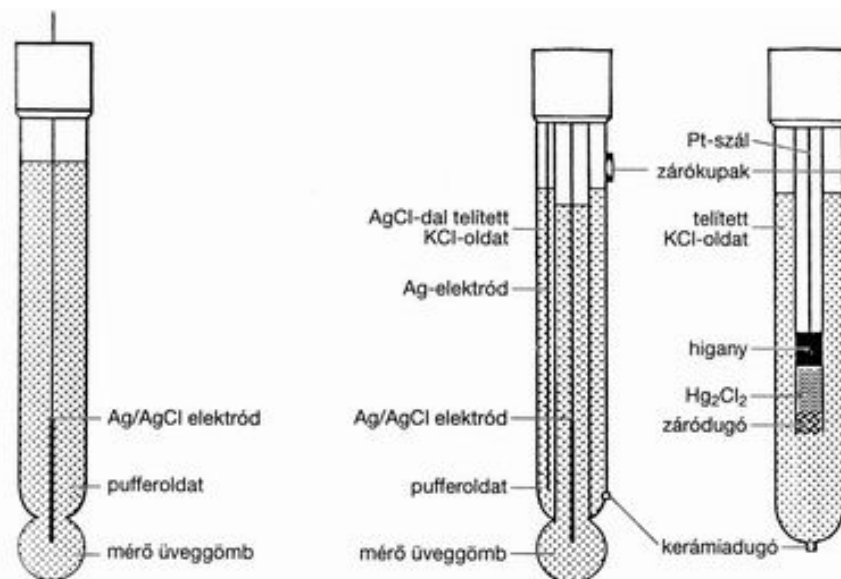
Az üvegelektrod hátrányai:

- az elektrodot időről időre pufferoldatokkal hitelesíteni kell;
- a mérés pontossága a pufferoldatoktól függ;
- a hitelesített pufferhez képest ± 2 pH tartományban biztos a linearitás;
- rendkívül nagy belső ellenállás ($> 100 \text{ M}\Omega$);
- törékeny és öregszik;
- a már említett alkáli- és savhiba.

A gyakorlati pH-mérésekhez a mérőelektrodon kívül egy összehasonlító elektrodra (R) is szükségünk van. A összehasonlító elektrodnak jól definiált, könnyen reprodukálható és állandó potenciálúnak kell lenni, mert csak így biztosíthatjuk, hogy a mért potenciálkülönbség a mérőelektrodtól származzon. Összehasonlító elektrodként általában másodfajú elektrodokat használunk. Ilyen elektrod – amint már említettük – a kalomelektrod vagy az ezüst/ezüst-klorid elektrod.

Időnként a telített KCl-oldat szintje oly mértékben csökken, hogy a Hg/Hg₂Cl₂ rendszer nem merül a KCl-oldatba. Ekkor a töltőnyíláson keresztül orvosi fecskendővel vagy pipettával töltjük föl az elektrodot kb. 2/3-ad részig. A másik gyakori probléma, hogy a telített KCl kiválik az elektrodon belül, és eltömi a kerámia dugót. Ekkor ioncserélt vízzel mossuk át az elektrodot, és újra töltjük fel telített KCl-oldattal.

A kombinált üvegelektrod tulajdonképpen üvegelektrod, egy összehasonlító elektroddal egybeépítve. Szerkezeti felépítését a 4.4. ábra mutatja.



4.3. ábra.
Az üvegelektrod felépítése

4.4. ábra.
A kombinált üvegelektrod és a kalomelektrod felépítése

A kombinált üvegelektrod (a „sima” üvegelektrod is) használat előtt előkészítő műveleteket igényel. Az elektrod érzékelőgömbjét áztassuk kb. 24 órán át 0,1 mol/dm³ koncentrációjú sósavoldatba, majd alapos öblítés után újabb 24 órán át desztillált vízben. Ezt követően az elektrod mérésre kész. A mérések megkezdése előtt feltétlenül ellenőrizzük, hogy az összehasonlító elektrod töltőoldata elegendő-e! Ideális esetben a szint a töltőnyílás alatt kb. 5 mm-rel helyezkedik el.

Folyamatos használat esetén a pH-elektrod érzékelőelemét merítsük desztillált vízbe. Hosszabb üzemszünet esetén a kombinált üvegelektrodot célszerű 1 mol/dm³ koncentrációjú KCl-oldatban tartani. Ha az elektrod bármilyen oknál fogva napokig „légszáraz” állapotban maradna, akkor az előkészítő műveleteket meg kell ismételni.

Kalibrálás, illesztés

Az elektrodok és a mérőkészülék elektronikus paramétereinek összehangolására (az illesztésre; közismertebb, de nem egészen helytálló néven kalibrálásra) *legalább két, ismert pH-jú pufferoldatot* kell használni.

Általános szabálynak tekintjük, hogy az *elsőként* használt oldat pH-értéke a min-tánk várható pH-tartományának megközelítőleg a közepébe essék, a *második* oldat pH-ja ettől 2 pH-egységgel térhet el. A mérések pontossága a kalibrálások sűrítésével fokozható. Ügyeljünk arra, hogy a kalibrálóoldatok hőmérséklete azonos legyen a mérendő oldatok hőmérsékletével. Kalibrálások (és természetesen a későbbi mérés-

sek) közben a pH-elektrod gömbje és az összehasonlító elektrod kerámiaszűrője merüljön az oldatba.

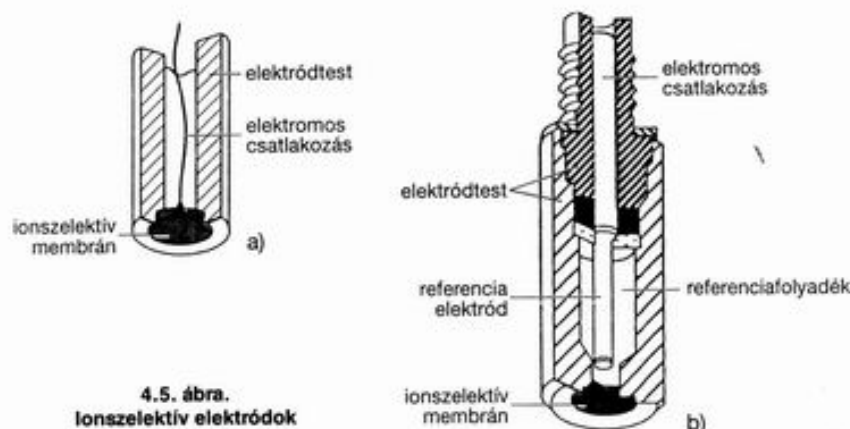
A mérést akkor tekinthetjük befejezettnek, ha a mért érték kb. 15 s-on keresztül nem mutat észrevehető változást.

A minták között feltétlenül öblítsük le az elektródot desztillált vízzel, majd papírvattával óvatosan megtörölve szárazon merítsük az új oldatba.

Különböző ionszelektív elektródok

Az ionszelektív üvegelektrodon kívül más ionokra egyedileg érzékenyített mérő-elektrodokat is ismerünk. Ezek előállítására szilikongumiban – mint vívfázisban – csapadékot diszpergálnak. Például a jodidszelektív elektródot oly módon hozzák létre, hogy a szilikongumiba ezüst-jodidot szuszpendálnak. Ilyen elven készülnek a klorid-, bromid- jodid-, fluoridionérzékeny elektródok (4.5.a ábra).

A membránelektrodok esetén a membrán két oldala két különböző aktivitású oldattal érintkezik, a két felületen eltérő potenciál alakul ki. A belső töltőfolyadékban keresztül az áramot az ebbe merülő másodfajú elektród vezeti ki. Ilyen felépítésű pl. a kalcium-, kálium- vagy nitrátra érzékenyített elektród (4.5.b ábra).



4.5. ábra.
Ionszelektív elektródok

Az ionszelektív elektródok szelektivitása korlátozott, ami azt jelenti, hogy nemcsak azok az ionok léphetnek az elektród felületén cserereakcióba, amelyekre az elektród reverzibilis, hanem már egyéb ionok is.

A szelektivitás mértékét a szelektivitási állandóval jellemezhetjük. Ez azt a mérendő ion/zavaró ion koncentrációrát fejezi ki, amelynél nagyobb koncentrációjú esetben az elektród szelektív a mérendő ionra nézve.

Például a jodidion-szelektív elektród szelektivitása kloridionra nézve 0,000001, bromidra nézve 0,0002.

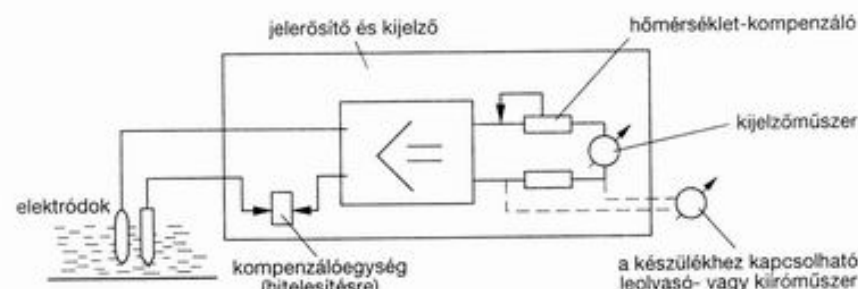
Ionszelektív elektródokkal megfelelő pontossággal viszonylag kis koncentrációtartományokban mérhetünk (10^{-1} – 10^{-5} mol/dm³).

A pH analógiájára más ionok koncentrációját hasonló módon, az egyensúlyi koncentráció tízes alapú negatív logaritmusaként értelmezzük, amit általánosan pX-el jelölünk.

Az analitikai gyakorlatban ma már számtalan ionszelektív membránelektrodot alkalmaznak, mivel a mérés gyors, egyszerű és a korszerű műszerek azonnal az ionkoncentrációt jelzik ki. A leggyakoribb ionszelektív elektródok az üvegelektrodon kívül: Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, Cl⁻, Br⁻, I⁻, S²⁻ közvetlen mérését teszik lehetővé, megfelelő referenciaelektrod mellett.

Az elektromotoros erő mérése

Az elektromotoros erő gyors és kényelmes mérésére közvetlen leolvasásos műszereket használnak, amelyek abban az esetben is alkalmasak a mérésre, amikor a mérőcella (pl. üvegelektrod) belső ellenállása nagy. A legtöbb készüléket közvetlenül pH-ra és mV-ra kalibrálják. Az elektronika fejlődésével az analóg műszerek mellett igen sok cég gyárt digitális kijelzős műszereket. A legújabb típusok nem csak mérik a pH-változásokat, speciális mérőelektrod segítségével a hőmérséklet-kompensációt is automatikusan elvégzik (4.6. ábra).



4.6. ábra. A pH-mérő tömbvázlata

A pufferek és a pufferkapacitás

Gyakorlati szempontból igen fontosak azok az elektrolitok, amelyek gyenge sav és annak erős bázissal alkotott sójának vagy gyenge bázis és annak erős savval alkotott sójának vizes oldataiból állíthatók elő. Ezek az egyensúlyi rendszerek igyekeznek kiegyenlíteni a pH-juk megváltoztatására irányuló külső hatásokat (sav vagy lúg hozzáadása, hígítás). Ezek a pufferoldatok.

Pufferoldatoknak nevezzük azokat az oldatokat, amelyek a hidroxóniumion-koncentráció megváltozására irányuló külső hatásokat kiegyenlítik, és ezekkel szemben a pH-értéket közelítőleg állandó értéken tartják.

Ilyen oldat pl. az ecetsavat és a nátrium-acetátot egyidejűleg tartalmazó oldat. Ha pl. ehhez a pufferrendszerhez kis mennyiségű sósavat adunk, akkor az oldatba jutó hidroxóniumionok az ott található acetátionokkal kismértékben disszociáló ecetsavat alkotnak, és így az oldat pH-ja alig változik. Lúg hozzáadása esetén szintén igen kis mértékű pH-változás jön létre, mert a bázis az ecetsavval sót és vizet ad.

A pufferoldatok pH-ját adott gyenge sav és gyenge bázis esetén, adott hőmérsékleten, kizárólag a sav és a só, illetve a só és bázis koncentrációinak hányadosa határozza meg. Bár ezt a hányadost tetszőlegesen választhatjuk meg, jó pufferhatást csak akkor várhatunk, ha a koncentrációviszony 0,01 és 100 közötti.

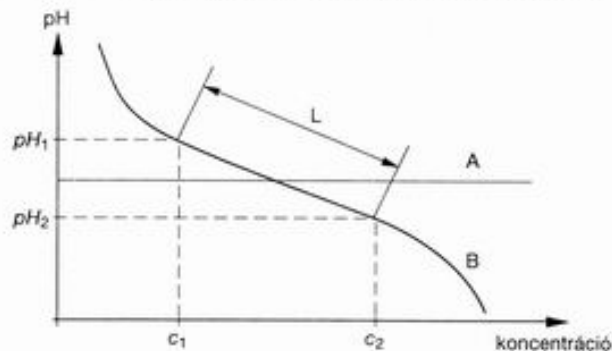
A pufferoldatok kiegyenlítő hatásának jellemzésére a **pufferkapacitást** használjuk.

Pufferkapacitásnak nevezzük az 1 mol/dm³ erős sav vagy bázis cm³-einek számát, amely ahhoz szükséges, hogy 1 dm³ pufferoldat pH-értékét 1 egységgel megváltoztassa.

A pufferkapacitás korlátozottsága ad lehetőséget egy speciális mérési módszer megvalósítására, ami **pufferaddíciós módszerként** ismeretes. A koncentrációmeghatározás során a mintát ismert arányban megfelelő pufferoldattal elegyítjük, és a minta sav- vagy bázistartalmát az észlelt pH-eltolódás alapján határozzuk meg. A meghatározás így a szokásos titrálás helyett sokkal egyszerűbben, egyetlen pH-méréssel elvégezhető.

Ha ideális (végtelen pufferkapacitású) pufferoldatot adott koncentrációjú savval vagy bázissal elegyítünk, úgy annak pH-értéke – a pufferhatás miatt – változatlan marad (a 4.7. ábrán az A egyenes). A valóságban a pufferoldatok nem ideálisak, és növekvő koncentrációjú alkálioldat adagolására az elegy pH-ja a B görbe szerint változik).

Mint az ábráról látható, a B görbe középső (L) szakasza gyakorlatilag lineáris, vagyis az ennek megfelelő c_1 – c_2 koncentráció, illetve pH₁–pH₂ pH-tartományban a minta hozzáadása okozta pH-változás a keresett c koncentrációval egyenesen arányos. Ez a koncentráció igen egyszerű meghatározását teszi lehetővé.



4.7. ábra. A pufferkapacitás

A lineáris szakaszhoz tartozó pH₁–pH₂ tartomány a gyakorlatban használatos pufferoldatok esetében meglehetősen szűk, kb. 1 pH-egységnek felel meg, így a c_1 – c_2 koncentrációtartomány is szűk. Lényegesen bővíthető azonban a lineáris tartomány, ha egyetlen puffer helyett alkalmasan megválasztott pufferek elegyét használjuk. Ilyen reagenskompozíció pl. olyan gyenge savak elegyéből áll, amelyek pK-értékei sorozatszerűen változnak. A lineáris válaszfüggvényű reagenskompozíciók segítségével szélesebb koncentrációtartományban végezhetünk meghatározásokat a pufferaddíciós módszerrel. Ilyen reagenskompozíciók a kereskedelembe készen is kaphatók (pl. Radelkis DH-B3), de magunk is készíthetünk ilyet (lásd a mérési gyakorlatoknál). Ezeket az oldatokat felhasználás előtt hígítani kell viszonylag tömény KCl-oldattal (az állandó ionerősség biztosítására).

Kérdések, feladatok

1. Rajzoljuk le a kombinált üvegelektrodot, a kalomelektrodot és a normál üvegelektrodot! Honnan ismerhető fel egy elektródról, hogy az normál vagy kombinált üvegelektrod?
2. Mekkora a pH-értéke a 0,015 mol/dm³ koncentrációjú sósavoldatnak?
3. Mekkora a pH-értéke a 0,1 mol/dm³ koncentrációjú kénsavoldatnak?
4. Miért kell nagy bemenő ellenállású voltmérőt alkalmazni a pH-mérő üvegelektrodokhoz?
5. Mi a pufferkapacitás?
6. Hogyan készítünk pufferoldatokat?
7. Mi az alkáli- és a savhiba?
8. Bemérünk 250 cm³-es mérőlombikba 0,18 g KI-ot. Mennyi az oldat pI-értéke?

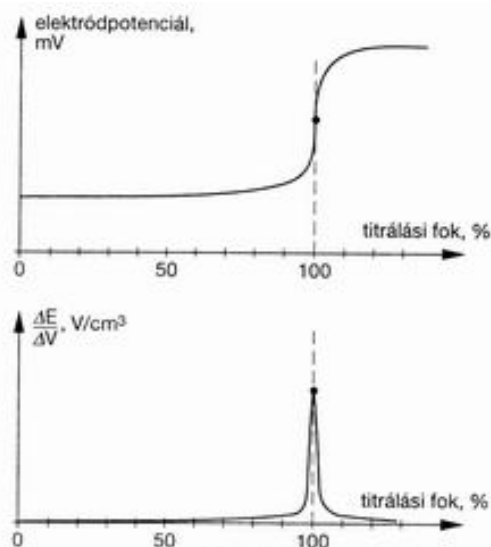
4.2.2. A potenciometrikus titrálás elve és fajtái

A vizsgálandó oldatba olyan (indikátor)elektrodot teszünk, amelynek potenciálját a titrálásban részt vevő valamelyik ion határozza meg. Az indikátorelektrodot egy referenciaelektroddal galvánelemmé kapcsoljuk, és mérjük a galvánelem elektromotoros erejét. A potenciometrikus végpontjelzés alapja, hogy az indikátorelektrod elektrodpotenciálja és így a galvánelem elektromotoros ereje az egyenértékponthoz ugrásszerű változást mutat (4.8. ábra).

A térfogatoss mérések sav-bázis, csapadék- és komplexképződéssel járó, valamint redoxititrálásai potenciometrikus végpontjelzéssel is elvégezhetők. Így zavaros, színes vagy nagyon híg oldatok titrálása is megvalósítható, sőt lehetőség nyílik az automatikus végpontjelzésre is.

Az ugrásszerű változás magyarázata a következő: a mérőoldatot mindig azonos részletekben (1 cm³-enként vagy 0,1 cm³-enként) adagoljuk, így az mindig azonos anyagmennyiségekkel reagál. A potenciálmeghatározó ion koncentrációja tehát egyenletesen csökken, de az elektródpotenciált meghatározó összefüggés logaritmikus. Ezért az egyenletesen változó koncentráció egyre nagyobb potenciálváltozást okoz.

A potenciometrikus titrálási görbéket úgy kapjuk, hogy az elektródpotenciált ábrázoljuk a titrálás egyes fázisaiban. A 4.8. ábra felső görbéjén a titrálási fok függvényében ábrázoltuk az elektródpotenciált. Ennek legnagyobb meredekségű pontjához (az inflexiós ponthoz) tartozik az egyenértékponthoz.



4.8. ábra.
Potenciometrikus titrálási görbék

Mivel az inflexiós pont pontos észlelése nehéz (különösen ha nem túl meredek a görbe), célszerű az első derivált megszerkesztése. Ezt mutatja az alsó görbe. Az első deriváltak szélsőértéke (maximuma) van ott, ahol az alapfüggvénynek inflexiós pontja van. A maximum sokkal egyértelműbben kijelölhető. Ezzel növelhető a mérés pontossága.

Potenciometrikus titrálást lehet végpontjelzésre használni csapadékos, komplexképződéssel járó és redoxireakciók esetén. Sav-bázis reakciók esetén akkor alkalmazható, ha a sav (bázis) disszociációállandója nagyobb 10^{-9} (mol/dm³)²-nél.

A százalékos megadott titrálási fok az egyenértékponthoz tartozó fogyást tekintve 100 %-nak. Az ennél kisebb titrálási fok alultitrálást, a nagyobb túltitrálást jelent.

Kérdések és feladatok

1. Mi az elektródpotenciál és az elektromotoros erő mértékegysége?
2. Milyen gyakorlati alkalmazása van a direkt potenciometriának?
3. Rajzoljuk le a foszforsav potenciometrikus titrálási görbéjét!
4. Melyik ad pontosabb eredményt: a foszforsav első vagy második disszociációs lépése alapján végzett meghatározás?
5. Hidrokinont $K_2Cr_2O_7$ -tal oxidálunk. Írjuk fel a reakció egyenletét, és rendezzük az oxidációs számok alkalmazásával!
6. Hidrokinon tisztaságának megállapításához 0,7654 g-ot mérünk be, és egy 250 cm³-es mérőlombikba mossuk át. Az oldat 50 cm³-ét potenciometrikusan 1/60 mol/dm³ koncentrációjú $K_2Cr_2O_7$ -mérőoldattal megtitáltuk. A fogyás 21,0 cm³ volt. Milyen tisztaságú a hidrokinonminta tömegszázalékban kifejezve?

4.3. A konduktometria elve és fajtái

Az ionkoncentráció és az oldat vezetése között fennálló összefüggés lehetőségét nyújt a koncentráció meghatározására. Az ilyen méréseket **konduktometriás**, azaz **vezetési méréseknek** nevezzük.

A vezetési méréseknek két csoportja van: a direkt konduktometria és a vezetési titrálás.

- **Direkt konduktometria.** Ha ismerjük az adott rendszerben egy ion koncentrációja és az oldat vezetése közötti összefüggést (akár grafikusán is), akkor elvileg lehetőség van egyetlen vezetésmérésből meghatározni az oldatban az ionkoncentrációt. Ez az eljárás csak ritkán alkalmazható, mert abszolút vezetés mérését teszi szükségessé. Bonyolítja a mérést, hogy – mivel a hőmérséklet is befolyásolja a vezetést – temperálás is szükséges, valamint az idegen ionok jelenléte befolyásolja az eredményt.
- **Vezetési titrálás.** A vezetési titrálás egy térfogatoss meghatározás, ahol a végpontot vezetésméréssel állapítjuk meg. A mérőoldatot adagolva mérjük az oldat vezetését, majd a fogyás függvényében ábrázoljuk azt. A módszer minden olyan esetben alkalmazható, ha mérőoldat hatására az ionkoncentráció vagy az ionok minősége az egyenértékponthoz megváltozik. További alkalmazási feltétel, hogy ne legyen jelen jelentős mennyiségű idegen (indifferens) elektrolit, amelynek nagy a vezetése. Ez ugyanis a vezetés relatív változását csökkenti, és megkérdőjelezi a mérés pontosságát. A vezetési titrálás jól alkalmazható sav-bázis, csapadékos és komplexképződéssel járó titrálások esetén. Általában nem alkalmazható redoxititrálásokhoz, mert azokat rendszerint nagy mennyiségű sav vagy lúg jelenlétében hajtjuk végre.

4.3.1. A sav-bázis vezetési titrálás

A lejátszódó semlegesítési folyamat a következő:



ahol Sm a savmaradékot, B a báziskationt jelöli.

Erős sav titrálása erős bázissal

A lejátszódó folyamatot ionegyenlettel írjuk fel, figyelembe véve, hogy az erős sav és az erős bázis, valamint a keletkező só is jól disszociál.

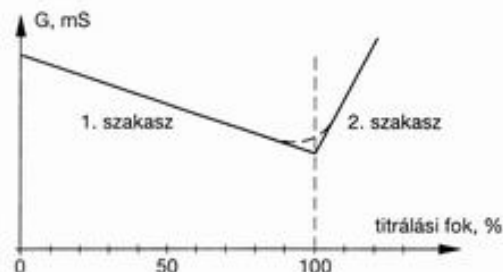


A titrálás kezdőpontjában (0%) a vezetés nagy, tekintettel arra hogy a sav jól disszociál és az oldatban nagy az ionkoncentráció. A mérőoldat kis részletének hatására megkezdődik a semlegesítődés. Ekkor a hidrogénionok a bázis hidroxidionjával vízzé egyesülnek, ami nem (nagyon rosszul) disszociál. A hidrogénionok száma tehát a titrálás folyamán csökken, viszont egyenértékű báziskationt kerül az oldatba.

Az ionkoncentráció tehát nem csökken, viszont változik az ionok anyagi minősége. A magas mozgékonyaságú hidrogéniont felváltja egy kisebb mozgékonyaságú báziskation, ezért a vezetés a titrálás első szakaszában csökken. A csökkenés egészen addig tart, míg van jelen semlegesíthető hidrogénion, vagyis az egyenértékpontig. Ettől kezdve a mérőoldat további adagolása növeli az ionkoncentrációt, ez pedig növeli a vezetést. A titrálási görbe tehát egy csökkenő és egy növekvő szakaszból áll, amely metszéspontjában van az egyenértékpont (4.9. ábra).

A csökkenő meredekségű 1. szakaszban a vezetést az oldat savkoncentrációja határozza meg, ezért ezt a szakaszt *sóvonálnak* is nevezik. A növekvő meredekségű 2. szakasz, ahol vezetést az oldat lúgkoncentrációja határozza meg, a *lúgegyenes*.

Az előbbi egyszerűsített gondolatmenetből egy lényeges szempont maradt ki. Az egyenértékpontban az ionkoncentráció annyira kicsi, hogy a víz autoprotolízisét nem lehet figyelmen kívül hagyni. Ebből adódóan az egyenértékpontban a titrálási görbének valójában nincs éles töréspontja. Ezt jelzi a szaggatott íves vonal. Az egyenértékpont megszerkesztéséhez tehát az oldatot alaposan túl kell titrálni. Az egyenértékpont meghatározásához az 1. és a 2. szakasz jól illeszthető pontjai alapján kell egyeneseket szerkeszteni, kihagyva az egyenértékpont közelében található két-három bizonytalan mérési pontot.



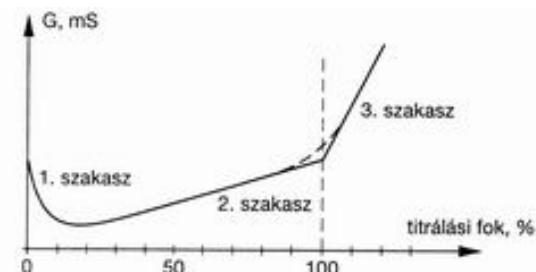
4.9. ábra. Erős sav titrálása erős bázissal

Gyenge sav titrálása erős bázissal

A lejátszódó folyamatot ioneqyenlettel írjuk fel, figyelembe véve, hogy a gyenge sav rosszul, az erős bázis és a keletkező só is jól disszociál.



A titrálás kezdőpontjában (0%) a vezetés kicsi, tekintettel arra hogy a sav rosszul disszociál és az oldatban az ionkoncentráció alacsony. A mérőoldat kis részletének hatására elkezdődik a semlegesítődés, és egy jól disszociáló só keletkezik, amelynek anionja visszaszorítja az egyébként is gyengén disszociáló sav disszociációját. Ennek hatására csökken az oldatban az ionkoncentráció, a vezetés kisebb lesz (4.10. ábra, 1. szakasz). További mérőoldat hatására a keletkező jól disszociáló só érzeteti hatását, vagyis nő az ionkoncentráció, ezért egy minimum után ismét emelkedni kezd az oldat vezetése. Ettől kezdve a titrálási görbe menetét a keletkező és folyamatosan növekvő sókoncentráció határozza meg, tehát a vezetés mértéke egészen



4.10. ábra. Gyenge sav titrálása erős bázissal

az egyenértékpontig egyenletesen nő (4.10. ábra, 2. szakasz). Ezen szakasz által kijelölt vonalat ezért *sóvonálnak* nevezzük. Az egyenértékpontban elfogy az oldatból a gyenge sav, a mérőoldat feleslegével nagy mozgékonyaságú hidroxidion (és vele báziskation) kerül az oldatba. A titrálási görbe egyenértékpont utáni szakasza, a lúgegyenes tehát meredekebb lesz, mint a sóvonál (4.10. ábra, 3. szakasz). A sóvonál és a lúgvonal az egyenértékpontban most sem mutat éles töréspontot. Az egyenértékpontot a sóvonál és a lúgvonal metszéspontja jelöli ki.

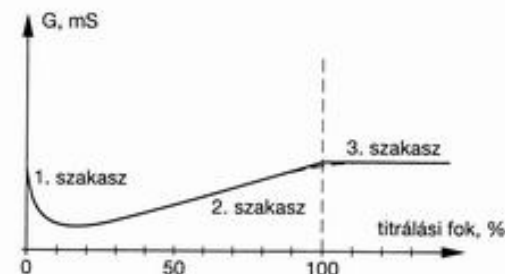
Az 1. és a 2. szakasz közötti átmenetet, vagyis a minimum helyét, a titrálási görbe pontos alakját a gyenge sav disszociációállandója (K_s) és a mindenkori koncentrációk határozzák meg. Előfordulhat, hogy a minimum annyira közel van a titrálás kezdőpontjához, hogy már a mérőoldat első részletével „átugorjuk”, és nem vesszük észre. További probléma lehet, hogy a sóvonál és a lúgvonal meredekségének nem elegendően nagy az eltérése, és a metszéspont nehezen értékelhető.

Gyenge sav titrálása gyenge bázissal

A lejátszódó folyamatot ioneqyenlettel írjuk fel, figyelembe véve, hogy a gyenge sav és a gyenge bázis rosszul, a keletkező só pedig jól disszociál.



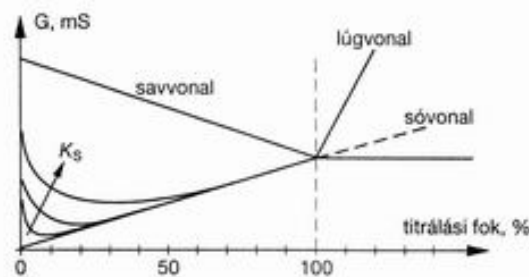
A folyamat alakulása azonos az előző pontban leírtakkal, a titrálási görbe alakja az egyenértékpontig tehát nem változik. Az egyenértékpont után a mérőoldat felesle-



4.11. ábra. Gyenge sav titrálása gyenge bázissal

ge nem növeli az ionkoncentrációt (hiszen rosszul disszociál), tehát az oldat vezetése nem változik (4.11. ábra).

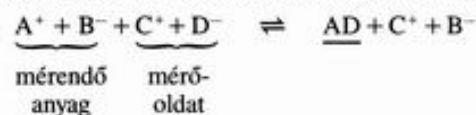
Szokás a háromféle diagramot egy koordináta-rendszeren belül ábrázolni. Az egyesített diagramból (4.12. ábra) az is látható, hogy minél nagyobb a savdisszociációállandója, a minimumpont annál távolabb kerül a titrálás kezdőpontjától.



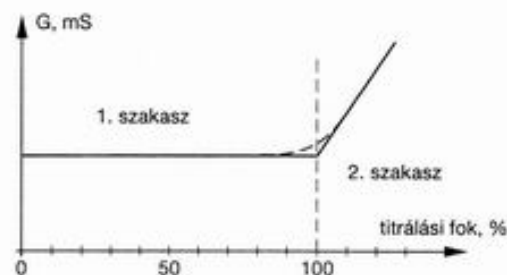
4.12. ábra. Egyesített diagram

4.3.2. A csapadékos titrálás

A lejátszódó folyamatot ionegyenlettel írjuk fel, figyelembe véve, hogy a titrálandó só és a mérőoldat jól disszociál, a keletkező só pedig nem oldódik (csapadék):



A titrálási görbe a sav-bázis titrálási görbék és a 4.13. ábra alapján könnyen érthető. A titrálás 1. szakaszában a vezetés nem vagy csak alig változik, hiszen nem történt más, csak az ionok cserélődtek ki, és mint láttuk, az egyes ionok vezetése között nincs nagy eltérés. Az egyenértékpontban viszont a mérőoldat feleslege növeli az ionkoncentrációt, így a vezetés növekszik. Az egyenértékpont közelében a töréspont a csapadék oldódása miatt most sem éles.



4.13. ábra. Csapadékos titrálás

A vezetési titrálások nagy előnye, hogy az egyenértékpont megállapításához elegendő az egyenértékpont környékén néhány pont mérése, a túltitrálás szinte követelmény.

A hagyományos titrálásokkal szemben további előny, hogy zavaros, színes oldatok esetén is alkalmazható, amikor a színátcsapáson alapuló végpontjelzések nem.

4.3.3. A vezetés mérése

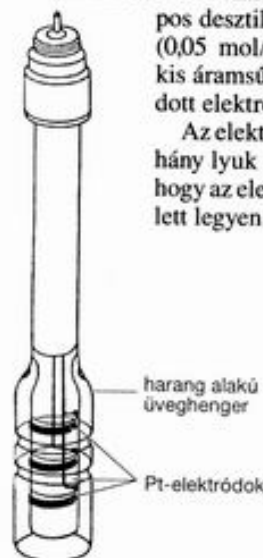
Elektrolitok vezetése mérhető egyenárammal és váltakozó árammal. Egyenáram használata esetén számolni kell az elektródok polarizációjával. Az egyenárammal való mérést az analitikában ezért nem használjuk. Kellően nagy (1–2 kHz) frekvenciájú váltakozó áram alkalmazásakor a polarizáció elkerülhető.

Az elektród anyagának indifferensnek kell lennie. Legmegfelelőbb a platina-elektrod, amelyet a felület növelésére platinakorommal vonnak be. Ez az aktív felület – különösen a csapadékos titrálásoknál – az adszorpció miatt az elektród korai elhasználódásához vezethet.

Az árnyékolt harangelektrod felépítése és kezelése

A leggyakrabban alkalmazott elektród az ún. harangelektrod, amelynek felépítése a 4.14. ábrán látható. Az árnyékolt harangelektrod tartalmazza a platinagyűrűket, amelyekhez árnyékolt koaxiális kábel csatlakozik. Az elektród jól definiált és állandó felületű. Az árnyékolás a zavaró elektromos terek kiküszöbölésére szolgál. A platina-korommal bevont elektródot az adszorbeált anyagoktól minden használat után alapos desztillált vizes öblítéssel kell megtisztítani. Szükség esetén híg (0,05 mol/dm³ koncentrációjú) kénsavoldatba katódként kapcsolva kis áramsűrűségű elektrolízissal az elektród felülete az adszorbeált elektrolittól is megtisztítható.

Az elektródot harang alakú üvegbura védi. A bura felső részénél néhány lyuk van, ami az elektrolit szabad áramlását biztosítja. Fontos, hogy az elektrolit szintje mindig 2–3 cm-rel a harang felső nyílásai felett legyen. Az intenzív keverést mágneses keverővel biztosítjuk.



Kérdések és feladatok

1. A gyenge sav titrálása erős bázissal gyakran nehezen kiértékelhető, mert a sóvonal és a lúgvonal meredeksége egymáshoz közeli. Hogyan lehet ezen segíteni?
2. Az erős sav-erős bázis konduktometriás titrálási görbéjén miért meredekebb (abszolút értékben) a lúgvonal, mint a savvonal?
3. Miért nem kapunk éles töréspontot az egyenértékpontban csapadékos titrálás esetén?
4. Miért kell bevonní platinakorommal a platinaelektrod felületét?

4.14. ábra. Árnyékolt harangelektrod

4.4. A polarográfia

4.4.1. A polarográfia elmélete

A polarográfia fogalma, elektródok

A **voltammetriában** az oldat elektrolízisekor az elektrokémiai folyamatok következtében létrejövő áram erősségét mérik az elektródokra kapcsolt feszültség függvényében. A méréshez szükség van egy indikátor- (mérő-) elektródra, ami jól **polarizálható** és egy nem polarizálható referencia- (összehasonlító) elektródra. Az elektród polarizálhatósága azt jelenti, hogy jól követi a rákapcsolt feszültség változását.

A polarizáció elektrokémiai jelenség, amelynek következtében az elektródpotenciál az egyensúlyi értékhez képest megváltozik. Van **konzentrációs polarizáció**, amikor az elektródfolyamat következtében az elektród közvetlen környezetében az ionkoncentráció megváltozik, és ez az elektródpotenciált is megváltoztatja. Ez keveréssel csökkenthető. A **kémiai** vagy **leválási polarizáció** esetén az elektródokon levált anyagok elektródként viselkedve galvánelemet hoznak létre, ami az elektródokra kapcsolt feszültség ellen hat. Az **átlépési** vagy **aktiválási polarizáció** azt jelenti, hogy valamilyen folyamat lassú, nagy aktiválási energiát igényel. Ennek következménye a túlfeszültség. A polarizáció általában káros jelenség: a galvánelem elektromotoros erejét csökkenti, az elektrolízishez szükséges feszültséget növeli. A polarográfiában a koncentrációs és az aktiválási polarizációt kihasználjuk, a kémiai polarizációt igyekszünk kiküszöbölni.

Összehasonlító elektród lehet másodfajú elektród (pl. Ag/AgCl elektród) vagy nagy felületű higany. Mérőelektródként állandó felületű elektród (platina, arany, grafit) vagy csepegő higanyelektród használható.

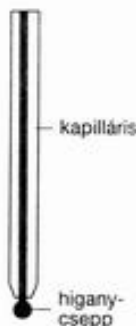
A polarográfia a voltammetriának az az ága, amelyben csepegő higanyelektródot használunk mérőelektródként.

Az összehasonlító és a csepegő higanyelektród felületaránya legalább 1000:1 legyen, hogy az összehasonlító elektród valóban ne polarizálódjék. Az összehasonlító elektród felülete állandó. A csepegő elektród felülete időben periodikusan változó, lassan nő, majd pillanatszerűen csökken.

A csepegő higanyelektród előnyei

A polarográfiában alkalmazott csepegő higanykatód (4.15. ábra) előnye, hogy ezen az erősen negatív leválási potenciálú fémek (pl. alkálifémek) is mérhetők a hidrogén esetében fellépő leválási túlfeszültség miatt. A csepegő higanykatódnak további előnyei is vannak:

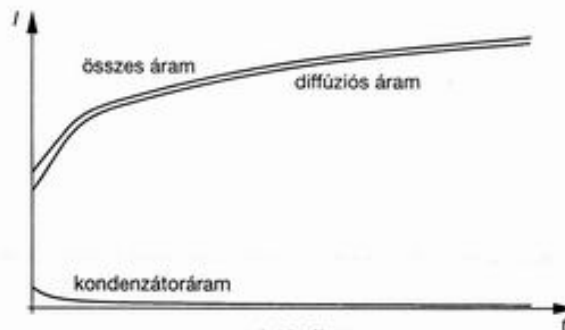
- igen kicsi a felülete, így ténylegesen diffúziós áramot mérünk;
- a felülete állandóan megújul, ezért mindig tiszta;
- jól polarizálható, azaz követi a rákapcsolt feszültség változását.



4.15. ábra. A csepegő higanyelektród

A határáram és a féllepcső-potenciál

Egy csepp időtartama alatt a felülettel arányosan, egyre lassabban nő a két elektród által alkotott kondenzátor kapacitása, és ezzel csökken az annak töltését végző kondenzátoráram (kapacitív áram) is. Az elektrolízis áramerőssége a növekvő felülettel növekszik. A kettő összege is növekszik egy csepp élettartamán belül (4.16. ábra).



4.16. ábra.
Az áramerősség változása az idő függvényében
egy csepp élettartama alatt

Az áramerősséget több folyamat határozza meg:

- az ionok diffúziója;
- az elektromos mező (télerősség) hatására létrejövő ionáramlás;
- az áramlások vagy keverés által szállított ionok.

Azt szeretnénk, ha az első folyamat lenne a meghatározó, ezért a másik kettőt igyekszünk csökkenteni. A diffúzió következtében létrejövő áramerősség is több tényezőtől függ.

- az ion töltésszámától;
- az ion diffúzióállandójától, ami hőmérsékletfüggő;
- az ion koncentrációjától;
- az elektród felületétől.

Az áramerősség arányos az oldat belsejében és az elektród felületén mérhető ionkoncentráció különbségével. A felületen az ionkoncentráció a feszültség növekedésével csökken. Ha eléri a nullát, az áramerősség nem nő tovább, a meghatározó folyamat az ionokat szállító diffúzió lesz. Ezt az áramot nevezzük **határáramnak** vagy **diffúziós áramnak**.

A határáram arányos az ionnak az oldat belsejében fennálló koncentrációjával, így alkalmas annak mérésére.

Az egyszerűsített Ilkovič-egyenlet:

$$I_d = \kappa \cdot c,$$

ahol κ az arányossági tényező; c az ion koncentrációja (az oldat belsejében). A κ arányossági tényező foglalja magában a diffúziós áram már említett függését a töltésszámtól és a diffúzióállandótól, továbbá a higany kifolyási sebességétől és a csepegési időtől.

Ahhoz, hogy a mért áram valóban a diffúziós áram legyen, biztosítani kell, hogy a vizsgálandó anyag az elektromos áram vezetésében érdemben ne vegyen részt. Ezt a célt szolgálja a *vezetős* hozzáadása. A vezetős olyan iont tartalmaz, ami a vizsgálni kívánt tartományban nem válik le. A mért ionhoz képest 10^2 – 10^4 -szer nagyobb koncentrációban van jelen.

Az egyenáramú polarográfia 10^{-3} – 10^{-5} mol/dm³ koncentrációtartományban használható. A polarográfia továbbfejlesztett változatai (lásd később) két-három nagyságrenddel kisebb koncentrációk mérésére is alkalmasak.

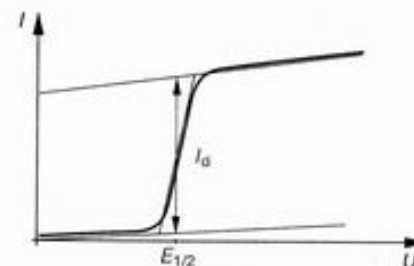
A határáram feléhez tartozó feszültség a féllépcső-potenciál; az adott körülmények között jellemző a vizsgált ionra, így annak minőségi meghatározására használható.

Egymáshoz közel eső féllépcső-potenciálú ionok esetén a minőségi meghatározás bizonytalan. Ha ilyen ionok egymás mellett vannak jelen az oldatban, azok lépcsői nem különülnek el. Az egymástól legalább 100 mV-tal különböző féllépcső-potenciálú ionok már szétválnak, ez a módszer felbontóképessége. A polarográfia továbbfejlesztett változatai ebben a tekintetben is jobbak.

4.4.2. A polarográfás görbék lefutása és értelmezése

A polarográfás görbe az áramerősség változását mutatja az idő függvényében. Mivel a feszültséget egyenletesen növeljük, megfelelő beosztással a görbe a feszültség függvényeként mutatja az áramerősséget. Egy felvétel ideje általában néhány perc, gyors (pl. rapid) eljárásoknál néhány másodperc. A görbén annyi „lépcső” található, ahányféle iont sikerült a méréssel elkülöníteni. Egy-egy „lépcső” több szakaszra bontható:

- A görbe enyhén emelkedő, közel egyenes résszel kezdődik, az ionok leválása előtti szakasz emelkedése a maradékáramból adódik. Ez nagyrészt az ionok mozgására (a higany és az oldat határfelületén kialakuló elektromos kettősréteg létrehozására) fordítódik. Az erre fordított energia az elektrolízis vesztesége, és a súrlódás révén hővé alakul.
- Ezután egy emelkedő rész következik, amelynek meredeksége először növekszik, majd csökken. Ez a szakasz felel meg az ion leválásának. Az inflexiós pontban mért feszültség jellemző a vizsgált ionra az adott körülmények között: ez az ún. féllépcső-potenciál ($E_{1/2}$).



4.17. ábra.
Polarográfás görbe grafikus kiértékelése

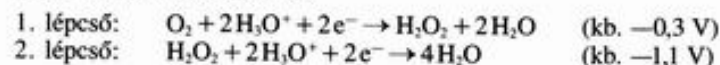
- A harmadik szakasz ismét enyhén emelkedő, akár az első, de meredeksége kissé nagyobb. Itt már az ion elektrolízise teljes (vagyis a diffúziós) áramerősséggel folyik, és ehhez adódik hozzá a maradékáram.

Több lépcső esetén ezek a szakaszok ismétlődnek. A második, harmadik ionnál a lépcső „teteje” már két, illetve három ion diffúziós áramának (I_d) összegeként adódik. A görbék többféle módon is kiértékelhetők. A grafikus kiértékelés egyik módját mutatja a 4.17. ábra.

4.4.3. Zavaró tényezők a polarográfiában

A diffúziós áram értékelését zavaró tényezők a következők:

- adszorpció (adszorpciós áram);
- maradékáram;
- oxigén jelenléte. Az oxigén két lépésben redukálódik, és ennek megfelelően két polarográfás lépcsőt ad.



Ez alkalmas az oldott oxigéntartalom meghatározására is. Ha nem ez a célunk, akkor az oxigént el kell távolítani, mert a többi anyag mérését zavarja. Az egyik lehetőség inert gáz átvezetése az oldaton, a másik – semleges vagy lúgos közegben – nátrium-szulfit-oldat hozzáadása;

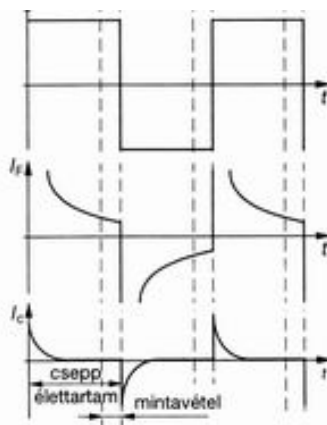
- összefolyó polarográfás lépcsők;
- polarográfás maximumok.

4.4.4. Továbbfejlesztett polarográfás módszerek

A polarográfás módszerek növekvő elterjedésével változott azok műszerezettsége és módszertana. A továbbfejlesztett módszerek közül ismertebbek a Tást-polarográfia, a rapid polarográfia, a váltakozó áramú polarográfia. Közülük ez utóbbi speciális változata, a négyszöghullámú polarográfia a legjelentősebb.

A négyszöghullámú polarográfia

Váltakozó áramú polarográfias módszer, az egyenletesen emelkedő egyenfeszültségre kis amplitúdójú (5–50 mV), állandó frekvenciájú (200 Hz) négyszög alakú váltakozó feszültséget szuperponálunk, a létrejövő áramból csak a váltakozó áramú komponenst mérjük. A kondenzátoráram zavaró hatásának csökkentése miatt csak a csepp élettartamának végén mérjük az áramerősséget. Ha az áramkör ellenállásait megfelelően választjuk meg, a kondenzátoráram váltakozó áramú része gyorsan csökken. Így az a méréskor már elhanyagolható, a Faraday-áram viszont még jelentős (4.18. ábra). A módszerrel 10^{-7} – 10^{-8} mol/dm³ érzékenység és 40 mV felbontóképesség érhető el.

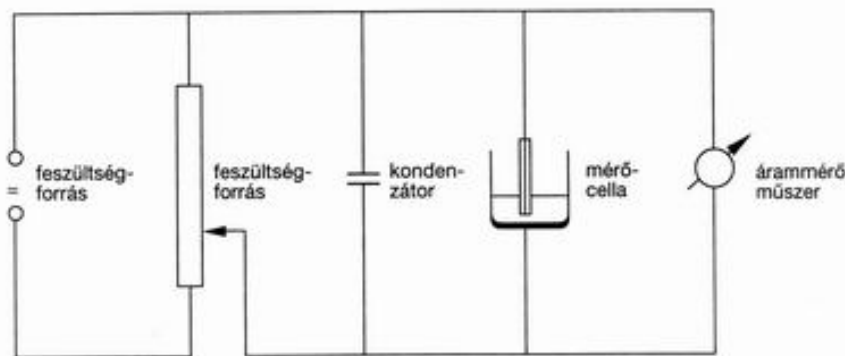


4.18. ábra.
A négyszögfeszültség (U), a Faraday-áram (I_F) és a kondenzátoráram (I_C) váltakozó áramú része az idő függvényében

4.4.5. A polarográfok felépítése

A polarográf folyamatosan és egyenletesen növekvő feszültséget ad a mérőcellára, és a cellán átfolyó áramerősséget egyenletes sebességgel mozgó papíron regisztrálja. A legegyszerűbb összeállításához kell egy egyenáramú feszültségforrás (tápegység), egy feszültségosztó, illetve -szabályozó, a mérőcella és a regisztráló (4.19. ábra). Az áramerősség csepegés miatti ingadozásának csökkentésére egy kondenzátort használnak, ennek kapacitásával változtatható a csillapítás.

A mérőcella egy kicsi (25–50 cm³-es) főzőpohár. A csepegő higanyelektrod egy változtatható magasságra helyezhető higanyos edényből, egy vékony kapillárisból



4.19. ábra. A polarográf elvi felépítése és a mérőcella kialakítása

és a kettőt összekötő hajlékony csőből áll. A higany csepegési sebességét a higanyos edény magasságának változtatásával lehet beállítani.

Kérdések és feladatok

1. Mivel foglalkozik a voltammetria?
2. A voltammetria mely ágát nevezzük polarográfiának?
3. Mi a határáram, mitől függ és mire használható?
4. Mi a féllepcső-potenciál?
5. Mit értünk a polarográf felbontóképességén?
6. Milyen célt szolgál a vezetősó hozzáadása?
7. Hogyan használható a polarográfia mennyiségi meghatározásra?
8. Az alapoldat, vagyis a zselatinoldat és a nátrium-szulfid-oldat összesen 11,5 cm³, az ismeretlen 5 cm³, a hozzáadott (standard-) oldat 5 cm³ térfogatú. A standardoldat 0,001 mol/dm³ koncentrációjú. Az ismeretlen vizsgálatkor 27 mm, az addíció után 34 mm lépcsőmagasságot mértünk. Mennyi a vizsgált ion koncentrációja?