

Fémionok meghatározása inverz voltammetriával - polarográfias gyakorlat

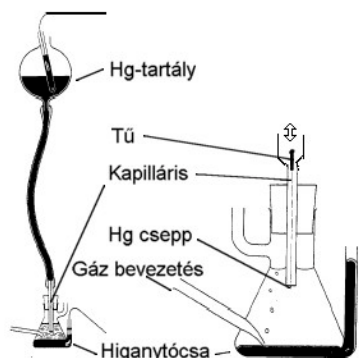
(Irodalom: Burger: Az analitikai kémia alapjai, 5. kiad., 303-347 o.)

Az elektrokémia, az elektroanalitikai kémia fontos kísérleti módszerei közé tartoznak a voltammetriás módszerek. Ezek alkalmazásakor mérőcellában helyet foglaló alkalmas munkaelektrod (jele rendszerint W) potenciálját megfelelő idő program szerint szabályozzuk. Az elektrod felületén lejátszódó folyamatokat a mérőcellán átfolyó áram tükrözi. A mérés folyamán az áramintenzitást mérjük, illetőleg annak pillanatnyi értékéről alkalmas adatgyűjtő segítségével információt szerzünk. A mérési eredmények alapján rendszerint voltammogram készül. A voltammogram egy függvény, amely esetében az elektrod potenciál a független változó a függő változó az áramintenzitás vagy egy az áramintenzitásból számított mennyiség. Az elektrod potenciál program sajátos az áramintenzitás adatok gyűjtési módja, a mérőcella, az alkalmazott elektrodok sajátosságainak megfelelően rendkívül sokféle voltammetriás módszer létezik. Itt csak néhány nevét és nevének a tématerület művelői által használt kezdőbetűs rövidítését említjük: egyenáramú voltammetria = DC, négyszög hullám voltammetria = SWV, négyszög hullám polarográfia = SWP, ciklikus voltammetria = CV, impulzus polarográfia = IP, impulzus voltammetria = IV, differenciál impulzus voltammetria = DPV, differenciál impulzus polarográfia = DPP, váltóáramú polarográfia = ACP, inverz voltammetria = anodic stripping stb.

A 'polarográfia' szó rendszerint arra utal, hogy a mérés higany csepp elektrodon történik, 'polarográfának' hívjuk a készüléket.

A voltammetriás mérésekhez a munkaelektrod mellett két másik elektrodra is szükség van rendszerint. Közülük az egyik a **vonatkozási elektrod** (reference, R). Ez egy nem polarizálódó, azaz állandó potenciálú elektrod amelyhez mérjük a munkaelektrod potenciálját. Vonatkozási elektrodként leggyakrabban kalomel elektrodot vagy ezüst/ezüst-klorid elektrodot használunk. Sokszor a vonatkozási elektrodot megfelelő áramkulccsal kapcsoljuk a mérőcellához. A másik elektrod a **segédelektrod** (counter elektrod, C, auxiliary elektrod, A). Ezen játszódik le az ellentétes elektrod folyamat amely az áram vezetéséhez szükséges. A segédelektrod viszonylag nagy felületű és rendszerint nemes fémből, leggyakrabban platinából készül. Régi típusú voltammetriás mérőkészülékek (pl. Radelkis OH 107) csak két elektrodot alkalmaznak. Ilyenek használatakor az áramvezetésről is a vonatkozási elektrod gondoskodik. Polarográfiasban a mérőcella alján elhelyezkedő higanytöcse szolgál vonatkozási és segédelektrodként.

Polarográfias mérésekben **munkaelektrod**ként csepegő, illetőleg függő higanycseppet alkalmaznak. Igen előnyös tulajdonság, hogy a **higanycsepp** reprodukálhatóan megújul, illetőleg megújítható, az azon kiváló termékek a az elektrod felület potenciálját nem befolyásolják, valamint a higanycsepp lecseppenésekor az oldatrész is keveredik. Ezért a mérések reprodukálhatósága kedvező. Előnyös továbbá, hogy a higany felületen a vizes oldatokban végbemenő, hidrogén gázt eredményező redukciós folyamat túlfeszültsége nagy. Így a higany felületen a redukciós tartományban kedvezően nagy



1. ábra

potenciál ablak érhető el még vizes közegben is, vagyis igen nagy negatív tartományokban is használható (-2.5 V-ig). A higany a pozitív potenciál tartományban nem stabil. Önmaga is oxidálódik, így munkaelektrodként oxidációs folyamatok vizsgálatához csak korlátozottan használható. (Helyette elektrokémiai mérésekben **platinából**, **aranyból** készített, szerves molekulák elektrokémiai vizsgálatához **szén** alapú munkaelektrodokat célszerű használni.)

A polarográf sémája az 1. ábrán látható. A Hg-tartályból egy csövön keresztül jut el a higany a kapilláris felső végéig, ahol egy tű lezárja a kapilláris száját. Impulzus (gombnyomás) hatására a tű felemelkedik, majd visszazár, ekkor a kapilláris alsó részén egy Hg-csepp képződik. Ekkor elvégezhető az elektrokémiai mérés. A mérés befejezése után a készülék a kapillárisra mért ütessel ('Dislodge' gomb megnyomása) eltávolítja a cseppet, majd a tű felemelésével ('Dispense' gomb) egy újabbat képez.

A voltammetriás mérések esetében a mérőcellában lévő elektrodok megfelelő összetételű, elektromosan vezető fluidumba, oldatba, olvadátkba merülnek. Fontos a közeg komponenseinek helyes megválasztása. Oldószer, háttér elektrolit (vezetős), puffert, egyéb adalékok. Szükséges gyakran oxigénmentes közegben dolgozni vagy a víz nyomok mérőcellába kerülését megakadályozni.

A gyakorlatban használt potenciosztát egy korszerű készülék, amellyel lehetőség van arra, hogy egyszerre két munkaelektroddal végezzünk méréseket. Az ilyen műszert bipotenciosztátnak hívjuk. A gyakorlat során csak egy munkaelektrodot használunk. A potenciosztát W1 és W2 munkaelektrod kábeleit összekapcsoljuk és a mérőcellában lévő munkaelektrodhoz kapcsoljuk.

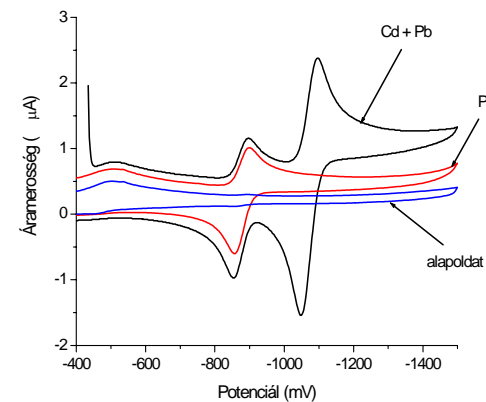
A számítógépes adatgyűjtő az adatokat korszerű adatkezelő programok számára hozzáférhető formában tárolja. Célszerű a gyakorlatra hajlékony lemezzel felszerelkezve érkezni. A mért adatokat alkalmas program segítségével dolgozzuk fel. A célra jól megfelel egy megfelelő szintű Excel változat.

Ólom és kadmium ionok meghatározása függő higanycsepp elektrodon inverz voltammetriás módszerrel

A 2. ábrán alappufferben $5 \cdot 10^{-4}$ M Pb valamint $5 \cdot 10^{-4}$ M Pb és Cd oldatban felvett voltammogramokat láthatja. (az alkalmazott módszer eltér a gyakorlaton használandótól, a gyakorlaton csak egy irányban változtatjuk a potenciált, nem hajtunk végre ciklust)

Mérési paraméterek:

- Pásztázási sebesség:
100 mV/sec
- Lépésköz:
2 mV
- Katódos dúsítás potenciálja:
-1500 mV
- Anódos mérés potenciáltartomány:
-1500 – -400 mV
- Árammérés tartománya:
20 μ A



2. ábra

A mérőprogramok (PotDin) használatát lásd a gyakorlat leírásának végén!

Anyagok:

pH 4.0 Britton-Robinson puffer

0.01 M Pb(NO₃)₂ törzsoldat0.01 M CdCl₂ törzsoldat**A gyakorlat leírása**

Inverz voltammetriás vizsgálatnál a vizsgálandó fém első lépésben dúsítjuk a Hg-cseppben. Ez úgy történik, hogy nagy negatív potenciál értékre kapcsoljuk a munkaelektrodunkat, ekkor az oldatban lévő ionok katódosan redukálódnak, a Hg-cseppben oldódnak, gyakran amalgámot képezve. Ezután az elektród felületéről „leoldjuk” a fémionokat egy potenciálprogram szerint – az elektród potenciálját pozitív irányban az időben lineárisan növelve. Ekkor mérjük a mérőcellán átfolyó áramot, amely a vizsgálatunk célja.

A 3. ábrán egy potenciál-idő ill. a hozzá tartozó áram-idő grafikont láthat inverz voltammetriás technikához (nem valós mérési eredmény!).

A megfelelően előkészített polarográfot a gyakorlatvezető felügyelete mellett kapcsolja be!

Töltsön 10 ml puffert a polarográf mérőcellájába, majd töltsön hozzá kevés fém Hg-t. Ez utóbbi szolgál vonatkozási elektródként a mérés során. A cella visszahelyezésénél vigyázzon, ne engedje a cellatartót hirtelen felcsapódni, mivel az kárt tehet a cellában.

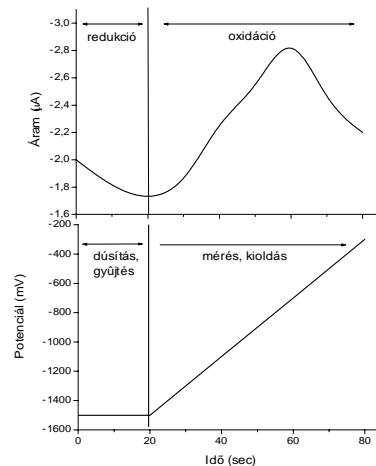
2 percen át buborékoltasson keresztül N₂ vagy argon gázt az oldaton, így csökkentve az oldott oxigén koncentrációját a puffertben. Ezután emelje ki a csövet, úgy, hogy a nitrogén gáz a cella feletti térrészbe folyamatosan beáramoljon, de az oldatot ne keverje meg.

Vegye fel a pufferoldat voltammogramját! Határozza meg az oxigén redukációs potenciálját!

1. Dúsítási idő vizsgálata

- Mérjen ki a Pb törzsoldatból 10⁻⁴ M Pb oldatot a pufferba.
- Végezze el a dúsítási lépést 30 sec-en keresztül!
- Vegyen fel voltammogramot a fenti paraméterekkel! Határozza meg a Pb oxidációs csúcsának maximum helyét és e helyen mérhető legnagyobb áramértéket!
- A mérés végén öntse ki a puffert és a higanyt a cellából a használt Hg gyűjtésére szolgáló edénybe.

A fenti paraméterekkel végezze el a dúsítási lépést 60, 90, 120, 150, 180 sec-en keresztül is, majd vegyen fel voltammogramot és határozza meg a legnagyobb áramértékeket. A kapott értékeket foglalja össze táblázatban, majd ábrázolja a legnagyobb áramértékeket a dúsítási idő függvényében. Határozza meg az optimális dúsítási időt, amelynél hosszabb időknél már nem növekszik jelentősen az áramérték. Beadandók továbbá a különböző dúsítási időknél készült voltammogramok egy ábrán ábrázolva.

**3. ábra****2. Kalibrálás Pb és Cd oldatokkal**

10⁻⁴, 3*10⁻⁴, 8*10⁻⁴, 10⁻³ M Pb-ot és Cd-ot egyszerre tartalmazó oldatokban végezze el a dúsítási lépést az előzőekben meghatározott optimális dúsítási idővel, majd vegye fel a voltammogramokat.

Készítsen táblázatot a Pb és Cd esetén kapott legnagyobb áramértékekből. Az értékeket ábrázolja grafikusán is: kalibrációs görbén ábrázolja az áramot a Pb és Cd koncentráció függvényében.

Ábrázolja egy grafikonon a különböző fémion koncentrációknál felvett voltammogramokat!

3. Csapvíz Pb és Cd tartalmának meghatározása**A PotDin mérőprogram használata**

A PotDin program előre meghatározott módon változó munkaelektrod potenciál mellett méri a rajta átfolyó áramot.

A PotDin parancs (+Enter) begépelése után a képernyőn megjelenő menüből az E: Edit Parameters-t kiválasztva a képernyőn megjelennek az adott programhoz tartozó mérési paraméterfájlok nevei. Ezek közül válasszuk ki a POTD19.PAR-t ('9' megnyomva), majd ellenőrizzük a beállított értékek megegyeznek-e a mérés paramétereivel. Amennyiben nem, állítsa be azokat: (csak a számmal kezdődő sorok számítanak!):

5. sor:	5					- 20 μA méréshatár
8. sor:	-1500	-1500	<dúsítás ideje>	2		- dúsítási lépés
9. sor:	-1500	-400	100	1		- mérési lépés
11. sor:	2	2	500			- mérés felbontása

A kész paraméterfájlt mentse el (Alt+F, Mentés), majd lépjen ki (Alt+F, Kilépés).

A menüből most az M: Meas választva indíthatja a mérést. (a készülék tesztelési eredményei után 2x Enter-t útve)

A mérés közben a képernyőn a program folyamatosan kijelzi a mért értékeket. A mérési eredmények elmentéséhez adja meg a fájl nevét. Ezen a néven keresse a gyakorlat végén az adatokat, melyet otthoni feldolgozásra a gyakorlat végén másoljon át a saját floppy lemezére.

A mérési adatsorból a dúsítás során nyert adatokat nem kell feldolgoznia!

Amennyiben mérés közben a StatOver LED jelzésekor valamilyen probléma lépett fel, az többnyire az elektródok csatlakozása szokott lenni. Ellenőrizze a kábeleket!