

F⁻ ion mérése ionszelektív elektróddal, direkt potenciometriás módszerrel

Ioncsere egyensúly alapján mérő elektródokat nevezzük ionszelektív elektródoknak.

Az ionszelektív elektródok olyan potenciometriás indikátorelektrodok, amelyek (egy vagy több ionfajtára a többi, un. zavaró ion jelenlétében is szelektív potenciálválaszt adnak.

Gyakran alkalmazott fajtái:

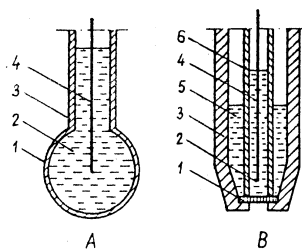
- A./ az üvegelektrodok,
- B./ a szerves ionofort tartalmazó membránelektrodok
- C./ a csapadékalapú ionszelektív elektródok. (szilárd ionszelektív membránelektrod)

A laboratóriumi gyakorlatban a csapadékalapú, szelektív elektródok közül a F⁻, Cl⁻, S²⁻, Cu²⁺ - potenciometriás csapadékalapú ionszelektív (v. indikátor) elektródok a legelterjedtebbek.

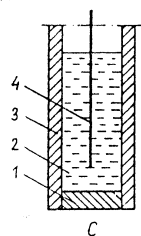
A szerves ionofort tartalmazó elektródok közül a valinomycin antibiotikum aktív anyagra épülő K⁺ elektród kerül leggyakrabban alkalmazásra.

A gyakorlat során használt F⁻ szelektív elektród mérőmembránja európiummal szennyezett lantál fluorid csapadékból készült.

Felépítésük:

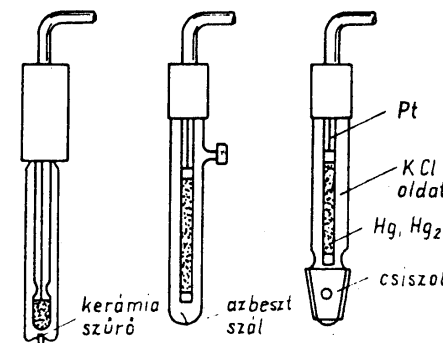


1. Aktív mérő membrán lemez
2. belső elektrolit
3. elektródtest
4. elvezető elektród
5. folyékony ioncserező
6. üveg- vagy műanyagcső



1. ábra Az ionszelektív elektródok felépítése

A potenciometriás mérésekhez alkalmazott cella tartalmaz az ionszelektív elektródon kívül vonatkoztatási elektródot (kalomelektrodot ld. 2. ábra, ezüst/ezüst-klorid elektródot). A vonatkoztatási elektródok potenciálja mérendő ion, aktivitásától ill. koncentrációjától független és állandó.



2. ábra Kalomelektrodok

Az ionszelektív elektródos mérőcella mért potenciáljele a Nikolsky egyenlettel írható le.

$$E = E'_0 + \frac{2,303RT}{n_i F} \lg(a_i + \sum K_{ij} a_j^{n_j/n_i})$$

Ahol:

E az ionszelektív elektród elektród potenciálja

E'_0 standard elektródpotenciál

Az un. *Nerst félé faktor* (értéke 25 C-on)

$$\frac{2,303RT}{n} = 56,16 \text{ mV}$$

a_i a mérendő ion ill. sajátion aktivitása az oldatban

a_j a zavaró ion aktivitása az oldatban

K_{ij} az ionszelektív elektród szelektivitási tényezője

n_i és n_j az i-dik és j-dik ion töltése

A **fluorid szelektív elektród** aktív komponense LaF_3 . A meghatározást zavaró ion a OH^- . Az elektród Nerst egyenlet szerinti működése általában, a $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ ($0,04 \text{ mg/dm}^3$) koncentrációig várható. A fluorid kimutatási határa 10^{-7} M . A vizsgálatot állandó ionerősségen és állandó pH-n végezzük, amelyeket TISAB (Total Ionic Strength Adjusting Buffer) puffer alkalmazásával érjük el.

- A TISAB szerepe:
- állandó ionerősséget biztosít,
 - detektálást lehetővé tevő pH-t állít be
 - kiküszöböli a zavaró hatásokat (komplexet képez).

A méréseket $\text{pH}=5.5$ végezzük, mivel ezen az értéken a fluor ionos formában fordul elő és az OH^- koncentráció kicsiny.

TISAB puffer készítéséhez, ecetsavat (jégecet), nátrium kloridot, CDTA-t (ciklohexylamino-dinitril-tetraacetic acid) oldjuk fel 2x-ioncserélt vízben és előírat szerinti térfogatú oldatot készítünk keverékükből. Az oldat pH értékét, ($\text{pH}=5.5 \pm 0,3$) 5M NaOH oldat hozzáadásával állítjuk be. (A puffer készen rendelkezésre áll a gyakorlathoz.)

A **laboratóriumi gyakorlat célja**, környezeti minták vizes oldatainak fluorid ion tartalmának meghatározása kiterjedten alkalmazott direkt potenciometriás módszerrel, ionszelektív membrán elektróddal.

Feladatok:

- 1./ Talaj,
- 2./ Forrásvíz,
- 3./ Ivóvíz fluorid tartalmának meghatározása
(A mintát kérje a laborvezetőtől.)

Meghatározási módszerek:

Az oldatokhoz alkalmazott eszközökön (lombik, főzőpohár) használjon egyértelmű jelölést (címkén, üvegen író filctollal)

- 1/ Kalibrációs görbe felvétele és a puffereelt minta megmérése
- 2/ Gran linearizációval. (A puffereelt mintához standard többszörös hozzáadása)
- 3./ SASD módszerrel (Standard addition slope by dilution)

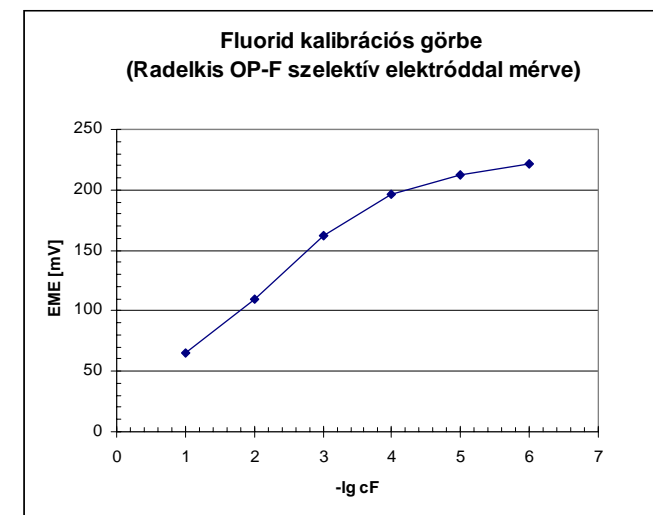
A meghatározás menete:

1/ Kalibrációs görbe felvétele és a puffereelt minta megmérése

- Készítsen a rendelkezésre álló **Fluorid törzsoldatból**:
25 mL-es normál lombikokban oldatsort: 10^{-2} M , 10^{-3} M , 10^{-4} M , 10^{-5} M , 10^{-6} M ,
- Pipettázzon 5mL $\text{pH}=5.5$ TISAB puffert 50 mL-es főzőpoharakba és 5-5 mL-t az elkészített kalibrációs oldatokból.
- Az 5 mL TISAB pufferhez adjon 5 mL-t a **MINTA** oldatból. **Ebből az oldatból készítsen 6 párhuzamost.** Szintén 50mL-es főzőpoharakat használjon. (Ellenőrizze mintái számát. Összesen 12 vizsgálandó oldata van.)
- Készítsen táblázatot
- Mérje meg az oldatok potenciálját és a mért értékeket rögzítse a táblázatban.

#	$-\lg F^-$ konc. (M)	EME (mV)	Megjegyzés
1	1	64	
2	2	110	
	3	162	
	Minta	135	

- A kapott $-\lg c$, EME értékpárokat ábrázolja, határozza meg a kalibrációs görbét.



- Az egyenes szakaszra illesszen egyenest (trendvonal) egyenes egyenletét, adja meg az R^2 értékét is.
- A kalibrációs görbe felhasználásával állapítsa meg a minta fluoridtartalmát.

2/ Fluoridtartalom meghatározása Gran linearizációval.

- Az elkészített mintaoldatok közül hármat ehhez a vizsgálathoz használunk fel.

A linearizáció

$$E = E_0 + S \lg a$$

$$\frac{E_i - E_{Mint.a}}{S} = \lg a$$

$$10^{\frac{E_i - E_{Mint.a}}{S}} = a$$

$$a = kV_i$$

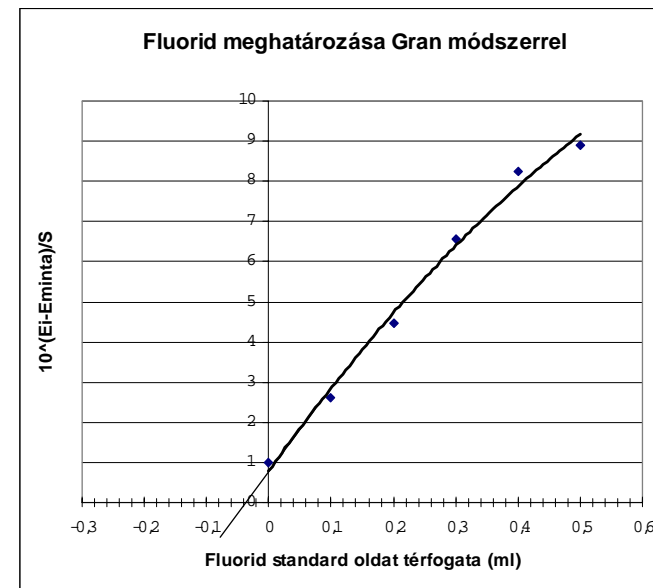
A mintaoldathoz a 10⁻¹MF- oldatból kis térfogatok hozzáadásával növeljük a koncentrációt.

- Készítsen táblázatot

i#	Bemért térfogat (mL)	EME (mV)	+Térfogat V _i	10 [^] ((E _i -E _{minta})/S)	Megjegyzés
1	5	162	m		Minta
2	5+0,1	185	0,1		
3	5+0,2	174	0,2		
	...				

- Jegyezze fel a puffertelt minta oldat mérésekor kijelzett potenciált.(3 párhuzamos mérésre van szükség)
- Kis térfogatú standard oldat hozzáadása után ismétlje meg a mérést, jegyezze fel a mV értéket
- Ismétlje meg a standard hozzáadást és a mérést még négyszer.
- Számolja ki a hozzáadásokkal megnövekedett anyagmennyiségeket
- A kiértékeléshez használja a javasolt táblázatot

- Ábrázolja az összetartozó értékpárokat



- Értékelje ki a mérést. (a kimetszett térfogat értékből és a 10⁻¹ M fluorid törzsoldatból adódik az a fluorid ion mennyiség, amelyet az 5 mL mintaoldat tartalmazott. Ebből számítható a Minta fluorid koncentrációja.)

3./ SASD (hígítási) módszerrel (Standard addition slope by dilution)

A módszer előnye, hogy három potenciál mérésből az analízis elvégezhető. Az illető körülmények között érvényes meredekség alkalmazásával.

E1 minta TISAB-bal

E2 minta + standard, $V_m + V_s$ az össz térfogat

E3 minta + standard+1:1 TISAB-DI VÍZ, $(V_m + V_s) * 2$ az össz térfogat

$$\Delta E = |E_3 - E_2|$$

$$E_2 = E_0 + S \lg \left(\frac{C_m * V_m + C_s V_s}{V_m + V_s} \right)$$

$$E_3 = E_0 + S \lg \left(\frac{C_m * V_m + C_s V_s}{(V_m + V_s) * 2} \right)$$

$$S = \frac{E_2 - E_3}{\lg 2}$$

$$E_1 = E_0 + S \lg \frac{C_m * V_m}{V_m}$$

$$\Delta E = |E_2 - E_1|$$

$$|E_2 - E_1| = S \lg \frac{\frac{(C_m * V_m + C_s V_s)}{(V_m + V_s)}}{\frac{C_m * V_m}{V_m}}$$

$$10^{\frac{\Delta E}{S}} = \frac{\frac{(C_m * V_m + C_s V_s)}{(V_m + V_s)}}{\frac{C_m * V_m}{V_m}}$$

Tehát S kiszámítható, nincs szükség a kalibrációs görbére. (Azért vesse össze a kalibrációs görbe meredekségével.)

- Készítsen táblázatot

#	Bemért térfogat (mL)	EME (mV)	Megjegyzés
1	5	262	Minta
2	0,2	210	
	+5,1		

- A méréseket három párhuzamos mintán végezze el.
- Jegyezze fel a 10 mL pufferelt minta oldat (5mL TISAB+5mL minta) mérésekor kijelzett potenciált (E_{minta}).
- Adjon az oldathoz nagyobb koncentrációjú (1:1) fluorid oldatot :TISAB puffer oldatelegy térfogatot, hogy a megnövekedett térfogatú oldat fluorid koncentrációja, kb. duplázódjon. Kevertesse meg alaposan a mágneses keverővel. Jegyezze fel a potenciál értéket. (E2)
- Hígítsa meg pontosan kétszeresére az oldatot 1:1 TISAB : Víz eleggyel. Kevertesse meg az oldatot alaposan a mágneses keverővel. Jegyezze fel a potenciál értéket.(E3)
- Ábrázolja a kapott értékeket, **számítsa** ki a minta fluorid koncentrációját.

Eredmények megadása:

- **táblázatosan foglalja össze a mintára kapott fluorid koncentráció értékeket.**
- **meghatározásonként számoljon átlagértéket és adja meg a szórást.**

Mérőkészülék

RADELKIS Laboratory Digital pH Meter
OP-211/1

Elektródok

RADELKIS F- szelektív elektród
Kalomel viszonyító elektród

Mágneses keverő**Oldatok**

1/ Fluorid törzsoldat

2./ TISAB puffer pH=5.5

Szükséges eszközök:

6db 25 mL normál lombik

14db 25 mL főzőpohár

2db 5mL pipetta

1 db 1 mL pipetta