

## POTENCJOMETRYCZNE POMIARY pH I MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE.

### WŁASNOŚCI ROZTWORÓW BUFOROWYCH

Pojęcie pH zostało wprowadzone przez Sørensen w 1909 roku jako wygodny sposób opisu kwasowości roztworów. Początkowo definiowano je jako ujemny logarytm stężenia jonów wodorowych. Z czasem jednak wykazano, że właściwości elektrochemiczne układów zależą nie od stężenia, lecz od aktywności tych jonów. Dlatego obecnie pH definiuje się jako ujemny logarytm aktywności jonów  $H^+$  w roztworze.

$$pH = -\log a_{H^+}$$

Definicja ta nie jest jednak w pełni jednoznaczna, ponieważ aktywności pojedynczych jonów nie mogą być bezpośrednio mierzone i mają ścisły sens fizyczny jedynie w roztworach bardzo rozcieńczonych. Z tego względu wprowadzono praktyczną definicję pH, opartą na pomiarach elektrochemicznych i zgodną z termodynamiką.

Jeżeli skonstruujemy ogniwo złożone z elektrody wodorowej oraz elektrody odniesienia (np. kalomelowej lub chlorosrebrowej), jego siła elektromotoryczna zależy od aktywności jonów wodorowych. Przyjmując, że potencjał dyfuzyjny jest uwzględniony w potencjale elektrody odniesienia oraz korzystając z wartości stałych w temperaturze 298 K, otrzymujemy zależność pozwalającą wyznaczyć pH na podstawie pomiaru napięcia.

$$SEM = E_{odn} - \frac{2,303RT}{F} \log a_{H^+}$$

W tym ujęciu równanie elektrochemiczne stanowi definicję operacyjną pH, natomiast pierwotna definicja logarytmiczna określa jego znaczenie fizyczne.

$$pH = \frac{SEM - E_{odn}}{0,0591}$$

W praktyce elektroda wodorowa jest trudna w użyciu, dlatego pomiary pH mają charakter porównawczy. Wykorzystuje się w nich roztwory buforowe o znanym pH, które tworzą tzw. praktyczną skalę pH. Pomiar polega na porównaniu siły elektromotorycznej ogniwa dla roztworu badanego(X) i wzorcowego(S). Takie podejście jest zgodne z zaleceniami IUPAC.

$$pH(X) = pH(S) + \frac{SEM(X) - SEM(S)}{0,0591}$$

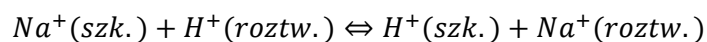
Do potencjometrycznego oznaczania pH stosuje się dwa typy elektrod: wskaźnikowe, których potencjał zależy od aktywności jonów  $H^+$ , oraz odniesienia, o stałym potencjale. Do elektrod wskaźnikowych należą m.in. elektroda wodorowa, szklana, chinhydronowa oraz elektrody tlenkowe.

Elektroda wodorowa ( $Pt|H_2|H^+$ ) składa się z platynowej elektrody pokrytej czernią platynową, zanurzonej w roztworze zawierającym jony  $H^+$  i przepłukiwanej wodorem. Czerń platynowa zwiększa powierzchnię reakcji i katalizuje przemiany wodoru. Potencjał tej elektrody odnosi się do standardowej elektrody wodorowej, której potencjał przyjęto umownie jako równy zeru. Należy tutaj przypomnieć, że Nernst definiował tak zwaną normalną elektrodę wodorową, której potencjał przyjął za równy zeru, jako elektrodę wodorową nasyconą pod ciśnieniem  $1,013 \cdot 10^5$  Pa i zanurzoną w 1 molowym roztworze  $H_2SO_4$ , dla którego przyjęto jednostkowe stężenie jonów wodorowych.

$$E_{Pt/H_2/H^+} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{(p_{H_2})^{1/2}}$$

W praktyce elektroda ta jest wrażliwa na obecność utleniaczy oraz zanieczyszczeń, które mogą zaburzać jej działanie.

Najczęściej stosowaną elektrodą wskaźnikową jest elektroda szklana. Charakteryzuje się dużą dokładnością, prostotą użycia oraz możliwością pracy w szerokim zakresie warunków chemicznych. Zbudowana jest z cienkiej membrany szklanej, oddzielającej roztwór wewnętrzny o stałym pH od roztworu badanego. Potencjał elektrody szklanej jest wynikiem równowagi membranowej pomiędzy membraną (w tym przypadku szkłem) a jonami roztworu zewnętrznego i wewnętrznego.



Warstwa hydratowanego szkła wymienia jony sodowe na jony wodorowe z roztworu badanego. Przy dużym stężeniu innych kationów (np.  $Na^+$ ,  $K^+$ ) mogą wystąpić odchylenia pomiaru, określane jako błąd sodowy. Elektrody szklane wymagają okresowej kalibracji, ponieważ ich właściwości zmieniają się w czasie.

W ogólnym przypadku potencjał membranowy elektrody można wyrazić równaniem

$$E_m = \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{a_2}{a_1} \right)^{1/z} + E_{as} + E_i$$

gdzie:  $a_1$  i  $a_2$  - aktywności przenikającego przez membranę jonu w roztworze zewnętrznym i wewnętrznym,

$z$  - wartościowość jonu,

$E_{as}$  - potencjał asymetrii,

$E_i$  - człon związany z przenikaniem przez membranę wody oraz innych jonów.

Potencjał asymetrii ( $E_{as}$ ) jest potencjałem membrany oddzielającej dwa takie same roztwory. Jest on wynikiem nieidentyczności wewnętrznej i zewnętrznej powierzchni membrany.

W roztworach alkalicznych przybiera znaczne wartości, w związku z czym potencjał elektrody szklanej przestaje być funkcją aktywności tylko jonów  $H^+$ , a w dużym stopniu zależy również od aktywności kationów pierwiastków alkalicznych (szczególnie  $Na^+$ ). W zakresie liniowej zależności potencjału od pH roztworu potencjał elektrody szklanej opisuje równanie

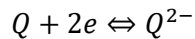
$$E_{sz} = E_{sz}^0 - SpH$$

gdzie:  $S = (RT/F) \ln 10$

Potencjał standardowy elektrody szklanej ( $E_{sz}^0$ ) zależy od potencjału asymetrii, potencjału standardowego elektrody wyprowadzającej i aktywności jonu potencjałotwórczego dla tej elektrody. Ponieważ ( $E_{sz}^0$ ) wykazuje pewną zmienność w czasie, konieczna jest co pewien okres kalibracja elektrody przy użyciu roztworów buforowych o znanym pH. Zmienność w czasie wynika ze „starzenia się” szkła i trwałego osadzania się na powierzchni membrany różnych substancji (w pomiarach klinicznych jest to białko). Elektrody szklane można regenerować poprzez kąpiele w różnych roztworach takich jak roztwór pepsyny i HCl (usuwanie warstwy białek) czy kwasu fluorowodorowego, który powoduje rozpuszczenie powierzchniowej, nieaktywnej warstwy szkła membrany.

Elektroda chinhydronowa jest elektrodą redokсовą, opartą na równowadze pomiędzy chinonem (Q) i hydrochinonem (H<sub>2</sub>Q). Jej potencjał zależy od pH roztworu, jednak tylko w określonym zakresie (głównie w środowisku kwaśnym). W roztworach silnie zasadowych przestaje być funkcją pH, co ogranicza jej zastosowanie.

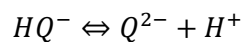
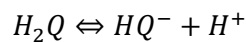
Reakcji półogniwa



towarzyszy reakcja chemiczna pomiędzy anionem hydrochinonu Q<sup>2-</sup> i rozpuszczalnikiem. Zgodnie z powyższym równaniem potencjał elektrody chinhydronowej opisuje zależność:

$$E_{ch} = E_{ch}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{[Q^{2-}]}$$

Ponieważ Q<sup>2-</sup> jest anionem bardzo słabego kwasu H<sub>2</sub>Q, w roztworze wodnym ustalają się następujące równowagi dysocjacji elektrolitycznej:



którym odpowiadają następujące stałe dysocjacji:

$$K_1 = \frac{[HQ^-][H^+]}{[H_2Q]} = 7,5 \cdot 10^{-10}$$

$$K_2 = \frac{[Q^{2-}][H^+]}{[HQ^-]} = 4,0 \cdot 10^{-12}$$

W roztworze występują więc trzy formy zredukowane: H<sub>2</sub>Q, HQ<sup>-</sup> i Q<sup>2-</sup> oraz jedna utleniona Q. Stężenie anionu Q<sup>2-</sup> można wyrazić za pomocą równań na stałe dysocjacji i równania na analityczne stężenie c<sub>red</sub> hydrochinonu

$$c_{red} = [H_2Q] + [HQ^-] + [Q^{2-}] = \frac{[H^+]^2[Q^{2-}]}{K_1K_2} + \frac{[H^+][Q^{2-}]}{K_2} + [Q^{2-}]$$

Wynika stąd, że

$$[Q^{2-}] = \frac{c_{red}K_1K_2}{[H^+]^2 + [H^+]K_1 + K_1K_2}$$

Podstawiając otrzymujemy równanie na potencjał elektrody chinhydronowej:

$$E_{ch} = E_{ch}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[Q]}{c_{red}} - \frac{RT}{2F} \ln K_1 K_2 + \frac{RT}{2F} \ln ([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2)$$

Ponieważ w chinhydronie  $[Q]=c_{red}$ , więc drugi wyraz w tym równaniu jest równy zero, natomiast pierwszy i trzeci można połączyć we wspólną stałą  $E_{ch}^0$ . Czwarty wyraz upraszcza się w zależności od zakresu pH:

1. W środowisku kwaśnym  $[H^+]^2 \gg K_1 K_2 + K_1[H^+]$ :

$$E_{ch} = E_{ch}^0 - \frac{2,303RT}{F} pH$$

2. Gdy  $K_1[H^+] \gg [H^+]^2 + K_1 K_2$ , wówczas

$$E_{ch} = E_{ch}^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_1 - \frac{2,303RT}{F} pH$$

3. W środowisku silnie alkalicznym  $K_1 K_2 \gg K_1[H^+] + [H^+]^2$ , dysocjacja jest całkowita i potencjał elektrody nie zależy od pH

$$E_{ch} = E_{ch}^0 + \frac{RT}{2F} \ln K_1 K_2$$

Pomiar pH (roztworów o pH mniejszym niż 7) przy pomocy elektrody chinhydronowej polega na zanurzeniu w badanym roztworze elektrody platynowej i dodaniu niedużej ilości chinhydronu (część musi pozostać nierozpuszczona), a następnie dokonuje się pomiaru potencjału tak przygotowanej elektrody względem elektrody odniesienia (kalomelowej lub chlorosrebrowej). Jeżeli przez  $E_{zm}$  oznaczymy mierzoną SEM, a przez  $E_{por}$  potencjał elektrody odniesienia, to

$$pH = - \frac{(E_{zm} - E_{ch}^0 + E_{por})F}{2,303RT}$$

Elektrody odniesienia (patrz ćwiczenie: Wyznaczanie entalpii swobodnej ( $\Delta G$ ), entalpii ( $\Delta H$ ) i entropii ( $\Delta S$ ) reakcji zachodzącej w ogniwie Clarka) to układy o stabilnym i dobrze znanym potencjale. Najczęściej stosowane są elektrody kalomelowe oraz chlorosrebrowe. Ich potencjał zależy od aktywności jonów chlorkowych, a wartość ta może być kontrolowana poprzez

odpowiednie stężenie elektrolitu. W praktyce wykorzystuje się elektrody nasycone lub o określonym stężeniu jonów  $\text{Cl}^-$ , co pozwala dostosować ich właściwości do warunków pomiaru.

### Roztwory buforowe

W praktycznych pomiarach pH istotną rolę odgrywają roztwory buforowe, będące mieszaniną słabego kwasu i jego soli z mocną zasadą (bufor kwaśny) lub słabej zasady i jej soli z mocnym kwasem (bufor zasadowy). Roztworami buforowymi są również mieszaniny soli kwasów wieloprotonowych (np.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) i mocne kwasy lub zasady. Roztwory buforowe wykazują zdolność wyrównywania zmian wartości pH wywołanych przez dodanie jonów hydronowych lub wodorotlenowych (jony te mogą również powstawać lub być zużywane w wyniku reakcji chemicznej lub innego procesu). Odgrywają one bardzo ważną rolę w procesach chemicznych i biologicznych, ponieważ przebieg wielu reakcji silnie zależy od pH. Roztwory buforowe stosowane są do utrzymywania na stałym poziomie żądanej wartości pH, a standardowe roztwory buforowe są niezbędne dla kalibracji elektrod wskaźnikowych na jony wodorowe.

pH roztworów buforowych składających się z mieszaniny słabych kwasów lub zasad i ich soli można obliczyć ze stałych dysocjacji kwasu lub zasady. Logarytmując równania na stałe dysocjacji i przyjmując stężenia anionów kwasu lub kationów zasady za równe stężeniu soli, otrzymamy równania Hendersona - Hasselbacha:

$$pH = pK_{c(kw)} + \log \frac{c_s}{c_{kw}}$$

oraz

$$pH = pK_w - pK_{c(zas)} + \log \frac{c_{zas}}{c_s}$$

gdzie:

$K_{c(kw)}$  - stała dysocjacji słabego kwasu,

$K_{c(zas)}$  - stała dysocjacji słabej zasady,

$K_w$  - iloczyn jonowy wody,

$c_{kw}$ ,  $c_{zas}$ ,  $c_s$  - stężenie kwasu, zasady i soli.

Z powyższych równań wynika, że pH roztworów buforowych nie zależy od stężeń całkowitych kwasu lub zasady i soli, a jedynie od ich stosunku. W rzeczywistości jednak, przy rozcieńczaniu lub zwiększaniu stężeń (przy zachowaniu stałego stosunku) pH roztworów buforowych może się zmieniać w związku ze zmianami siły jonowej, której wielkość ma wpływ na wartość współczynników aktywności  $f_i$ .

Efekt działania buforowego roztworu określa pojemność buforowa, której miarą jest ilość moli mocnej zasady lub kwasu ( $b$ ), potrzebna do zmiany pH jednego litra roztworu o jednostkę:

$$\beta = \frac{dC}{dpH}$$

lub

$$\beta = \frac{\Delta C}{\Delta pH}$$

Pojemność buforową można wyznaczyć z krzywych zależności pH od ilości dodanej do objętości 1 dm<sup>3</sup> buforu mocnej zasady lub kwasu. Przykładowo, dla buforu kwaśnego  $dC$  oznacza liczbę moli mocnej zasady, która wywołała liczbowo równy wzrost stężenia zasady będącej składnikiem buforu, kosztem obecnego w roztworze sprzężonego kwasu. Dodanie takiej samej liczby moli mocnego kwasu wywoła taki sam efekt w odwrotnym kierunku.

Całkowite stężenie zasady ( $C_A$ ) w roztworze jest równe:

$$C_A = c_{A^-} + c_{OH^-} - c_{H_3O^+}$$

Zakładamy, że sumaryczne stężenie składników buforu ( $C$ ) wynosi:

$$C = c_{kw} + c_{A^-}$$

Podstawiając do powyższego za  $c_{kw}$  wartość obliczoną ze stałej dysocjacji  $c_{kw} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{K_{c(kw)}}$

otrzymamy:

$$C = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}}{K_{c(kw)}} + c_{A^-}$$

skąd:

$$c_{A^-} = \frac{K_{C(kw)} \cdot C}{K_{C(kw)} + c_{H_3O^+}}$$

Reasumując możemy zapisać, że  $C_A$ :

$$C_A = \frac{K_{C(kw)} \cdot C}{K_{C(kw)} + c_{H_3O^+}} + \frac{K_w}{c_{H_3O^+}} - c_{H_3O^+}$$

Różniczkując powyższe równanie względem  $c_{H_3O^+}$  otrzymujemy:

$$\frac{dC_A}{dc_{H_3O^+}} = -\frac{K_{C(kw)} \cdot C}{(K_{C(kw)} + c_{H_3O^+})^2} - \frac{K_w}{c_{H_3O^+}^2} - 1$$

Ponieważ równanie na pojemność buforową  $\beta$  możemy przekształcić do postaci:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{dC_A}{dpH} = \frac{dc_{H_3O^+}}{dpH} \cdot \frac{dC_A}{dc_{H_3O^+}} = 2.303 \frac{dc_{H_3O^+}}{(-d \ln c_{H_3O^+})} \cdot \frac{dC_A}{dc_{H_3O^+}} = \\ &= 2.303 \frac{dc_{H_3O^+}}{\frac{dc_{H_3O^+}}{c_{H_3O^+}}} \cdot \frac{dC_A}{dc_{H_3O^+}} = -2.303 \cdot c_{H_3O^+} \cdot \frac{dC_A}{dc_{H_3O^+}} \end{aligned}$$

po podstawieniu:

$$\beta = 2.303 \left[ \frac{K_{C(kw)} \cdot C \cdot c_{H_3O^+}}{(K_{C(kw)} + c_{H_3O^+})^2} + \frac{K_w}{c_{H_3O^+}} + c_{H_3O^+} \right]$$

W analogiczny sposób można wyprowadzić równanie na pojemność buforową buforów zasadowych:

$$\beta = 2.303 \left[ \frac{K_{C(zas)} \cdot K_w \cdot C \cdot c_{H_3O^+}}{(K_{C(zas)} \cdot c_{H_3O^+} + K_w)^2} + \frac{K_w}{c_{H_3O^+}} + c_{H_3O^+} \right]$$

W obszarze pH ok. 3 - 11 drugi i trzeci człon w powyższych równaniach można pominąć jako mało znaczące w porównaniu z pierwszym - i wówczas widać, że pojemność buforowa jest wprost proporcjonalna do stężenia początkowego kwasu lub zasady.

Z krzywych miareczkowania kwasowo-zasadowego wynika, że roztwory mocnych kwasów (pH<3) i mocnych zasad (pH>11) charakteryzują się wysoką pojemnością buforową, która jest odwrotnie proporcjonalna do tangensa kąta nachylenia krzywej miareczkowania przed punktem

równoważnikowym. Dlatego też można je uważać za roztwory buforowe. Ich pojemność buforową wyraża równanie

$$\beta = 2.303(c_{H_3O^+} + c_{OH^-})$$

z którego wynika, że im większe jest stężenie silnego kwasu lub zasady, tym większa jest pojemność buforowa roztworu. Wartość pH takich roztworów buforowych wynika z aktywności jonów wodorowych.

### **Miareczkowanie potencjometryczne**

Miareczkowanie potencjometryczne polega na śledzeniu zmian różnicy potencjałów pomiędzy elektrodą wskaźnikową a elektrodą odniesienia podczas stopniowego dodawania do badanego roztworu roztworu mianowanego (titranta). Elektroda wskaźnikowa powinna reagować na zmiany stężenia oznaczanego składnika lub dodawanego odczynnika. Otrzymywane krzywe miareczkowania przedstawiają zależność potencjału (lub pH, w przypadku miareczkowań kwas-zasada) od objętości dodanego titranta. Ich przebieg jest charakterystyczny: początkowo zmiany potencjału są niewielkie, następnie w pobliżu punktu końcowego następuje gwałtowny skok, po którym zmiany ponownie stają się łagodne.

Wyróżnia się cztery podstawowe typy miareczkowania potencjometrycznego:

- a) Miareczkowanie alkacymetryczne - obejmuje reakcje kwas-zasada. W trakcie pomiaru rejestruje się zmiany pH, a jako elektrodę wskaźnikową stosuje się elektrodę czułą na jony wodorowe.
- b) Miareczkowanie redoks - wykorzystuje elektrody (np. platynową lub węglową), których potencjał zależy od stosunku stężeń form utlenionej i zredukowanej w układzie. W miarę przebiegu reakcji redoks stosunek ten się zmienia, co powoduje zmianę potencjału elektrody.
- c) Miareczkowanie strąceniowe - stosuje się elektrody reagujące na jony uczestniczące w reakcji wytrącania. Przykładowo, podczas oznaczania jonów srebra roztworem chlorków można użyć elektrody srebrnej lub chlorkowej, ponieważ w trakcie miareczkowania zmieniają się stężenia obu tych jonów.

- d) Miareczkowanie kompleksometryczne - opiera się na tworzeniu kompleksów. Elektrody reagują jedynie na jony wolne, dlatego dodatek czynnika kompleksującego zmniejsza ich stężenie, co prowadzi do zmiany potencjału elektrody wskaźnikowej.

W odpowiednio dobranych warunkach możliwe jest jednoczesne oznaczanie kilku jonów. Wymaga to jednak, aby ich właściwości fizykochemiczne (takie jak stałe dysocjacji, potencjały standardowe, iloczyny rozpuszczalności czy stałe trwałości kompleksów) różniły się na tyle, aby reakcje zachodziły rozdzielnie. W przeciwnym razie mogą wystąpić reakcje równoległe, które zniekształcają wyniki analizy.

Na podstawie przebiegu krzywej miareczkowania wyznacza się punkt końcowy (PK), który stanowi podstawę do obliczenia stężenia oznaczanej substancji w badanym roztworze.

#### **Metody wyznaczania punktu końcowego (PK) miareczkowania**

Istnieje kilka sposobów określania punktu końcowego miareczkowania. Najczęściej wykorzystuje się metodę graficzną oraz metody oparte na analizie pierwszej i drugiej pochodnej krzywej miareczkowania.

W metodzie graficznej wykreśla się krzywą zależności potencjału (lub pH) od objętości dodanego titranta. Następnie prowadzi się dwie równoległe styczne do fragmentów krzywej przed i po punkcie przegięcia. Pomiedzy nimi wyznacza się prostą równoległą, przechodzącą przez środek odległości między tymi stycznymi. Punkt przecięcia tej prostej z krzywą miareczkowania odpowiada punktowi końcowemu, a jego rzut na oś objętości wyznacza objętość titranta w PK.

W sytuacji, gdy zmiana potencjału w pobliżu punktu końcowego jest mało wyraźna, stosuje się dokładniejsze metody różniczkowe. W metodzie pierwszej pochodnej na osi pionowej przedstawia się przyrost potencjału (lub pH) względem objętości ( $\Delta E/\Delta V$  lub  $\Delta pH/\Delta V$ ), natomiast na osi poziomej - skorygowaną objętość titranta (uwzględniającą połowę ostatniej dodanej porcji). Maksimum uzyskanej krzywej odpowiada punktowi końcowemu miareczkowania.

Analogicznie można wykorzystać metodę drugiej pochodnej, w której analizuje się zmiany nachylenia krzywej. Punkt końcowy wyznacza się jako miejsce zmiany znaku drugiej pochodnej, czyli punkt przegięcia krzywej.