

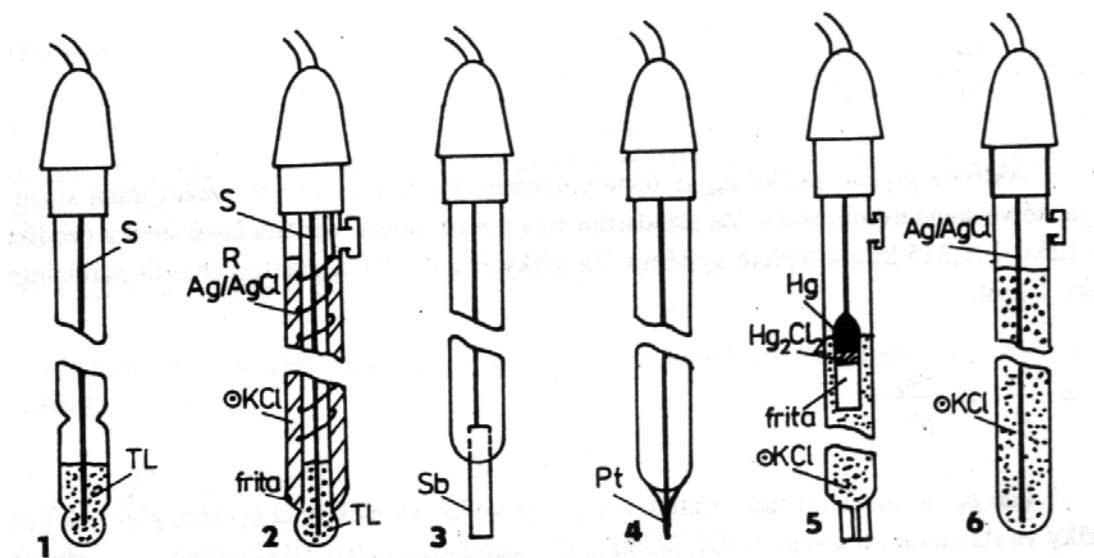
POTENCIOMETRICKÉ MĚŘENÍ pH

H. Vinšová, P. Zachař, K. Záruba

Obecné základy

Názvem potenciometrie se označují metody využívající pro stanovení aktivity (koncentrace) sledované látky měření elektromotorického napětí elektrochemických článků, které nejsou proudově zatíženy (článkem protéká prakticky nulový proud). Je-li aktivita stanovované složky určována přímo z hodnoty elektromotorického napětí článku, jedná se o přímou potenciometrii (např. měření pH). Změny napětí článku v závislosti na přidávku titračního činidla využívá potenciometrická titrace. Grafickým záznamem titrace s potenciometrickou indikací je titrační křivka, což je závislost elektromotorického napětí článku na objemu přidaného titračního činidla.

Elektrochemické články používané při potenciometrických metodách se skládají ze dvou elektrod: elektrody měrné (indikační), jejíž potenciál je závislý na koncentraci stanovované látky a elektrody referentní, jejíž potenciál je za daných podmínek konstantní. Jako referentní elektrody se používají např. elektrody chloridostříbrné, chloridortuťné (kalomelové) a merkurosulfátové; jako měrné pak většinou elektrody z kovu, jehož ionty jsou obsaženy v měřeném roztoku, nebo iontově selektivní elektrody membránové, z nichž nejznámější je elektroda skleněná.



Obr. 1. Elektrody pro měření pH

1 – skleněná elektroda, 2 – skleněná elektroda kombinovaná (spojená s referentní elektrodou), 3 – antimonová elektroda, 4 – platinová elektroda, 5 – merkurochloridová elektroda, 6 – argentchloridová elektroda, S – svodná elektroda, TL – tlumivý roztok

Elektromotorické napětí článku U (značeno také ΔE nebo EMN) je dáno rozdílem rovnovážných potenciálů elektrody měrné (indikační) a elektrody referentní:

$$U = E_m - E_{ref} \quad (1)$$

Podle povahy konkrétní elektrody je její potenciál dán buď elektrodovým potenciálem, nebo membránovým potenciálem.

Elektrodový potenciál vzniká na fázovém rozhraní elektroda-elektrolyt. Probíhá-li na elektrodě elektrochemická reakce dle obecné rovnice



Lze rovnovážný elektrodový potenciál v závislosti na aktivitách reagujících látek vyjádřit Nernstovou rovnicí:

$$E = E_{ox/red}^o - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a^c(C) \cdot a^d(D)}{a^a(A) \cdot a^b(B)} \quad (3)$$

kde E^o je standardní elektrodový potenciál (z tabulek), R - plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T - absolutní teplota, F - Faradayova konstanta ($96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), z - počet elektronů vyměněných při reakci, a - aktivity jednotlivých složek (v případě zředěných roztoků se nahrazují rovnovážnými koncentracemi) umocněné na odpovídající stechiometrické koeficienty.

Membránový potenciál vzniká na fázovém rozhraní membrána-elektrolyt, jestliže membránou může prostupovat pouze jediný ion. Důsledkem zabránění difuze odpovídajícího protiontu (např. sodného kationtu, jestliže bychom ponořili tuto elektrodu do roztoku fluoridu sodného) je vznik Donnanova potenciálu na obou stranách membrány a membránového potenciálu, který je jejich rozdílem ($\Delta\phi$) a ho lze vypočítat podle vztahu

$$\Delta\phi = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (4)$$

V roztoku uvnitř elektrody je aktivita iontu, který může difundovat membránou konstantní, a je do něj ponořena vnitřní referentní elektroda, pomocí níž je ISE spojena s měřicím přístrojem (voltmetrem). Potenciál ISE popisuje Nicolsky-Eisenmanova rovnice ve tvaru

$$E = K + \frac{RT}{z_X F} \ln \left([X] + \sum_i \left(k_i [i]^{\frac{z_X}{z_i}} \right) \right) \quad (5)$$

kde

K je konstanta, kterou je třeba pro danou elektrodu (membránu) zjistit

z_X je nábojové číslo iontu X (pro ionty H^+ je $z_X = +1$)

X je ion, který selektivně difunduje membránou

i je interferující ion

z_i je nábojové číslo interferujícího iontu

k_i je koeficient selektivity, který vyjadřuje velikost vlivu interferujícího iontu na potenciál ISE. Koeficienty selektivity udává k dané konkrétní elektrodě výrobce.

Hodnota pH je definována jako

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) \quad (6)$$

Protože v Nernstově i Nikolského rovnici se vyskytuje přirozený logaritmus, připomeňme z matematiky, že platí

$$\ln(x) = \ln 10 \cdot \log(x) = 2,303 \cdot \log(x) \quad (7)$$

Konkrétně pro H^+ ionty dostáváme spojením rovnic (6) a (7)

$$\ln a_{\text{H}^+} = 2,303 \cdot \log a_{\text{H}^+} = -2,303 \cdot \text{pH} \quad (8)$$

Měrné elektrody pro měření pH

Vodíková elektroda

Základní měrnou elektrodou pro měření pH je **elektroda vodíková**. Tato elektroda je realizována platinou potaženou platinovou černí a ponořenou do roztoku nasyceného vodíkem. Platinová čern katalyzuje disociaci molekulárního vodíku na atomární, který je v rovnováze s vodíkovými ionty dle rovnice:



Rovnovážný potenciál lze vypočítat ze vztahu:

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} \quad (10)$$

kde E^o – standardní potenciál elektrody, a_{H_2} – aktivita vodíku, a_{H^+} – aktivita H^+ a ostatní veličiny byly vysvětleny dříve.

Aktivita plynné složky a_{H_2} je dána poměrem fugacity vodíku v uvažovaném stavu k fugacitě ve standardním stavu. Za standardní stav byla zvolena fugacita čisté složky (vodíku) při tlaku 101,325 kPa a teplotě systému. Za nízkých tlaků lze fugacitu nahradit parciálními tlaky a psát:

$$a_{\text{H}_2} = \frac{f_{\text{H}_2}}{f} = \frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \quad (11)$$

kde p_{H_2} je parciální tlak vodíku, kterým je vodíková elektroda sycena, p^0 – tlak čisté složky ve standardním stavu, tj. 101,325 kPa.

Standardní potenciál vodíkové elektrody E° byl mezinárodní konvencí (Stokholm 1953) stanoven jako nulový za všech teplot. Po dosazení a úpravě dostaneme výraz pro výpočet potenciálu vodíkové elektrody:

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{H^+}}{p_{H_2} / p^\circ} \quad (12)$$

Vodíková elektroda, pro kterou platí $p_{H_2} = p^\circ$ a $a_{H^+} = 1$, je označována jako standardní vodíková elektroda a byla vzata jako základ pro vzájemné porovnávání potenciálů ostatních elektrod.

Skleněná elektroda

Skleněná elektroda (**obr. 1**) patří mezi membránové iontově selektivní elektrody. Je tvořena tenkou skleněnou membránou (nejčastěji kulovitěho tvaru), zhotovenou ze speciálního sodno-vápenatého skla. Elektroda je naplněna tlumičem o konstantním pH, do kterého je ponořena vnitřní referentní elektroda, označovaná také jako svodná elektroda. Nejčastěji se k tomuto účelu používá elektroda chloridostříbrná. Působením vody dochází k hydrolýze skleněné membrány a k vzájemné výměně sodíkových iontů ze skla za vodíkové ionty z roztoku.

Není-li elektroda citlivá na aktivitu sodíkových iontů, lze potenciál skleněné elektrody daný rovnicí (5) vyjádřit zjednodušeným vztahem:

$$E = K + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} = K - 2,303 \cdot \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} \quad (13)$$

kde K je konstanta elektrody, která je závislá na složení použitého skla, způsobu výroby, vnitřní náplni elektrody a použité svodné elektrodě, R je plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T je absolutní teplota, F je Faradayova konstanta ($96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), a je aktivita iontů H^+ (v případě zředěných roztoků se nahrazuje rovnovážnou koncentrací).

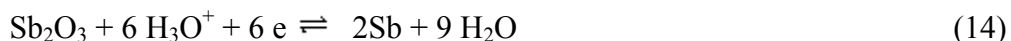
Měření aktivity iontů H^+ , resp. měření pH, skleněnou elektrodou ze sodno-vápenatých skel je v silně alkalických roztocích ($\text{pH} > 12$) zatíženo **sodnou (alkalickou) chybou**. Naměřená hodnota pH je menší než teoretická. V silně kyselých roztocích ($\text{pH} < 1$) se uplatňuje **kyselá chyba**. Naměřená hodnota pH je větší než teoretická. Tyto chyby lze eliminovat použitím elektrod zhotovených ze speciálních lithných skel. Na výslednou hodnotu potenciálu skleněné elektrody má vliv i tzv. **asymetrický potenciál**, jehož vznik nebyl dosud jednoznačně objasněn. Hodnota asymetrického potenciálu je pro každou elektrodu jiná a s časem se mění (pozvolna klesá).

Uvedené chyby se v praxi nejčastěji eliminují kalibrací měřicího zařízení, tj. použitého přístroje a indikačního článku, pomocí standardních roztoků.

Protože potenciál skleněné elektrody je výsledkem iontově výměnné reakce, není měření skleněnou elektrodou ovlivňováno přítomností oxidačně-redukčních soustav, iontů těžkých kovů, bílkovin, povrchově aktivních látek a některých organických rozpouštědel. Nevýhodou skleněné elektrody je její křehkost a vysoký odpor (řádově $M\Omega$), což vyžaduje použití měřicích přístrojů s vysokou vstupní impedancí.

Další typy elektrod pro měření pH

Pro měření aktivity iontů H^+ lze použít i **metalicko – oxidových elektrod**. Jedná se o elektrody z kovů, které se nerozpouštějí ve zředěných kyselinách ani hydroxidech a jejich oxidy případně hydroxidy jsou málo rozpustné jako v případě Sb, Bi, Te apod. Nejčastěji se používá **elektroda antimonová (obr. 1)** Tato elektroda je obvykle tvořena tyčinkou z čistého antimonu na jehož povrchu se po ponoření do měrného roztoku vytvoří film oxidu antimonitého. Reakci probíhající na elektrodě lze popsat rovnicí:



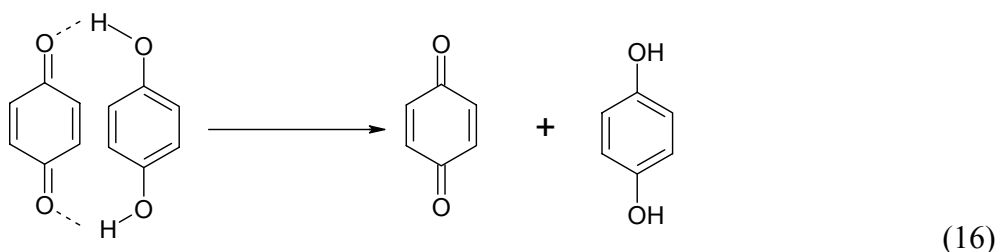
a potenciál vztahem:

$$E = E_{Sb}^o + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} = E_{Sb}^o - 2,303 \frac{RT}{F} \cdot pH \quad (15)$$

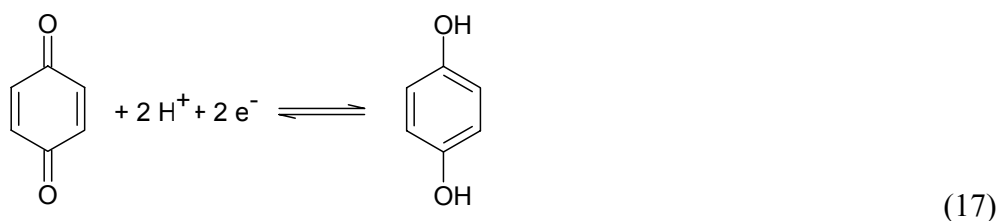
Dle tohoto vztahu by měl být potenciál antimonové elektrody lineární funkcí pH. Ve skutečnosti tomu tak v celém rozsahu není a křivka závislosti potenciálu na pH se skládá z několika lineárních částí o rozdílných směrnících. V praxi se antimonová elektroda používá v rozmezí pH 2,5 – 9 a 10 – 13, tj. v oblastech lineární závislosti potenciálu na a_{H^+} .

Hodnota potenciálu antimonové elektrody je závislá na přítomnosti kyslíku v roztoku, jakosti povrchu elektrody, míchání apod. Nedá se použít pro měření v přítomnosti silných oxidačních a redukčních činidel a látek, které tvoří s ionty antimonu komplex (kys. vinná, kys. šťavelová). K ustálení potenciálu dochází po cca 20 min. I přes tyto nedostatky lze za použití kalibračního grafu a při odečítání měřených hodnot ve stejných časových intervalech dosáhnout uspokojivých výsledků.

Další elektrodou pro měření pH, využívající redox reakce je **elektroda chinhydronová**, realizovaná platinovým plíškem nebo drátkem (**obr. 1**), ponořeným do měřeného roztoku nasyceného chinhydronem. Ten se ve vodném roztoku štěpí na chinon a hydrochinon dle schématu:



Rovnovážný stav mezi oběma složkami redox páru je závislý na aktivitě vodíkových iontů v roztoku



Potenciál elektrody je dán vztahem:

$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2}}{a_{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2} a_{\text{H}^+}^2} \quad (18)$$

Pokud je rovnovážná koncentrace hydrochinonu a chinonu stejná, (v roztocích o pH < 8), je potenciál elektrody vyjádřen vztahem:

$$E = E^o + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+} = E^o - 2,303 \frac{RT}{F} \cdot \text{pH} \quad (19)$$

Elektroda je vhodná pro měření do pH = 8,5. Při vyšším pH se už uplatňuje disociace hydrochinonu a jeho oxidace vzdušným kyslíkem, což vede k nesprávným hodnotám pH.

Chinhydronovou elektrodu nelze použít pro měření pH roztoků, které obsahují oxidující nebo redukující látky, tuky, bílkoviny, kyselinu boritou a boritany. I přes toto omezení je často používanou elektrodou především pro její snadnou přípravu a možnost měření v malých objemech roztoků (1,0 – 0,5 ml). Ustálení potenciálu probíhá rychle (10 – 15 s), pokud nejsou v roztoku rušivé látky.

Referentní elektrody

Požadavky na referentní elektrodu je možno shrnout do několika bodů:

- elektroda musí být reverzibilní, chovat se podle Nernstovy rovnice;
- potenciál elektrody musí být časově stálý, nezávislý na malém proudovém zatížení;
- elektroda musí vykazovat malou teplotní hysterezi při opakovaných teplotních změnách;
- potenciál elektrody musí být nezávislý na koncentraci stanovované složky.

Při potenciometrických měřeních pH se jako referentní elektrody nejčastěji používají elektrody chloridostříbrné nebo merkurochloridové (kalomelové).

Chloridostříbrná elektroda (obr. 1) je tvořena stříbrným drátkem (nebo Pt drátkem s elektrolyticky vyloučeným stříbrem) pokrytým chloridem stříbrným, ponořeným do roztoku alkalického chloridu (popř. kyseliny chlorovodíkové), nasyceného chloridem stříbrným.

Elektrodová reakce je dána rovnicí:



a potenciál elektrody se vypočte ze vztahu:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{Cl^-} \quad (21)$$

V článku s měrnou skleněnou elektrodou se chloridostříbrná referentní elektroda používá nejčastěji.

Merkurochloridová elektroda (obr. 1) je tvořena rtuťovou elektrodou převrstvenou suspenzí chloridu rtuťného (kalomelu) v roztoku chloridu draselného. Elektrodová reakce je vyjádřena rovnicí:



a její potenciál:

$$E = E^o - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{Cl^-} \quad (23)$$

Potenciometrické měření pH ve vodných roztocích

K potenciometrickému měření napětí se nejčastěji používá článek tvořený pracovní skleněnou iontově-selektivní elektrodou a referentní elektrodou (nejčastěji chloridostříbrnou), které jsou ponořeny do měřeného roztoku. Velmi často se používá kombinovaná skleněná elektroda, ve které je celý článek spojený v jeden kompaktní celek (viz **obr. 1**). Spojením rovnic (1) a (13) dostáváme lineární vztah mezi měřeným elektromotorickým napětím a hodnotou pH

$$U = E_m - E_{ref} = k - 2,303 \cdot \frac{RT}{F} \cdot pH - E_{ref} = K - S \cdot pH \quad (24)$$

Parametry lineární závislosti úsek K a směrnici S je třeba určit experimentálně tak, že se provede tzv. **kalibrace**, kdy se změří hodnota napětí minimálně dvou roztoků o známém pH. Pro kalibraci stupnice pH metrů se používají primární standardy navržené NIST (National Institute of Technology, viz *Fogl, Volka: Analytické tabulky*).

Teoretickou hodnotu směrnice lze vypočítat dosazením do rovnice (24). Pro teplotu 25 °C dostáváme

$$S = 2,303 \cdot \frac{RT}{F} = 2,303 \cdot \frac{8,314 \cdot 298,15}{96485} = 0,0592 \text{ V} \quad (25)$$

U běžných pH metrů je obvyklé, že měřená hodnota napětí článku se po kalibraci rovnou přepočítává na pH, které je zobrazeno na displeji přístroje.

Tlumivé roztoky (pufry)

Tlumivé roztoky (pufry) jsou roztoky tvořené směsí slabé kyseliny a k ní konjugované zásady (např. směs kyseliny octové a octanu nebo směs vodného roztoku amoniaku a amonných iontů). Název „tlumivý roztok“ je odvozen od schopnosti tlumit účinek malého přídatku silné kyseliny nebo zásady na změnu pH tohoto roztoku. Tlumivé roztoky odolávají rovněž změnám pH při jejich ředění.

Tlumivý roztok lze připravit buď smísením obou složek (kyseliny a k ní konjugované zásady), nebo částečnou neutralizací slabé kyseliny silnou zásadou nebo slabé zásady silnou kyselinou. Tlumivý roztok tvoří také hydrogensoli. Vždy však musí být přítomny obě formy – kyselina a k ní konjugovaná zásada. Fosfátový pufr může být tvořen směsí alkalické soli dihydrogenfosforečnanu (konjugovaná kyselina) a alkalické soli hydrogenfosforečnanu (konjugovaná zásada).

Vztah pro výpočet pH tlumivého roztoku lze odvodit z definice disociační konstanty slabé kyseliny $K_a(\text{HA})$. Pro rovnovážnou koncentraci iontů H^+ platí:

$$[\text{H}^+] = K_a(\text{HA}) \cdot \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \quad (26)$$

Zanedbáme-li hydrolýzu slabé kyseliny i zásady, musí platit látkové bilance

$$[\text{HA}] = c(\text{HA}) \quad \text{a} \quad [\text{A}^-] = c(\text{A}^-) \quad (27)$$

Dosazením do rovnice (26) a zlogaritmováním dostáváme rovnici pro výpočet pH tlumivého roztoku ve tvaru:

$$\text{pH} = \text{p}K_a(\text{HA}) - \log\left(\frac{c(\text{HA})}{c(\text{A}^-)}\right) \quad (28)$$

kteřá bývá označována jako Hendersonova-Hasselbalchova rovnice.

Tlumivé roztoky lze často využít ke kalibraci pH metru. Často bývají dodávány výrobcem společně s elektrodou, a to zejména pufr italátový (pro pH = 4), fosfátový (pro pH = 7) a borátový (pro pH = 9).

Kromě těchto standardů existuje řada universálních pufrů připravených v laboratoři mísením několika roztoků. Mezi pufry s širokou škálou použití patří např. Britton-Robinsonovy pufry použitelné podle složení v rozmezí pH 1,81 až 11,98 (viz *Fogl, Volka: Analytické tabulky*). Tyto pufry však nelze použít pro kalibraci přístroje.

Tlumivá kapacita β je schopnost udržovat určitou hodnotu pH i po přidavku menšího množství silné kyseliny nebo zásady. Kvantitativně ji lze vyjádřit výrazem

$$\beta = -\frac{dc_k}{dpH} = \frac{dc_z}{dpH} \quad (29)$$

kde c_k resp. c_z jsou přidaná látková množství silné kyseliny resp. silné zásady vztažená na objem 1 l. Tlumivá kapacita je definována tak, aby měla vždy kladnou hodnotu. Slovně lze tedy tlumivou kapacitu definovat jako látkové množství silné kyseliny nebo zásady, které v objemu 1 l tlumivého roztoku způsobí změnu pH o jednotku.

Další hodnota charakterizující tlumič je **zřed'ovací faktor**, což je údaj o změně pH kterou vyvolá zředění tlumiče stejným množstvím vody.

Neutralizační titrace s potenciometrickou indikací

Při neutralizační titraci dochází k reakci



což má za následek změny v aktivitě (koncentraci) hydroxoniových iontů, které jsou indikovány obvykle pomocí elektrochemického článku využívajícího skleněné elektrody. Grafickým znázorněním závislosti elektromotorického napětí článku na přidaném objemu titračního činidla je titrační křivka, která mívá obvykle typický esovitý tvar.

Návod laboratorní práce

POTENCIOMETRICKÉ MĚŘENÍ pH A NEUTRALIZAČNÍ TITRACE S POTENCIOMETRICKOU INDIKACÍ KONCE TITRACE

Úkoly:

1. Proved'te kalibraci pH metru
2. Připravte roztok NaOH o $c = 0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a stanovte jeho titr.
3. Stanovte hmotnost kyseliny fosforečné a dihydrogenfosforečnanu draselného ve vzorku A.
4. Změřte pH vzorku B.
5. Připravte Brittonův-Robinsonův tlumič o daném pH a změřte skutečnou hodnotu pH tlumiče.
6. Určete zřed'ovací faktor a pufrační kapacitu připraveného Britton-Robinsonova pufru.
7. Zpracujte výsledky.

Přístroje a zařízení

V laboratoři jsou používány pH metry PHI04 s kombinovanou skleněnou elektrodou. Skleněná kombinovaná elektroda byla popsána v úvodní části.

PHI 04 – mikroprocesorový pH metr a ionometr

Tento precizní mikroprocesorem řízený laboratorní přístroj měří pH, koncentraci iontů, stejnosměrné napětí a teplotu. Je vybaven automatickým rozpoznáváním pufrů a využívá vícebodovou kalibraci. Přístroj je rovněž vybaven pamětí na uložení naměřených hodnot a programem pro ukládání hodnot v přednastaveném časovém intervalu. Nadto plně využívá možností grafického displeje a dovoluje zobrazovat časový průběh měřené veličiny a tím například velmi jednoduše stanovit body ekvivalence při titračních měřeních.

Přístroj je konstruován jako digitální milivoltmetr cejchovaný v jednotkách pH a mV, napájený z baterie nebo adapteru 12 V. Přístroj umožňuje měření pH v rozsahu 0,000 - 14,000 pH, s přesností $\pm 0,001$ jednotky pH, napětí v rozsahu 0,000 - 1200 mV s přesností 0,1 mV nebo měření koncentrace iontů v rozmezí $1,000 \cdot 10^{-9}$ do $9,999 \cdot 10^9$. Vstupní impedance přístroje je $10^{12} \Omega$. Přístroj je vybaven teplotní kompenzací pro teploty -10 až 110 °C. Přístroj umožňuje interní komunikaci pomocí grafického displeje 128x64 bodů a také i externí komunikaci pomocí převodu dat do počítače.

Vzhled přístroje a umístění ovládacích prvků je patrné z **obr. 2**.



Obr. 2. Čelní a zadní panel pH metru PHI 04

1 – hlavní vypínač, 2 – alfanumerický displej, 3 – tlačítko pro volbu číselné hodnoty, 4 – tlačítko pro volbu číselné hodnoty, 5 – tlačítko pro volbu číselné hodnoty, 6 – tlačítko pro volbu číselné hodnoty, 7 – tlačítko pro schválení volby číselné hodnoty či menu, 8 – zdířka pro připojení iontově selektivní elektrody

Příprava přístroje k měření

Kombinovanou skleněnou elektrodu připojíme na zdířku „pH“ (8).

Zapneme přístroj hlavním vypínačem (1) na zadním panelu přístroje. Zapojení je signalizováno rozsvícením displeje (2). V základním nastavení je panel v modulu měření pH.

Provedeme nastavení teploty. Abychom se dostali do menu přístroje zmáčkeme tlačítko „Enter“ (7) a tlačítka $\uparrow$ (3) a $\downarrow$ (5) vybereme menu „SetTemper“ objevující se v poslední části posledního řádku, volbu potvrdíme tlačítkem „Enter“ (7). Pomocí tlačítek $\leftarrow$ (6) a $\rightarrow$ (4) nastavíme hodnotu teploty měřených roztoků a hodnotu potvrdíme tlačítkem „Enter“ (7).

Provedeme 2 bodovou kalibraci přístroje v režimu pH.

Pracovní návod

1. Kalibrace přístroje pro měření pH

Kalibrace přístroje je prováděna podle předpokládané oblasti měření pH na dva vhodně zvolené kalibrační roztoky o přesně známé hodnotě pH. V této práci použijeme

nasycený roztok hydrogenvinanu draselného (při 25 °C), jehož pH je rovno 3,56 a při teplotách 15 – 25 °C je prakticky konstantní („STANDARD 1“). Jako druhý kalibrační roztok použijeme roztok tetraboritanu sodného (boraxu) o koncentraci $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, který ve vodném roztoku disociuje na směs kyseliny borité a boritanu a jehož pH se podle teploty v intervalu 15 – 25 °C pohybuje v rozmezí 9,18 – 9,28 („STANDARD 2“).

Před vlastní kalibrací přístroje je nutno odstranit předchozí kalibraci. Tlačítka $\uparrow$ (3) a $\downarrow$ (5) vybereme v menu položku „ClearCalib“ objevující se v poslední části posledního řádku, volbu potvrdíme tlačítkem „Enter“ (7), tlačítka $\uparrow$ (3) a $\downarrow$ (5) vybereme „Yes“ a potvrdíme tlačítkem „Enter“ (7). Na displeji přístroje (v prvním řádku) (2) se zobrazí +++.+ pH.

Provedeme dvoubodovou manuální kalibraci přístroje:

Kombinovanou elektrodu opláchneme destilovanou vodou, osušíme filtračním papírem a ponoříme do prvního kalibračního roztoku o známém pH (STANDARD 1, vinan pH = 3,56) tak, aby byla ponořena i keramická fritta. **(Pozor na rozbití měrné části skleněné elektrody - baničky! Je z tenkého skla).**

Zmáčkne tlačítko „Enter“ (7) a z menu pomocí tlačítek $\uparrow$ (3) a $\downarrow$ (5) vybereme položku „ManuCalib“ objevující se v poslední části posledního řádku a volbu potvrdíme tlačítkem „Enter“ (7). V menu „ManuCalib“ pomocí tlačítek $\leftarrow$ (6), $\rightarrow$ (4), $\uparrow$ (3) a $\downarrow$ (5) nastavíme hodnotu pH prvního kalibračního roztoku (STANDARD 1, vinan pH = 3,56). Tímto jsme nastavili hodnotu prvního kalibračního bodu. V horní části displeje přístroje (2) je stále zobrazeno +++.+ pH.

Pokračujeme v kalibraci pomocí druhého kalibračního roztoku (STANDARD 2). Elektrodu vyjmeme z roztoku, opláchneme destilovanou vodou, osušíme filtračním papírem a ponoříme do roztoku druhého kalibračního roztoku o známém pH (STANDARD 2, borax pH = 9,18). V menu „ManuCalib“ pomocí tlačítek $\leftarrow$ (6), $\rightarrow$ (4), $\uparrow$ (3) a $\downarrow$ (5) nastavíme hodnotu pH druhého kalibračního roztoku (STANDARD 2, borax pH = 9,18). Na displeji přístroje (2) se zobrazí hodnota pH. Tímto jsme nastavili hodnotu 2. kalibračního bodu.

Elektrodu vysuneme z roztoku, opláchneme a pokud nebudete ihned pokračovat v měření, ponořte elektrodu do destilované vody. Přístroj a elektrody jsou připraveny pro další měření.

Kalibraci přístroje se dvěma kalibračními roztoky je vhodné opakovat alespoň jednou za den.

V případě, že se kdykoliv během práce objeví v pravé horní části displeje jiný symbol než pH (např. mg/L apod.), do základního menu v modulu pH se dostaneme pomocí tlačítka „Enter“ (7) a modul pH si vybereme pomocí tlačítek $\uparrow$ (3) a $\downarrow$ (5).

2. Příprava $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ NaOH a stanovení jeho titru titrací kyseliny šťavelové

Při manipulaci s roztokem NaOH používejte vždy ochranné brýle! Požadovaný roztok NaOH připravíme ředěním $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ NaOH, který je v laboratoři k dispozici. Potřebný objem 1 mol l^{-1} NaOH odměříme odměrným válcem, vlijeme do menšího množství destilované vody v 500 ml odměrné baňce, promícháme a doplníme po značku destilovanou vodou a roztok opět důkladně promícháme.

Titř (přesnou koncentraci) roztoku NaOH stanovíme titrací na dihydrát kyseliny šřavelové jakožto základní látku. Kyselina šřavelová reaguje s hydroxidem sodným přímo do 2. stupně¹ podle rovnice



Postup:

K titraci navážíme tolik dihydrátu kyseliny šřavelové, aby se spotřeba NaOH pohybovala kolem polovičního objemu byřety, tj. 25 ml. Pro výpočet látkového množství dihydrátu kyseliny šřavelové použijeme rovnice (31), přičemž předpokládáme látkové množství NaOH v dané reakci odpovídající objemu $V(\text{NaOH}) = 0,025 \text{ l}$ a koncentraci $c(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ mol l}^{-1}$,

Při přepočtu látkového množství na hmotnost nezapomeňte, že kyselina šřavelová jakožto základní látka je používána vždy ve formě dihydrátu, $M(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,066 \text{ g mol}^{-1}$. Navážku kyseliny určujeme s přesností 0,1 mg.

Odvážené množství kyseliny rozpustíme ve 150 ml kádince v malém množství vody (ca 50 ml), do kádinky vložíme opláchnuté míchadlo a kádinku umístíme na magnetickou míchačku a necháme rozpustit. Do roztoku ponoříme opláchnutou kombinovanou skleněnou elektrodu tak, aby měřná banička elektrody byla dostatečně vysoko nad míchadlem (zajišťuje zářážka na stojanu). Roztok v kádince naředíme vodou tak, aby byla ponořena i část elektrody s fritou a roztok řádně promícháme.

Byřetu propláchneme roztokem NaOH ($0,2 \text{ mol l}^{-1}$), naplníme a nastavíme nulovou hodnotu. Za stálého míchání přidáváme z byřety titrační činidlo a do tabulky zaznamenáváme změny hodnot pH v závislosti na jeho objemu. Po každém přidavku vyčkáme ustavení rovnováhy (kontrola na displeji pH metru). Tato doba nebývá obvykle delší jak 30 sekund.

Při první titraci proměříme postupně celou titrační křivku přidavky po 1 ml titračního činidla až do dosažení pH téměř 12, tj. při koncentraci NaOH přibližně $0,2 \text{ mol l}^{-1}$ do spotřeby 35 – 40 ml.

S využitím programu MS Excel na PC zkonstruujeme titrační křivku a určíme spotřebu v okolí bodu ekvivalence.

Titraci opakujeme s dalšími dvěma navážkami dihydrátu kyseliny šřavelové o přibližné shodné hmotnosti. (Při výrazněji odlišné hmotnosti navážky je třeba přepočítat, jak se změní spotřeba titračního činidla do bodu ekvivalence.) Počáteční přidavky NaOH volíme větší (2 – 5 ml) a teprve v okolí bodu ekvivalence zmenšíme přidavky na 0,2 ml. Zaznamenáme alespoň 5 přidavků před a 5 za bodem ekvivalence. V této oblasti odměřujeme titrační činidlo velmi přesně, jinak by bylo měření zatíženo značnou chybou.

Z těchto opakovaných měření určíme výpočtem nebo pomocí programu MS Excel spotřebu titračního činidla v bodě ekvivalence a tomu odpovídající titr NaOH. Takto stanovené titry by se měly shodovat v jednotkách procent. V případě většího rozdílu výsledků bude třeba stanovení po dohodě s vyučujícím asistentem opakovat.

¹ Pozn. bod ekvivalence odpovídající neutralizaci kyseliny šřavelové do prvního stupně se na titrační křivce projeví pouze nepatrně a identifikovat ho lze pouze pomocí zobrazení hodnota celé titrační křivky.

Určení spotřeby titračního činidla v bodě ekvivalence

Numerická metoda určení bodu ekvivalence využívá skutečnosti, že v inflexním bodě je její druhá derivace rovna nule. Naměřené hodnoty objemu V a pH se zapíší do tabulky (**tab. I**) a vypočtou se difference ΔV , $\Delta^1 \text{pH}$, $\Delta^2 \text{pH}$. Objem titračního činidla v bodě ekvivalence se vypočte ze vztahu:

$$V_x = V_n + \Delta V_n \cdot \frac{\Delta^2 \text{pH}_n}{\Delta^2 \text{pH}_n - \Delta^2 \text{pH}_{n+1}} \quad (32)$$

kde V_x – hledaný objem titračního činidla, V_n - objem činidla odpovídající poslední kladné druhé diferenci pH, ΔV – konstantní přídavek činidla v okolí bodu ekvivalence, $\Delta^2 \text{pH}_n$ poslední kladná hodnota druhé difference, $\Delta^2 \text{pH}_{n+1}$ první záporná hodnota druhé difference, přičemž:

$$\Delta^1 \text{pH}_n = \text{pH}_n - \text{pH}_{n-1} \quad \text{a} \quad \Delta^2 \text{pH}_n = \Delta^1 \text{pH}_{n+1} - \Delta^1 \text{pH}_n \quad (33)$$

Tabulka I. Příklad změřených a vypočtených hodnot titrační křivky.

Objem činidla V [ml]	ΔV [ml]	pH	$\Delta^1 \text{pH}$	$\Delta^2 \text{pH}$
24,4		5,13		
24,6	0,2	5,34	0,21	0,07
24,8	0,2	5,62	0,28	0,10
25,0	0,2	6,00	0,38	2,18
25,2	0,2	8,56	2,56	- 1,21
25,4	0,2	9,91	1,35	- 0,91
25,6	0,2	10,35	0,44	- 0,91

Pro hodnoty uvedené v **tab. I** dostaneme po dosazení

$$V_x = 25,0 + 0,2 \cdot \frac{2,18}{2,18 + 1,21} = 25,13 \text{ ml}$$

V laboratoři je k dispozici počítač s programem Excel na vyhodnocování titračních křivek a zjištění bodu ekvivalence (konce titrace) je možno provádět přímo na tomto počítači.

Výpočet titru odměrného roztoku NaOH

Z rovnice (31), na níž je stanovení založeno, vyplývá, že $n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) : n(\text{NaOH}) = 1:2$, tedy $n(\text{NaOH}) = 2 n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$, kde látkové množství kyseliny šťavelové je dáno navázkou $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ a molární hmotností $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126,066 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Z látkového množství $n(\text{NaOH})$ při známé spotřebě $V_x(\text{NaOH})$ se vypočítá koncentrace titračního činidla – tzv. titr NaOH. Titr se určuje na čtyři platné číslice, v našem případě na čtyři desetinná místa (např. $0,1980 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

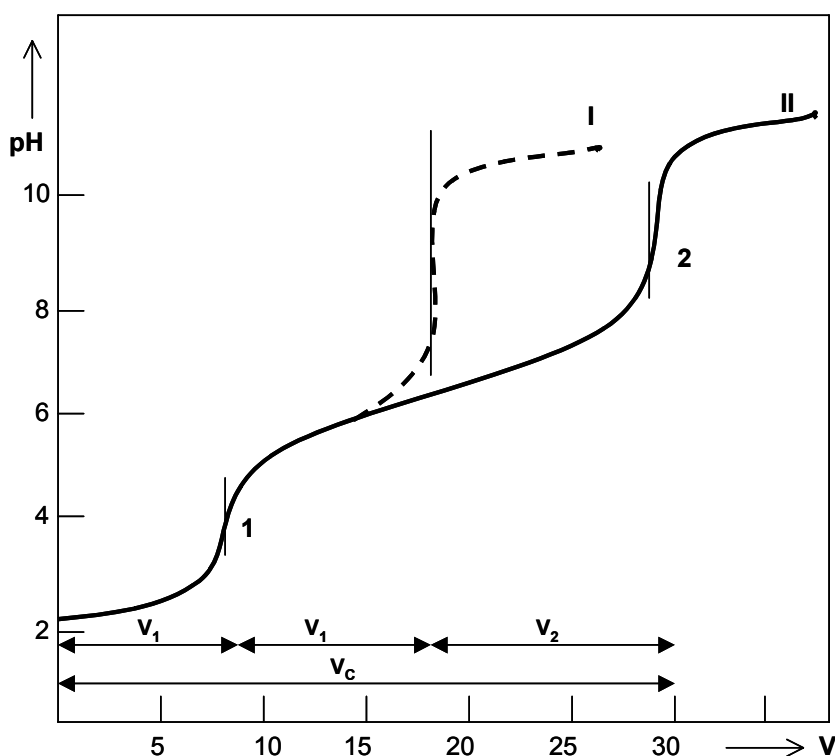
3. Stanovení obsahu kyseliny fosforečné a dihydrogenfosforečnanu draselného ve vzorku A

Stanovení je založeno na dvoustupňové neutralizační titraci. Rozlišení jednotlivých stupňů je umožněno dostatečně rozdílnými hodnotami disociačních konstant kyseliny fosforečné ($K_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$, $K_3 = 3,6 \cdot 10^{-13}$, $t = 18^\circ \text{C}$). Tato metoda je v praxi využívána při analýze hnojiv na bázi fosforečnanů.

Při neutralizaci kyseliny fosforečné alkalickým hydroxidem sodným probíhají postupně tyto reakce:



Při stanovení H_3PO_4 a H_2PO_4^- ve směsi využíváme titrace do 1. a 2. stupně, jak znázorňuje **obr. 3**. V případě titrace samotného H_2PO_4^- se objeví pouze jeden inflexní bod odpovídající titraci do 2. stupně. Je-li ve vzorku obsažena směs obou látek, je spotřeba NaOH ve druhém stupni vyšší právě o obsah H_2PO_4^- , takže spotřeba odpovídající obsahu H_3PO_4 je dána objemem V_1 a obsah H_2PO_4^- je dán objemem $V_2 = V_c - 2V_1$ (viz **obr. 3**).



Obr. 3. Příklad titrační křivky H_3PO_4 (I) a směsi $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (II)

V_1 – spotřeba titračního činidla odpovídající obsahu H_3PO_4 ; V_2 – spotřeba titračního činidla odpovídající obsahu H_2PO_4^- ; V_c – celková spotřeba titračního činidla

Postup:

Roztok v odměrné baňce (obsahuje samotnou kyselinu, samotný dihydrogenfosforečnan nebo směs obou) doplníme po značku (100 ml) a promícháme. Alikvotní podíl 25 ml

vzorku odpipetujeme do čisté 150 ml kádinky umístěné na magnetické míchačce, naředíme destilovanou vodou tak, aby kombinovaná skleněná elektroda byla dostatečně ponořena (nad fritu) a za stálého míchání titrujeme roztokem NaOH o známém titru (přibližně $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).

Přídavky pro orientační stanovení volíme po 1 ml v celém rozsahu spotřeby až do dosažení pH mezi 11 a 12. Hodnoty pH v závislosti na objemu přidaného titračního činidla zaznamenáváme do tabulky a pomocí programu MS Excel zjistíme přibližně inflexní body na titrační křivce.

Titraci opakujeme ještě dvakrát vždy s dalšími 25 ml vzorku. Při těchto titracích se zaměříme na okolí 1. a 2. inflexního bodu (pokud jsou oba zjištěny), **tj. na oblasti mezi pH 3 až 6 a 8 až 11**. V těchto oblastech přidáváme stejné objemy titračního činidla (0,1 nebo 0,2 ml) tak, aby v okolí každého inflexního bodu bylo zaznamenáno alespoň 10 hodnot pH. Objemy titračního činidla a odpovídající pH zaznamenáváme do tabulky.

Výpočtem s použitím vztahu (32) nebo pomocí počítačového programu zjistíme spotřeby titračního činidla v inflexních bodech titrační křivky. Přepočtem na celkový objem vzorku (100 ml) určíme látková množství kyseliny fosforečné a dihydrogenfosforečnanu ve vzorku a jejich hmotnosti. K výpočtu použijeme vztahu:

$$m(A)_{\text{vz}} = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})_{\text{ekv}} \cdot \frac{V_{\text{vz}}}{V_x} \cdot M_A \quad (37)$$

kde $m(A)_{\text{vz}}$ je celková hmotnost látky A (H_3PO_4 nebo KH_2PO_4) v původním vzorku; $V(\text{NaOH})_{\text{ekv}}$ je objem titračního roztoku NaOH odpovídající objemu V_1 resp. V_2 (viz **obr. 3**); V_{vz} je celkový objem vzorku; V_x je objem alikvotního podílu. Odpovídající molární hmotnosti jsou: $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98,00 \text{ g/mol}$; $M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136,09 \text{ g/mol}$.

Výsledky paralelních stanovení porovnáme, uvedeme jejich rozdíl v relativních procentech a jako výsledek vypočítáme aritmetické průměry zaokrouhlené na čtyři platné cifry (např. 2,850 g)

4. Měření pH vzorku B

Provedeme novou kalibraci pH metru.

Přístroj pomocí tlačítek $\leftarrow$ (6) a „Enter“ (7) přepneme do základního pracovního modu, v němž nesvítí položky v posledním řádku displeje. Tlačítka $\uparrow$ (3) a $\downarrow$ (5) přepneme přístroj do modulu „měření pH“.

Analýzovaný vzorek přelijeme do čisté suché kádinky o objemu 25 ml, vložíme do něj čisté suché míchadlo a postavíme ho na magnetickou míchačku. Do roztoku zasuneme opláchnutou a osušenou elektrodu tak, aby byla ponořena i část elektrody s fritou.

Zaznamenáme ustálenou hodnotu pH. Pokud měříme více vzorků, je nutné při značně rozdílných hodnotách pH vzorků počkat na ustálení 2 - 3 minuty. Před každým dalším měřením opláchneme elektrody destilovanou vodou a osušíme je filtračním papírem.

5. Příprava Britton-Robinsonova tlumiče o daném pH

Britton-Robinsonův roztok je směsí roztoku kyseliny fosforečné, octové a borité. Smísením tohoto roztoku s hydroxidem sodným o předepsané koncentraci a objemu je možno připravit universální tlumivý roztok použitelný v rozmezí pH 1,81 až 11,98.

Podle **tab. II** se smísí v suché 100 ml kádince 50 ml Britton-Robinsonova roztoku s příslušným objemem $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ roztoku NaOH. Použijeme roztok NaOH, jehož titr jsme stanovili v předchozím úkolu. Protože koncentrace připraveného roztoku NaOH obvykle přesně neodpovídá koncentraci NaOH uvedené v **tab. II**, je třeba upravit (přepočítat) objem použitého roztoku NaOH tak, aby zůstalo zachováno látkové množství NaOH.

Potřebný (vypočtený) objem roztoku NaOH odměříme z byrety a takto připravený tlumivý roztok v kádince pomocí magnetického míchadla důkladně promícháme. Výslednou hodnotu pH změříme stejně jako v předchozích úkolech. Při pečlivé práci by naměřená hodnota měla být ve shodě s hodnotou tabelovanou.

Tabulka II. Příprava tlumivých Brittonových – Robinsonových roztoků

50 ml roztoku, který obsahuje $0,04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, $0,004 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ CH}_3\text{COOH}$ a $0,04 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ (4,90 g 80%ní (*m/m*) H_3PO_4 , 2,4 g CH_3COOH a 2,744 g H_3BO_3 na litr roztoku), **se smísí s a ml $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ NaOH}$**

a ... objem NaOH o $c = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

pH	a , ml	pH	a , ml
1,81	0,00	7,00	26,25
1,89	1,25	7,24	27,50
1,98	2,50	7,54	28,75
2,09	3,75	7,96	30,00
2,21	5,00	8,36	31,25
2,36	6,25	8,69	32,50
2,56	7,50	8,95	33,75
2,87	8,75	9,15	35,00
3,29	10,00	9,37	36,25
3,78	11,25	9,62	37,50
4,1	12,50	9,91	38,75
4,35	13,75	10,38	40,00
4,56	15,00	10,88	41,25
4,78	16,25	11,20	42,50
5,02	17,50	11,40	43,75
5,33	18,75	11,58	45,00
5,72	20,00	11,70	46,25
6,09	21,25	11,82	47,50
6,37	22,50	11,92	48,75
6,59	23,75	11,98	50,00
6,80	25,00		

6. Určení zřed'ovacího faktoru a pufrací kapacity připraveného Britton-Robinsonova tlumiče

Do čisté a suché 100 ml kádinky odpipetujeme 25 ml připraveného tlumiče a 25 ml destilované vody, promícháme na magnetické míchačce a zaznamenáme změnu pH, která odpovídá **zřed'ovacímu faktoru tlumiče**.

Pro takto zředěný roztok stanovíme pufrační kapacitu (dříve označovanou také jako index tlumivého roztoku) **Britton-Robinsonova tlumiče**. Za stálého míchání přidáváme z byrety po malých objemech (0,4 – 0,1 ml) NaOH o známé koncentraci $c(\text{NaOH})$ a sledujeme změny pH. Je třeba co nejpřesněji zjistit, jaký objem NaOH ($V(\text{NaOH})$) je nutné k roztoku pufru přidat, aby hodnota pH vzrostla o jednotku. Úpravou rovnice (38) dostáváme vztah pro výpočet pufrační kapacity ze zjištěných hodnot:

$$\beta = \frac{n(\text{NaOH})}{V(\text{tlumiče})} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{tlumiče})} \quad (38)$$

kde $V(\text{tlumiče}) = 50 \text{ ml}$.

Pro srovnání odměříme do stejné kádinky asi 50 ml destilované vody a stejným způsobem jako v předchozím případě změříme její pH. Všimněte si, že při zapnutí míchadla pH vody v důsledku sorpce CO_2 ze vzduchu silně kolísá. Z byrety přidáme 1 až 2 kapky NaOH a zjistíme změnu pH. Destilovaná voda nemá žádnou pufrační kapacitu.

7. Zpracování výsledků a protokol

Kromě svého jména nezapomeňte uvést datum, čísla vzorků, název práce, úkoly a stručný princip.

Vyneste do grafu titrační křivku kyseliny šťavelové s jednomililitrovými přídávky NaOH. Zpracujte naměřené hodnoty z opakovaných titrací tak, že pro hodnoty v okolí bodu ekvivalence (5 bodů před až 5 bodů za) připravíte tabulku, jako je tab. I. Vypočítejte objem NaOH v bodech ekvivalence, přepočítejte ho na koncentraci NaOH a jako výsledný titr uveďte aritmetický průměr.

Vyneste do grafu titrační křivku vzorku A s jednomililitrovými přídávky NaOH. Zpracujte naměřené hodnoty z opakovaných titrací tak, že pro hodnoty v okolí bodu ekvivalence (5 bodů před až 5 bodů za) připravíte tabulku, jako je tab. I. Pro každý bod ekvivalence vypočítejte odpovídající objem NaOH a přepočítejte ho na hmotnost H_3PO_4 a KH_2PO_4 ve vzorku A v gramech ($M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98,00 \text{ g/mol}$; $M(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 136,09 \text{ g/mol}$). Jako výsledek uveďte hodnoty aritmetických průměrů.

Uveďte naměřenou hodnotu pH vzorku B.

Přepočítejte objem NaOH uvedený v tab. II na objem NaOH o stanoveném titru. Uveďte naměřenou hodnotu pH připraveného Britton-Robinsonova tlumiče, vypočítejte jeho zředovací faktor a pufrační kapacitu.

Jednotlivé výsledky včetně čísel vzorků shrňte v závěru.

Kontrolní otázky

1. Jak je definováno pH?
2. Na čem jsou založena potenciometrická měření?
3. Z jakých elektrod se skládá elektrochemický článek používaný pro potenciometrická měření?

4. Uved'te vztah pro výpočet elektromotorického napětí elektrochemického článku!
5. Mezi jaké elektrody patří skleněná elektroda?
6. K jakým měřením je používána skleněná elektroda?
7. Z jakých elektrod se skládá elektrochemický článek používaný pro měření pH?
8. Uved'te zjednodušený výraz pro výpočet potenciálu skleněné elektrody !
9. Co to je kombinovaná skleněná elektroda?
10. Jaký je pracovní rozsah pH běžné skleněné elektrody?
11. Jak se eliminují chyby, které existují při práci se skleněnou elektrodou?
12. Jaké typy látek jsou používány jako tlumivé roztoky?
13. Co je tlumivá kapacita roztoku?
14. Jaká základní látka se používá při stanovení titru NaOH?
15. Napište rovnici probíhající při neutralizaci kyseliny šťavelové hydroxidem sodným!
16. Která z elektrod elektrochemického článku používaného pro potenciometrická měření má potenciál závislý na aktivitě (koncentraci) stanovované látky?
17. Jak se nazývá vztah pro výpočet rovnovážného elektrodového potenciálu v závislosti na aktivitách reagujících složek?
18. Probíhá-li na elektrodě oxidačně redukční reakce $oO + ze^- \leftrightarrow rRed$, uveďte Nernstovu rovnici pro výpočet rovnovážného elektrodového potenciálu!
19. Z definice disociační konstanty jednosytného protolytu odvoďte vztah pro výpočet pH tlumivého roztoku!