

Ionszelektív elektród szelektivitásának vizsgálata

1. Bevezetés

Az ionszelektív elektródok olyan potenciometriás érzékelők, melyek valamely ion aktivitásának többé-kevésbé szelektív meghatározását teszik lehetővé. Az ionszelektív elektródokat kiterjedten alkalmazzák a klinikai gyakorlatban: az automata analizátorokban a vér ill. szérum pH-jának, Na^+ -ion és K^+ -ion aktivitásának meghatározására ionszelektív elektródok szolgálnak.

Az ionszelektív elektródok potenciálját ideális esetben (zavaró ionok hiányában) a Nernst-egyenlettel adhatjuk meg:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i) \quad (1)$$

ahol z_i az elektród által érzékelt elsődleges ion előjellel vett töltése, a_i az aktivitása. Az egyenletnek megfelelően kationokra érzékeny elektród esetén növekvő elsődleges ionaktivitásnál az elektród potenciálja nő, míg anionokra érzékeny elektródok esetén csökken. Az ionszelektív elektródok nem minden esetben tekinthetők szigorúan vett reverzibilis elektródoknak, ezért elektródpotenciáljuk megadására gyakran a következő összefüggést alkalmazzák:

$$E = E^0 \pm S \ln(a_i) \quad (2)$$

ahol S az elektród meredekségét jelenti, melyet külön méréssel célszerű megállapítani.

Reális, több komponenset is tartalmazó mintaoldatok esetén az ionszelektív elektródok potenciálját nem csak az elsődleges ionok aktivitása befolyásolja, hanem többé-kevésbé az oldatban lévő minden más ion is. Ezeket zavaró ionoknak szokás nevezni, mivel megváltoztatják az elektród potenciálját. Emiatt az (1) ill. (2) egyenlet alkalmazása az elsődleges ionok aktivitásának meghatározásakor hibát okoz. A mintaoldatban jelenlévő egyéb ionoknak az elektród potenciáljára gyakorolt hatását az úgynevezett potenciometriás szelektivitási együtthatóval (k^{pot}) tudjuk figyelembe venni. Ennek felhasználásával az elektród potenciálját a Nikolskij-egyenlet írja le:

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i + \sum k_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j}) \quad (3)$$

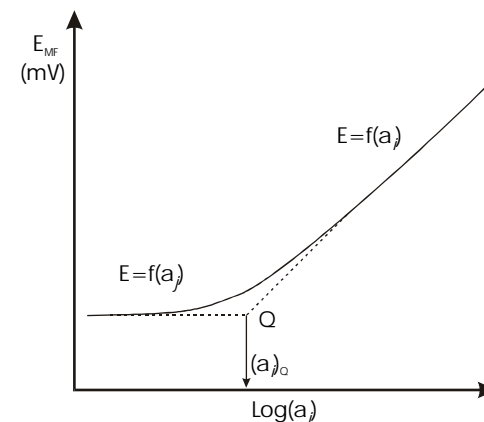
ahol a_j a j -edik zavaró ion aktivitása, z_j a töltése, $k_{i,j}^{pot}$ a j -edik zavaró ionra vonatkozó szelektivitási együttható. A szelektivitási együttható értéke azt mutatja meg, hogy az elektród az i elsődleges iont hányszor érzékenyebben jelzi, mint a j zavaró ion. Például $k=10^{-2}$ esetén a j ion aktivitása százszor nagyobb kell, hogy legyen az elsődleges ion aktivitásánál ahhoz, hogy ugyanakkora mértékben vegyen részt a potenciál kialakításában, mint az i ion.

A szelektivitási együttható meghatározására két módszer terjedt el: az úgynevezett kevert oldatos és az ún. különoldatos módszer.

A **kevert oldatos módszer** esetén állandó j zavaró ion aktivitás mellett változtatjuk az elsődleges i ion aktivitását. A mérési adatok ábrázolásával nyert diagramból (1. ábra) meghatározzuk a Q metszéspontot. Ennek adataiból a szelektivitási koefficiens a

$$k_{i,j}^{pot} = \frac{(a_i^{z_i})_Q}{a_j^{z_i}} \quad (4)$$

összefüggéssel számítható ki.



1. ábra. Ionszelektív elektród szelektivitási együtthatójának meghatározása kevert oldatos módszerrel kapott adatokból

A **külön oldatos eljárás** alkalmazásakor két görbe felvételére van szükség. Zérus zavaró ion aktivitás mellett fel kell venni az elsődleges i ionra vonatkozó kalibrációs görbét, majd egy másik mérés során zérus elsődleges ion aktivitás mellett meg kell határozni a j

zavaró ionra vonatkozó kalibrációs görbét. Amint a 2. ábra mutatja, a két görbe segítségével a szelektivitási együttható értéke meghatározható az

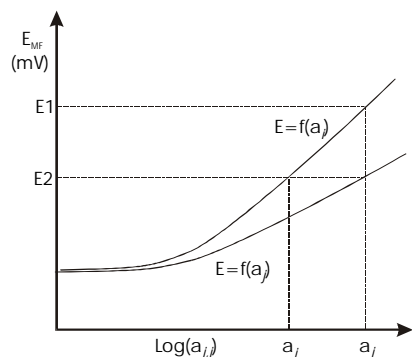
a) azonos potenciálokhoz tartozó aktivitások arányából

$$k_{i,j}^{pot} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}} \quad (5)$$

vagy b) az azonos aktivitásokhoz tartozó potenciálokból:

$$\lg k_{i,j}^{pot} = \frac{(E_2 - E_1)zF}{2.303RT} = \frac{\Delta E}{S} \quad (6)$$

A szelektivitási együttható értékét számos tényező befolyásolja: a mintaoldat ionerőssége, a meghatározás módja, stb. Látható az (5) és (6) összefüggésekből a külön oldatos módszer hátránya: feltételezi, hogy az elsődleges és zavaró ionok töltése megegyezik, továbbá hogy az elektród meredeksége mindkét ionra azonos. A külön oldatos módszernél a meghatározás körülményei a gyakorlatban felmerülő analízis körülményeitől eltérhetnek, ezért az így meghatározott szelektivitási együttható értékek közelítő értékeknek tekinthetők.



2. ábra A szelektivitási együtthatók meghatározása külön oldatos módszerrel

2. A gyakorlat leírása

A gyakorlat célja a gyakorlatvezető által kijelölt, nátrium-, ammónium- vagy bromid ion szelektív elektród funkcióinak vizsgálata. Amennyiben a gyakorlatvezető ammónium ion szelektív elektród vizsgálatát tűzi ki, az elektródot el kell készíteni, melynek leírása a gyakorlat végén található.

Első feladatként meg kell határozni, hogy az elektród milyen aktivitástól képes - a Nernst-egyenletnek megfelelően - az elsődleges ion aktivitásának mérésére. Ehhez az elektródot 50.0 cm³ desztillált vizet tartalmazó edénybe merítjük a vonatkoztatási elektróddal együtt és csatlakoztatjuk a pH mérő megfelelő bemeneteihez. Az edényt mágneses keverőre állítjuk és belehelyezzük a keverő mágnesét. A precíziós burettát megtöltjük 0.01 mol dm⁻³ koncentrációjú, az elsődleges ionokat tartalmazó oldattal (Na⁺ elektród esetén NaCl, NH₄⁺ elektród esetén NH₄Cl, Br⁻ elektród esetén KBr). A keverés megindítása után leolvassuk az elektród potenciált, majd az elsődleges iont tartalmazó oldatot adagolunk a burettából az edénybe. A burettából 0.005 ml pontossággal adagolható a mérőoldat, így a 10⁻⁶ – 10⁻³ mol dm⁻³ tartományban vehetjük fel az elektród kalibrációs görbét. Az elektród funkció meghatározásához legalább 20 pontot vegyünk fel. A mérőoldat adagolása után kb. 1 perccel olvassuk le és jegyezzük fel az elektródpotenciál értékeket. Mivel a mérőtérben az ionok koncentrációja nem logaritmusos függvény szerint változik, célszerű a mérés megkezdése előtt az adagolni kívánt térfogatokat a koncentrációk kiszámításával előzetesen megállapítani. A mérés befejeztével öblítsük le az elektródot és a mérőedényt mossuk ki desztillált vízzel.

2.1. A szelektivitási együttható meghatározása kevert oldatos eljárással

A továbbiakban ismételjük meg a mérést, azonban desztillált víz helyett a mérőedénybe kiinduláskor mérjük be 50-50 cm³, rendre 10⁻⁴, 10⁻³ és 10⁻² mol dm⁻³ koncentrációjú KCl oldatot. Bromid ion szelektív elektród esetén a klorid, nátrium ill. ammónium szelektív elektród esetén a kálium a zavaró ion.

Mivel a mérésekkor termosztálást nem alkalmaztunk, jegyezzük fel a laboratórium hőmérsékletét.

Fontos, hogy az oldatok készítéséhez kálium, klorid és bromid ionoktól mentes vizet használjunk.

2.2. A szelektivitási együttható különoldatos eljárással

Az elektródok leöblítése után határozzuk meg az elektród szelektivitási együtthatóját külön oldatos módszerrel. Ehhez az elektródokat 50.0 cm³ desztillált vizet tartalmazó edénybe merítjük és csatlakoztatjuk a pH mérő megfelelő bemeneteihez. Az edényt mágneses keverőre állítjuk és belehelyezzük a keverő mágnesét. Burettából kis részletekben 0.1 vagy 1 M KCl oldatot adagolunk. Az elektród funkció meghatározásához legalább 20 pontot vegyünk fel. A mérőoldat adagolása után kb. 1 perccel olvassuk le és jegyezzük fel az elektródpotenciál értékeket. Mivel a mérőtérben az ionok koncentrációja nem logaritmusos függvény szerint

változik, célszerű a mérés megkezdése előtt az adagolni kívánt térfogatokat a koncentrációk kiszámításával előzetesen megállapítani. A mérés befejeztével öblítsük le az elektródot és a mérőedényt mossuk ki desztillált vízzel.

3. A gyakorlat kiértékelése

A koncentrációk, aktivitási koefficiensek és a térfogat értékek ismeretében számítsa ki az oldatok bromid ion aktivitását. Ábrázolja a mért potenciálértékeket a bromidion aktivitás logaritmusának függvényében.

A kevert oldatos mérések során felvett, a különböző oldatokban nyert görbéket ábrázolja egy diagramban. Határozza meg minden mérési sorozatból az elektród meredekségét. A csak elsődleges ionok jelenlétében felvett görbéből határozza meg a grafikusán az elektród kimutatási határát is.

A kevert oldatos mérésekből az 1. ábrán bemutatott módon határozza meg a (4) egyenlet alkalmazásával a szelektivitási együttható értékeit a különböző klorid ion aktivitások mellett. Ábrázolja a szelektivitási együttható értékét a kloridion aktivitás függvényében.

A különoldatos módszerrel történő kiértékeléshez egy diagramban ábrázolja az elektród potenciált az illető ion aktivitásának függvényében (egyszer az elsődleges, egyszer a zavaró ion esetén. Figyelembe kell vennie, hogy a közepes aktivitási koefficiensek eltérőek lehetnek). A két görbéből a 2. ábrának megfelelően két, azonos aktivitáshoz tartozó potenciálnál, valamint azonos potenciálhoz tartozó két aktivitásból is számítsa ki a szelektivitási együttható értékét.

Eszközök: laboratóriumi pH mérő, mágneses keverő, Metrohm precíziós buretta, 10 ml-es csapos buretta

Vegyszerek: KBr oldat 10^{-2} M, KCl oldat 10^{-2} M, desztillált víz

Beadandó eredmények: az elektród kimutatási határa, 3 szelektivitási együttható kevert, és 2 szel. együttható külön oldatos módszerrel meghatározva. Az elektród meredeksége az elsődleges ill. a zavaró ionokat tartalmazó oldatban. 5 kalibrációs görbe.

Melléklet

Ammónium ion szelektív elektród készítése

A gyakorlatvezető által kijelölt, előzőleg elkészített membránból a megfelelő méretű dugófürővel kis körlapot vágunk ki és üveglemezre helyezzük. A PVC elektródtest végét közepes polírpapírral (durva csiszoló nem alkalmas!!!!) az asztallapon szárazon felpolírozzuk, majd az elektród testről a szemcséket puha ecsettel eltávolítjuk. Ez után kis óraüvegbe vagy petricsészébe kevés (max. 1 ml) tetrahydrofuránt (THF) öntünk és az elektród testet belemártjuk. Kb. 3-10 másodperc múlva kivesszük, lerázzuk a THF cseppeket a végéről és az áztatott végét az előzőleg kivágott membránra szorítjuk. Kb. 10 perc száradás után a gyakorlatvezető által kijelölt töltőoldattal kb. kétharmad részig töltjük az elektródtestet. Végül az elektromos elvezetést biztosító ezüst szálát rögzítjük az elektródtestben.