

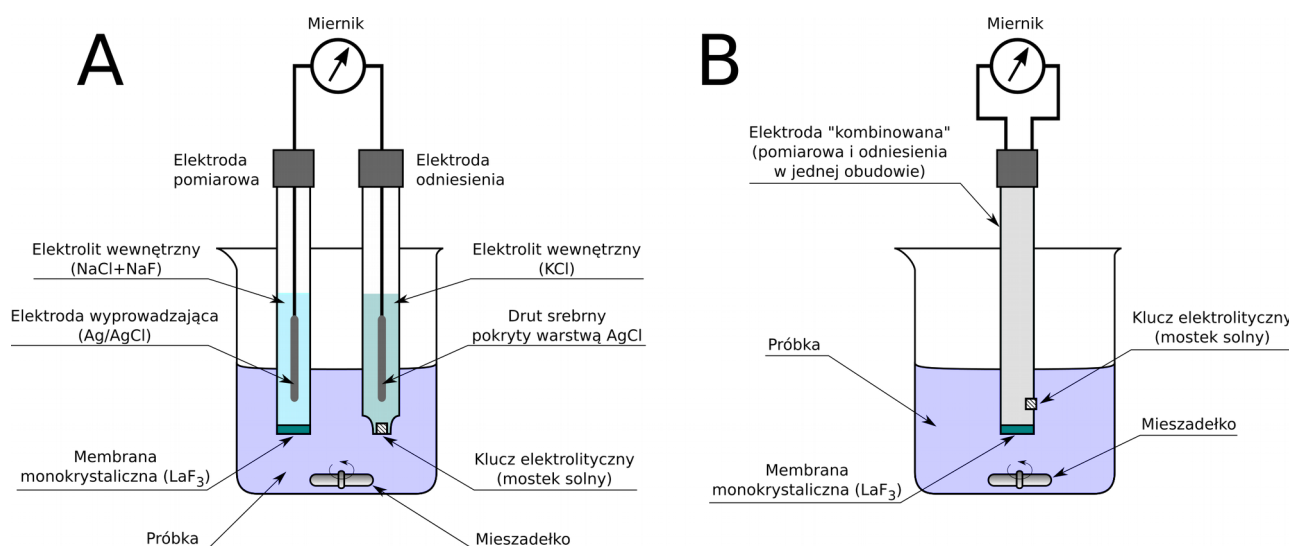
Oznaczanie zawartości fluorków w naparze herbacianym z wykorzystaniem potencjometrii bezpośredniej

Celem tego ćwiczenia laboratoryjnego jest zbadanie zawartości jonów fluorkowych w naparach herbacianych i zapoznanie studentów z najbardziej wygodną metodą wykonania tego oznaczenia czyli potencjometrią bezpośrednią z użyciem czułej na fluorki membranowej elektrody jonoselektywnej.

1. Wprowadzenie

Potencjometria jest metodą elektroanalityczną, w której stężenie (aktywność) jonów mierzone jest za pomocą ogniwa elektrochemicznego. Ogniwo to składa się z dwóch, specjalnie dobranych elektrod. Jedna z tych elektrod nazywana jest **elektrodą odniesienia**, a druga **elektrodą pomiarową** lub **wskaźnikową**. Kiedy zestaw tych dwóch elektrod zanurzymy w badanej próbce, powstanie ogniwo elektrochemiczne (pod warunkiem, że badana próbka jest elektrolitem, czyli przewodzi prąd), a każda z elektrod, z osobna, uzyskuje właściwość zwaną potencjałem. Najważniejszą (z naszego punktu widzenia) cechą powstałego ogniwa jest jego Siła ElektroMotoryczna (SEM), czyli innymi słowy napięcie, które to ogniwo wytwarza. SEM (E) ogniwa to różnica pomiędzy potencjałem elektrody wskaźnikowej (E_{ind}) a potencjałem elektrody odniesienia (E_{ref}):

$$E = E_{ind} - E_{ref} \quad (\text{Równanie 1})$$



Rysunek 1: Zestaw pomiarowy do oznaczania fluorków przy użyciu; (A) dwóch oddzielnych elektrod, (B) tak zwanej elektrody "kombinowanej".

Potencjał pojedynczej elektrody zależy od wielu czynników i może być opisany równaniem Nernsta:

$$E_x = E^o + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (\text{Równanie 2})$$

gdzie:

E_x	-	potencjał elektrody
E^o	-	potencjał standardowy elektrody (stała)
R	-	uniwersalna stała gazowa,
T	-	temperatura bezwzględna (w stopniach Kelvina)
z	-	ilość elektronów wymienianych w reakcji
F	-	stała Faradaya
$\ln$	-	logarytm naturalny (podstawa $e = 2,718281828$)
a_{ox}, a_{red}	-	aktywność formy utlenionej i zredukowanej analitu

Powyższe równanie (Równanie 2), może być zastosowane do obliczenia potencjału elektrod redoks, to znaczy takich dla których reakcje redukcji-utleniania są źródłem potencjału i obie postaci jonów, na różnych stopniach utlenienia, są jednocześnie obecne w roztworze. Na przykład w przypadku elektrody miedziowej, reakcja redoks i równanie Nernsta będą wyglądać następująco:



$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = E_{Cu^{2+}/Cu^0}^o + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \ln\left(\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Cu^0}}\right) \quad (\text{Równanie 4})$$

Obecnie w potencjometrii rzadko korzysta się z typowych elektrod redoks. Są one stosowane, ale jedynie w sporadycznych przypadkach. W chwili obecnej większość pomiarów potencjometrycznych odbywa się z wykorzystaniem tzw. **jonoselektywnych elektrod membranowych** (*ang. ISE*). Jonoselektywne elektrody membranowe są specjalnym typem elektrod. Na ich powierzchni nie zachodzą reakcje redoks, a potencjał wynika z różnicy stężeń danego jonu po obu stronach membrany stanowiącej część ISE. Membrana ta jest najważniejszą częścią elektrody. Jest ona odpowiedzialna za selektywność i czułość ISE. Membrana może być wykonana na wiele sposobów i z różnych materiałów. Może być wykonana ze szkła, pojedynczego kryształu, wielu małych kryształów lub polimeru. W przypadku elektrod jonoselektywnych przeznaczonych do pomiaru zawartości fluorków, membrana jest zazwyczaj wykonana z pojedynczego kryształu fluorku lantanu (LaF_3) domieszkowanego fluorkiem europu (EuF_2).

W **praktyce laboratoryjnej** potencjał ISE opisuje się najczęściej, nieco uproszczoną wersją równania Nernsta:

$$E_x = K + S \cdot \log(c_x) \quad (\text{Równanie 5})$$

gdzie: E_x	-	potencjał elektrody czułej na jon x
K	-	stała zależna od rodzaju i egzemplarza elektrody
S	-	nachylenie charakterystyki elektrody
c_x	-	stężenie jonów x ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
$\log$	-	logarytm dziesiętny

Potencjał **elektrody pomiarowej** jest bezpośrednio związany ze stężeniem (aktywnością) jonu na który elektroda jest czuła. **Elektroda odniesienia** jest wybierana w taki sposób, aby jej potencjał był stały i niezależny od składu próbki. W efekcie, **napięcie ogniwa pomiarowego** zależy tylko od stężenia jonu na który czuła jest elektroda pomiarowa (w przypadku tego ćwiczenia, od stężenia fluorków).

2. Uwagi praktyczne

Dokonując pomiarów potencjometrycznych należy wziąć pod uwagę trzy ograniczenia. Po pierwsze, trzeba pamiętać, że *Równanie 5* obowiązuje tylko dla roztworów bardzo rozcieńczonych, gdyż wtedy aktywność jonów praktycznie odpowiada ich stężeniu. Ponadto, jeżeli próbki będą znacząco różniły się pod względem siły jonowej, **aktywności** jonów fluorkowych będą w nich różne, nawet pomimo faktu, że **stężenia** są takie same. Po trzecie, elektrody reagują jedynie na wolne jony.

Dlatego też należy podjąć pewne środki aby pomiary były miarodajne i wiarygodne. W przypadku fluorków (F^-) osiąga się to pomocą buforu całkowitej siły jonowej (TISAB). Buforu TISAB dodaje się do wszystkich próbek w celu utrzymania wysokiej i stałej wartości siły jonowej. Ponadto TISAB zawiera bufor utrzymujący pH próbek przy ustalonej wartości (dla pH poniżej około 5, znaczna część jonów F^- będzie występować w formie HF lub HF_2^-). Dodatkowo TISAB zawiera środek kompleksujący (CDTA), który tworzy kompleksy z kationami wielowartościowymi (np. Al^{3+}), które w przeciwnym razie mogą wpływać na wyniki oznaczania fluorków.

3. Instrukcja

3.1. Sprzęt laboratoryjny

- potencjometr (1 sztuka)
- fluorkowa elektroda jonoselektywna (kombinowana) (1 sztuka)
- kolby miarowe 100 ml (6 sztuk)
- pojemniki z polietylenu 50 ml (8 sztuk)
- pipety 10 ml (1 sztuka)

- pipety 25 ml (8 sztuk)
- mieszadło z mieszadelką magnetycznym (1 sztuka)
- zlewka 250 ml (6 sztuk)

3.2. Odczynniki

- roztwór wzorcowy fluorków (1 mg F⁻/ ml)
- bufor TISAB

3.3 Próbki

Studenci proszeni są o przyniesienie na zajęcia po jednej saszetce (lub ok. 2 g) trzech lub czterech różnych gatunków herbaty. **Nie powinny** to być herbaty owocowe.

Przygotowanie próbek:

Podczas pomiaru próbki powinny mieć temperaturę pokojową, więc należy przygotować je na początku ćwiczenia. Porcję badanej herbaty umieścić w zlewce 250 ml i zalać około 200 ml wrzącej wody. Przykryć szkiełkiem zegarkowym i pozostawić na około 5 minut. Po tym czasie odsączyć fusy a roztwór ochłodzić stawiając go na parapecie przy otwartym oknie.

Przygotowanie roztworów kalibracyjnych:

Do każdego roztworu używać dedykowanej pipety!

Roztwór podstawowy: dodać 20 ml roztworu wzorcowego fluorków (1 mg F⁻/ ml) do kolby o pojemności 100 ml. Uzupełnić do kreski wodą destylowaną, zamknąć korkiem i **dobrze wymieszać**. Obliczyć stężenie molowe tego roztworu.

Roztwór kalibracyjny nr 1: dodać 10 ml roztworu podstawowego do kolby miarowej o pojemności 100 ml. Uzupełnić do kreski wodą destylowaną, zamknąć korkiem i **dobrze wymieszać**. Obliczyć stężenie molowe tego roztworu.

Roztwór kalibracyjny nr 2: dodać 50 ml roztworu kalibracyjnego nr 1 do kolby o pojemności 100 ml. Uzupełnić do kreski wodą destylowaną, zamknąć korkiem i **dobrze wymieszać**. Obliczyć stężenie molowe tego roztworu.

Roztwór kalibracyjny nr 3: dodać 20 ml roztworu kalibracyjnego nr 2 do kolby o pojemności 100 ml. Uzupełnić do kreski wodą destylowaną, zamknąć korkiem i **dobrze wymieszać**. Obliczyć stężenie molowe tego roztworu.

Roztwór kalibracyjny nr 4: dodać 50 ml roztworu kalibracyjnego nr 3 do kolby o pojemności 100 ml. Uzupełnić do kreski wodą destylowaną, zamknąć korkiem i **dobrze wymieszać**. Obliczyć stężenie molowe tego roztworu.

Roztwór kalibracyjny nr 5: dodać 20 ml roztworu kalibracyjnego nr 4 do kolby o pojemności 100 ml. Uzupełnić do kreski wodą destylowaną, zamknąć korkiem i **dobrze wymieszać**. Obliczyć stężenie molowe tego roztworu.

Przygotowanie krzywej wzorcowej/zbadanie charakterystyki używanej elektrody:

Dodać dokładnie 20 ml roztworu kalibracyjnego i 20 ml roztworu TISAB do czystego i suchego pojemnika z polietylenu. Ostrożnie umieścić mieszadło magnetyczne w roztworze i postawić pojemnik na mieszadle. Rozpocząć mieszanie zawartości pojemnika, a następnie zanurzyć końcówkę elektrody w roztworze. Po ustabilizowaniu się odczytu potencjometru, zapisać go. Po zapisaniu wyniku pomiaru, wyjąć z pojemnika mieszadło, przemyć je wodą destylowaną i osuszyć za pomocą ręcznika papierowego lub chusteczki higienicznej. Podobnie postąpić z elektrodą. Po wyjęciu jej z roztworu, opłukać wodą destylowaną i **bardzo ostrożnie** osuszyć ręcznikiem lub chusteczką. **Nie wolno dopuścić aby do roztworów kalibracyjnych dostała się jakakolwiek substancja (woda, inny roztwór kalibracyjny, etc.)!** Powtórzyć tę procedurę dla wszystkich roztworów kalibracyjnych. Zacząć od najbardziej rozcieńczonego. Każda grupa studentów wykona pełną kalibrację swojej elektrody.

Przygotować krzywą kalibracyjną (charakterystykę) swojej elektrody, czyli sporządzić wykres przedstawiający zależność pomiędzy zmierzonym sygnałem (oś Y) a logarytmem dziesiętnym ze stężenia molowego fluorków (oś X).

Analiza próbek:

Dodać dokładnie 20 ml próbki i 20 ml roztworu TISAB do czystego i suchego pojemnika z polietylenu. Ostrożnie umieścić mieszadło magnetyczne wewnątrz pojemnika, pojemnik postawić na mieszadle. Rozpocząć mieszanie zawartości pojemnika, a następnie zanurzyć końcówkę elektrody fluorkowej w próbce. Po ustabilizowaniu się odczytu potencjometru, zapisać go. Po zapisaniu wyniku pomiaru, wyjąć z pojemnika mieszadło, przemyć je wodą destylowaną i osuszyć za pomocą ręcznika papierowego lub chusteczki higienicznej. Podobnie postąpić z elektrodą. Po wyjęciu jej z roztworu, opłukać wodą destylowaną i **bardzo ostrożnie** osuszyć ręcznikiem lub chusteczką. Powtórzyć tę procedurę dla pozostałych próbek.

4. Sprawozdanie

Omówić wpływ fluorków na środowisko i zdrowie ludzi. Przedstawić źródła fluorków i fluoru w środowisku. Krótko opisać eksperyment laboratoryjny, przedstawić wszystkie dane pomiarowe i wykresy.

Określić nachylenie charakterystyki elektrody. Skomentować czy i o ile różni się ono od teoretycznego (nernstowskiego). Korzystając z charakterystyki (krzywej kalibracyjnej) swojej elektrody, określić stężenie fluorków w każdej z badanych próbek. Stężenia przeliczyć na $\mu\text{g/L}$. Wymienić swoje wyniki (**stężenia F^-**) z pozostałymi grupami i podać wynik ostateczny jako średnią wyników wszystkich grup wraz z przedziałem ufności ($P=95\%$). Zamieścić przykładowe obliczenia.

Porównać uzyskany wynik z danymi literaturowymi (**co najmniej 3 niezależne źródła**), skomentować. **Ważne!** Niektóre źródła podają zawartość fluorków w **suszu herbacianym**, natomiast w trakcie ćwiczenia badamy zawartość fluorków w **naparze**.

Sprawozdanie w formacie PDF przesłać na adres e-mailowy prowadzącego.

*Uwaga! W internecie można znaleźć opis metodyki oraz wyniki oznaczania fluorków w herbacie wykonane przez członków jednego z polskich studenckich kół naukowych. **To jest przykład, jak nie należy badać zawartości fluorków.** Zadanie dla chętnych (ekstra punkty): znaleźć błędy we wspomnianej publikacji i przedstawić je w sprawozdaniu, wraz z krótkim wyjaśnieniem.