

A pH mérése

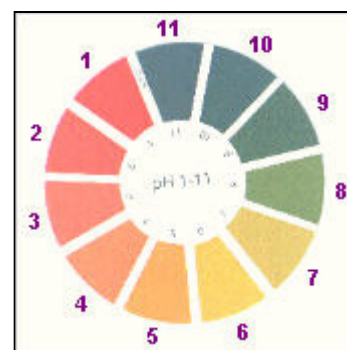
A vizes oldatok kémhatását legegyszerűbben sav-bázis indikátorokkal lehet meghatározni, amelyek lehetnek kétszínűek, illetve univerzál típusúak. Mindkettő forgalomba kerül oldatban, illetve papírra felitva (indikátorpapír).

A **kétszínű indikátorok** egyféle indikátoranyag felhasználásával készülnek. Azt jelzik, hogy a vizsgált oldat pH-ja az indikátor átcsapási tartománya alatt vagy fölött található. Ilyen pl. a lakmuspapír, amely savas közegben piros, lúgos közegben kék színű és a fenolftalein oldat, amely pH > 8 esetén rózsaszín, alatta pedig színtelen.

Néhány indikátor színe és átcsapási tartománya

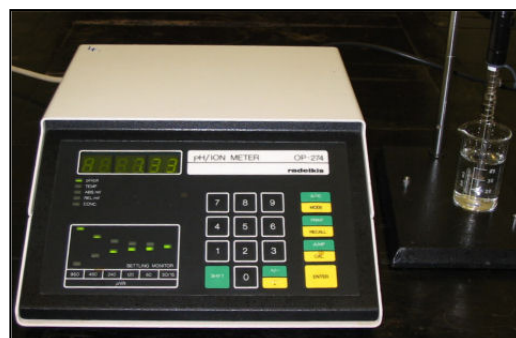
indikátor	színe kisebb pH-nál	pH-tartomány	színe a nagyobb pH-nál
timolkék	vörös	1,2 - 2,8	sárga
metilnarancs	narancsvörös	3,1 - 4,4	narancssárga
brómkrezolzöld	sárga	4,0 - 5,6	kék
metilvörös	vörös	4,4 - 6,2	sárga
brómtimolkék	sárga	6,2 - 7,6	kék
neutrálvörös	vörös	6,8 - 8,0	sárga
timolkék	sárga	8,0 - 9,6	kék
fenolftalein	színtelen	8,0 - 10,0	vörös
timolftalein	színtelen	9,4 - 10,6	kék

Az **univerzál indikátorok** többféle indikátor felhasználásával készülnek. Színváltásuk általában az 1–14 közötti pH-tartományra terjed ki. Érzékenységük különböző. Vannak olyanok, amelyek 1 pH egységenként mutatnak eltérő színt, és vannak érzékenyebbek, amelyek színe 0,5 pH egységenként változik. Az ennél érzékenyebb univerzál indikátorok általában csak szűkebb pH intervallumban működnek, viszont érzékenységük a 0,1-0,2 pH egységet is elérheti.



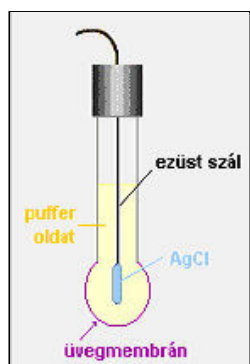
Az oldat pH-ját kolorimetriás vagy potenciometriás méréssel lehet pontosabban meghatározni.

- A **kolorimetriás módszernél** néhány csepp indikátort tartalmazó vizsgálandó oldat színét hasonlítjuk össze egy ismert pH-jú, ugyanazt az indikátort tartalmazó pufferoldat színével. Az megfelelő indikátor kiválasztásához szükséges ismerni az oldat közelítő pH-ját, amelyről előzetesen univerzál indikátor segítségével tájékozódhatunk. Kolorimetriás módszerrel a színtelen oldatok pH-ját ~0,1 pH-egység pontossággal lehet meghatározni.
- A pH legpontosabb meghatározása **potenciometriás módszerrel** történik. A potenciometria az elektrolit-oldatba merülő elektród felületén kialakuló potenciál mérésén alapuló *elektroanalitikai módszer*. Mivel egy elektród potenciálját mindig csak egy másik elektródhoz viszonyítva lehet meghatározni, a közöttük kialakuló feszültségkülönbség mérésével, ezért a mérő-elektrodot egy referenciaelektroddal galvánelemmé kapcsolják össze.



A pH meghatározására **mérőelektrodként** *üvegelektrodot* alkalmaznak, **referenciaelektrodnak** *másodfajú* *elektrodokat* használnak. A galvánelem elektromotoros erejéből a pH kiszámítható, illetve a pH mérésére szolgáló készülékek mindjárt pH egységekben jelzik a mérési eredményt. Ennek érzékenysége elérheti 0,001 pH-egységet.

A pH-érzékeny **üvegelektrod** különleges összetételű, nagy elektromos vezetőképességű és kis olvadáspontú üvegből készített membrán. Az üvegmembrán erősebb falú üvegcsőre van forrasztva. Az elektród belsejében nagy kapacitású, 6-7 pH-jú pufferoldat van, amelybe kivezetőként ezüst/ezüst-klorid elektród merül. Az elektród lényegében egy vékonyfalú üveggömb (membrán), amely vizes oldattal érintkezve vizet vesz fel, több molekula vastagságú rétegben megduzzad, és az oldat H^+ -jaival ioncsere-egyensúlyt alakít ki. A membránon kialakuló potenciált a két oldalon lévő H^+ -koncentrációk aránya határozza meg. Az üveggömb belsejében a pufferoldat révén állandó a $[H^+]$, így **az elektródpotenciál** egyedül a külső H^+ -koncentrációtól, azaz **az oldat pH-jától fog függeni**. Ha az elektródot különböző pH-jú oldatokba mártjuk, az üveg felszínén kialakuló potenciál tág pH-intervallumban lineárisan változik a pH-val.



Az üvegelektrod potenciálját a NERNST-egyenlet alapján számíthatjuk:

$$E = (RT / F) \ln [H_3O^+]$$

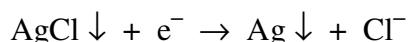
25 °C-on és lg-t használva: **E = 0,0591 pH**

Erősen lúgos közegben az üvegelektrodok a ténylegesnél kisebb pH-értéket mérnek (alkálihiba). Általános használatuk a pH = 0 - 13 pH-intervallumra terjed ki. Az üvegelektrod bármilyen összetételű vizes oldatban használható. Maximális mérési pontossága pufferolt oldatokban 0,001 pH-egység. A mindennapi gyakorlatban pufferolt oldatban 0,01 pH-, nem pufferolt oldatokban 0,05 pH-egység.

Az **összehasonlító vagy vonatkozási elektródok** olyan elektródok, amelyek potenciálja állandó, és jól ismert. Általában másodfajú elektródokat használunk ilyen célra. A gyakorlatban legelterjedtebb a kalomel- (Hg/Hg_2Cl_2) és az ezüst/ezüst-klorid elektród.

Az **ezüst/ezüst-klorid-elektrod** klorid-ionokat tartalmazó oldatba merülő ezüstszál, amelyre ezüst-kloridot választottunk le.

A potenciálmegszabó elektródfolyamat:

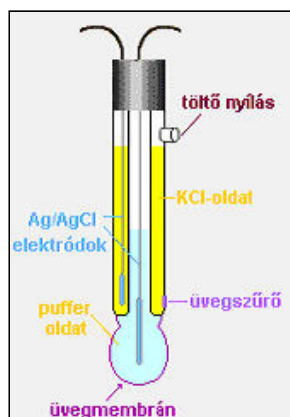
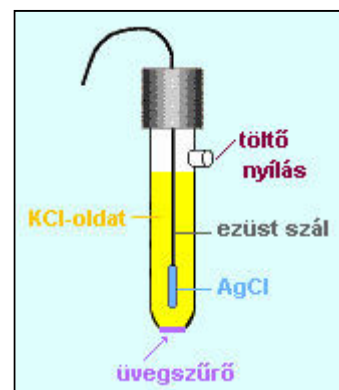


így az elektródpotenciál a klorid-ion függvénye lesz:

$$E = E^{\circ 1} - (RT / F) \ln [Cl^-]$$

$$E^{\circ 1} = E^{\circ} + (RT / F) \ln L_{AgCl}$$

(L_{AgCl} : az ezüst-klorid oldhatósági szorzata)



Napjainkban általánosan használunk ún. **kombinált elektródot**, amely egybeépítve tartalmazza a mérő és az összehasonlító elektródot is (az üvegelektroddal össze van építve a referenciaelektrod). Ekkor az elektród szára duplafalu üvegcső, amelyben az összehasonlító elektród (szintén $Ag/AgCl$) a külső térrészben található. Ezt az oldatteret $AgCl$ -dal telített, $1,0 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú KCl -oldattal rendszeresen fel kell tölteni, mert egy kicsiny kerámia-szűrőn keresztül érintkezik a mérendő oldattal, és mennyisége folyamatosan csökken.

Az üvegelektrodok *helyes működéséhez* a



membránrésznek duzzadt állapotban kell lenni. Ezt az első használatbavételkor savas ($0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl) aktiválással (*kondicionálással*) érjük el, majd desztillált vízben való tárolással tartjuk fent. Az üvegelektrodot **védni kell a mechanikai sérülésektől**, mert könnyen keletkezik rajtuk hajszálrepedés, ami a pontos mérést lehetetlenné teszi. Az üvegmembrán használat nélkül - szárazon, vagy desztillált vízben történő tárolás esetén - is kb. egy év alatt előregszik, minősége romlik.

A pH mérése potenciometriás módszerrel

A pH meghatározására legtöbbször a közvetlen koncentrációmérés, **direkt potenciometria**, módszerét használjuk. Ekkor az oldat pH-ja és a mért potenciálkülönbség linearitását előzetesen két pontosan ismert pH-jú pufferoldat segítségével állítjuk be (**a pH-mérő illesztése**). A módszer igen gyors meghatározást tesz lehetővé, azonban ügyelni kell a pontosságra, mert kis mennyiségű hígítóvíz is hibát okoz. A pH ezzel az eljárással $0,01$ egység pontossággal határozható meg.

A méréseink pontosságát növeli, ha a vizsgálandó oldatunk koncentrációja lehetőség szerint a két kalibráló oldat koncentrációja közé esik. Az illesztést célszerű **gyárilag garantált koncentrációjú**, illetve pH-jú **oldatokkal** végezni. Ezek standard- és puffer-oldatok, illetve puffer-tabletták és -tasakok formájában kerülnek forgalomba.

pH mérés – bemutató kísérlet

Szükséges eszközök:

pH-mérő, kombinált üvegelektrod
25 és 100 cm^3 -s poharak
automata pipetta, hegyekkel
adagoló tartály
illesztő-oldatok

Szükséges anyagok:

$0,100 \text{ mol/dm}^3$ HCl
 $0,100 \text{ mol/dm}^3$ NaOH
 $0,200 \text{ mol/dm}^3$ ecetsav - nátrium-acetát puffer (1:1)
 $0,100 \text{ mol/dm}^3$ NaCl
háztartási vegyszerek

1. A Radelkis OP-211/2 típusú pH-mérő illesztése

Legalább 10 perccel a mérések megkezdése előtt a műszert be kell kapcsolni, hogy kellően „bemelegedjen”. *Szereljük össze a pH-mérő berendezést:* fogjuk állványba és csatlakoztassuk kábellel a készülék megfelelő helyére a kombinált üvegelektrodot! Ügyeljünk arra, hogy az összehasonlító elektród terében a folyadék szintje a töltőnyílás alatt legfeljebb kb. 5 mm-re legyen! Ha alacsonyabban áll, töltsük fel ezüst-kloriddal telített 1 mol/dm^3 KCl-oldattal! A töltőnyílást hagyjuk nyitva az illesztés és a pH-mérés alatt! Az elektródot desztillált vízzel öblítsük le, és puha szűrőpapírral töröljük szárazra! *Végezzük el a kalibrálást:* Tiszta, száraz 25 cm^3 -es mérőpohárkákat töltsünk kb. 2/3-ig az egyes illesztő-oldatokkal! Az illesztést mindig olyan oldattal kezdjük, amelynek pH-ja $7,0 \pm 1,5$ egység! Merítsük a $\text{pH}=7,xx$ oldatba a kombinált elektródot úgy, hogy a csőszáron levő kis kerámiaszűrő is a folyadék felszíne alatt legyen! *Az elektród kiemelését, mosását és törlését mindig nem mérő állásban végezzük! Az oldatok cseréjekor ne felejtsük el az elektródot leöblíteni és megtörölni!* (**az összes oldat maradékát az 1. tartályban – savak, bázisok – gyűjtjük**)

2. Pufferhatás vizsgálata

Három pohárba adagoló tartályból mérjünk ki $15,0 \text{ cm}^3$ pufferoldatot, másik háromba ugyanennyi nátrium-klorid oldatot! Automata pipettával az egyikhez adjunk $5,0 \text{ cm}^3$ desztillált vizet, a másikhoz $5,0 \text{ cm}^3$ sósavat, a harmadikhoz $5,0 \text{ cm}^3$ nátrium-hidroxidot, majd sorban mérjük meg az oldatok pH-ját! *Milyen eltéréseket tapasztalunk?*

3. Hétköznapi „vegyszer-oldatok” kémhatása

Mérjük meg különböző háztartási vegyszerek pH-ját! Használhatunk pl. háztartási ecetet, citromlét, üdítőitalokat, vízzel elkevert szódabikarbónát, nátrium-benzoátot, mosogatószert, mosóport, fehérítőket, stb. *Értelmezzük a mért adatokat!*