

فصل ۱۷

روشهای پتانسیل سنجی

در فصل ۱۴ نشان دادیم که پتانسیل یک الکترود نسبت به الکترود هیدروژن استاندارد توسط غلظت یک یا چند گونه در محلولی که الکترود در آن فرو رفته است تعیین می شود. این فصل با اندازه گیری پتانسیل الکترودها و به کارگیری این داده ها برای تعیین غلظت آنالیتها سروکار دارد [۱]. روشهای تجزیه ای مبتنی بر اندازه گیریهای پتانسیل را روشهای پتانسیل سنجی می نامند.

۱۷ الف اصول کلی

در شکل ۱۴-۳ نشان دادیم که مقادیر مطلق برای پتانسیل نیم سلول منفرد را نمی توان در آزمایشگاه تعیین کرد. یعنی، تنها پتانسیل سلول را می توان به طور تجربی به دست آورد. شکل ۱۷-۱ یک سلول نوعی را برای تجزیه پتانسیل سنجی نشان می دهد. سلول را می توان به صورت زیر نمایش داد:

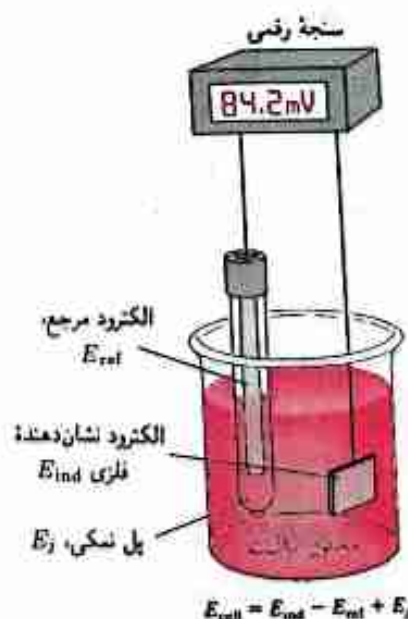
$$\underbrace{\text{الکترود نشان دهنده}}_{E_{ind}} | \underbrace{\text{محلول آنالیت}}_{E_j} | \underbrace{\text{پل نمکی}}_{E_{ref}} | \underbrace{\text{الکترود مرجع}}_{E_{ref}}$$

الکترود مرجع در این نمودار نیم سلولی با پتانسیل الکترود دقیقاً معلوم E_{ref} است که مستقل از غلظت آنالیت یا هر یون دیگری در محلول مورد مطالعه است. طبق قرارداد، الکترود مرجع را همیشه به عنوان آنند در اندازه گیریهای پتانسیل سنجی در نظر می گیرند. الکترود نشان دهنده که در محلول آنالیت فرو رفته است پتانسیلی تولید می کند، E_{ind} ، که به فعالیت آنالیت وابسته است. اکثر الکترودهای نشان دهنده به کار گرفته شده در پتانسیل سنجی در جواب خود بسیار گزینشی اند.

سومین جزء سازنده سلول پتانسیل سنجی پل نمکی است که از مخلوط شدن اجزای سازنده محلول آنالیت با اجزای سازنده الکترود مرجع جلوگیری می کند. به طوری که در فصل ۱۴ مشاهده شد، یک پتانسیل E_j در عرض دو اتصال مایع سازنده پل نمکی به وجود می آید. پتانسیل سلولی که هم اکنون بررسی کردیم با معادله زیر داده می شود:

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad (1-17)$$

الکترود مرجع در این متن همیشه به عنوان آنند در نظر گرفته می شود.



شکل ۱۷-۱ سلول برای تجزیه پتانسیل سنجی.

اولین جمله در طرف راست حاوی اطلاعاتی است که در مورد غلظت آنالیت جستجو می‌کنیم. بنابراین، تجزیه پتانسیل سنجی شامل اندازه‌گیری پتانسیل سلولی است که این پتانسیل برای پتانسیلهای مرجع و اتصال تصحیح می‌شود و غلظت آنالیت از پتانسیل الکتروده نشان‌دهنده محاسبه می‌گردد.

در بخشی که در زیر می‌آید، منابع سه پتانسیلی را که در طرف راست معادله ۱۷-۱ ظاهر می‌شوند بررسی می‌کنیم.

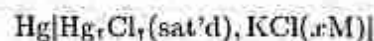
۱۷ ب الکترودهای مرجع

الکتروده مرجع ایده‌آل پتانسیلی دارد که دقیقاً معلوم و ثابت است و نسبت به ترکیب محلول آنالیت غیرحساس است. علاوه بر این، الکتروده مرجع باید مقاوم باشد، به‌سبب سوار شدن و بر اثر عبور جریانهای کوچک پتانسیل آن باید ثابت باقی بماند.

الکتروده هیدروژن استاندارد الکتروده مرجع جهانی برای گزارش پتانسیل نسبی نیم‌سلولهاست. جریان گاز مورد نیاز برای عمل الکتروده هیدروژن تا حدی خطرناک است و تهیه و نگهداری سطوح پلاتین داده‌شده مشکل خواهد بود. در نتیجه، اغلب الکترودهای مرجع ثانویه مناسبتری جایگزین الکتروده هیدروژن استاندارد شده‌اند. پتانسیل این الکترودهای مرجع ثانویه نسبت به الکتروده هیدروژن استاندارد با دقت اندازه‌گیری شده‌است و بنابراین داده‌های جمع‌آوری‌شده با این الکترودها را می‌توان نسبت به الکتروده هیدروژن استاندارد تبدیل کرد.

۱۷ ب الکترودهای کالومل

الکتروده کالومل را می‌توان به‌طور شمایی نمایش داد:



که در آن x : نشانگر غلظت مولار پتاسیم کلرید در محلول است. سه غلظت از پتاسیم کلرید به‌کار گرفته می‌شود: ۱M، ۰.۱M و ۱M (سیرشده) (حدود ۴.۶M). الکتروده کالومل سیرشده (SCE) متداولترین الکتروده کالومل است، زیرا به‌سبب تهیه می‌شود. عیب عمده این الکتروده ضریب دمایی نسبتاً بزرگ آن است که تنها در موارد نادری مهم است که در آنها تغییرات دمایی قابل توجهی طی اندازه‌گیری تحقق می‌یابد. پتانسیل الکتروده کالومل سیرشده در ۲۵°C برابر ۲۲۴۴ mV است.

واکنش الکتروده در نیم‌سلول کالومل چنین است:

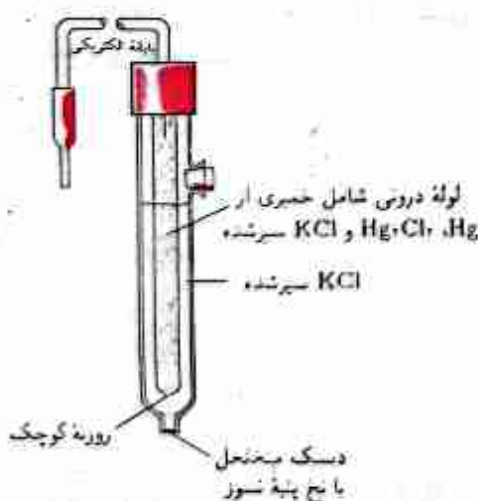


جدول ۱۷-۱ ترکیب و پتانسیل الکترودهی را برای متداولترین الکترودهای کالومل در اختیار می‌گذارد. توجه کنید که این نیم‌سلولها تنها در غلظت پتاسیم کلرید با یکدیگر تفاوت دارند؛ تمامی با جیوه (I) کلرید سیر شده‌اند.

الکتروده کالومل سیرشده در شکل ۱۷-۲ یک الکتروده تجاری نوعی است. این الکتروده

الکتروده هیدروژن به‌ندرت برای اندازه‌گیریهای روزمره پتانسیل سنجی به‌کار گرفته می‌شود، زیرا کاربرد آن آسان نیست و از نظر آتش‌سوزی خطرآفرین است.

«سیرشده» در الکتروده کالومل سیرشده به غلظت KCl اشاره دارد. تمامی الکترودهای کالومل با Hg_2Cl_2 (کالومل) سیرشده‌اند.



شکل ۱۷-۲ نمودار الکتروده کالومل سیرشده تجاری نوعی.

جدول ۱۷-۱ پتانسیلهای الکترودی برای الکترودهای مرجع به عنوان تابعی از ترکیب و دما.

پتانسیل (برحسب SHE), V					
Sat'd	۳۵M	Sat'd	۳۵M	۰.۱M	دما، °C
** Ag/AgCl	** Ag/AgCl	* کالومل	** کالومل	* کالومل	
		۰.۲۵۲۸		۰.۳۳۶۲	۱۲
۰.۲۰۹	۰.۲۱۲	۰.۲۵۱۱	۰.۲۵۴	۰.۳۳۶۲	۱۵
۰.۲۰۴	۰.۲۰۸	۰.۲۴۷۹	۰.۲۵۲	۰.۳۳۵۹	۲۰
۰.۱۹۹	۰.۲۰۵	۰.۲۴۴۴	۰.۲۵۰	۰.۳۳۵۶	۲۵
۰.۱۹۴	۰.۲۰۱	۰.۲۴۱۱	۰.۲۴۸	۰.۳۳۵۱	۳۰
۰.۱۸۹	۰.۱۹۷	۰.۲۳۷۶	۰.۲۴۶	۰.۳۳۴۴	۳۵

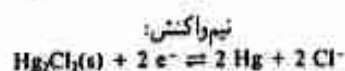
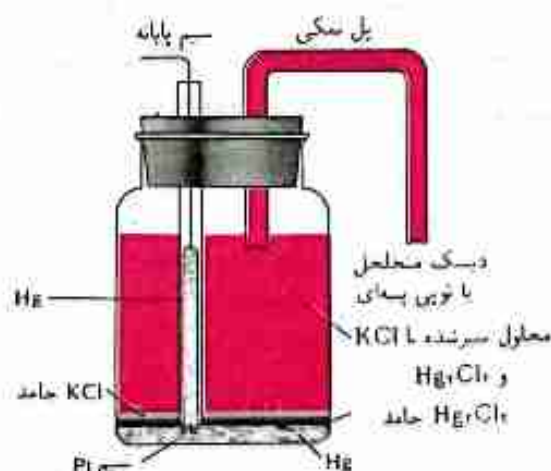
* مرجع ۲.

** مرجع ۳.

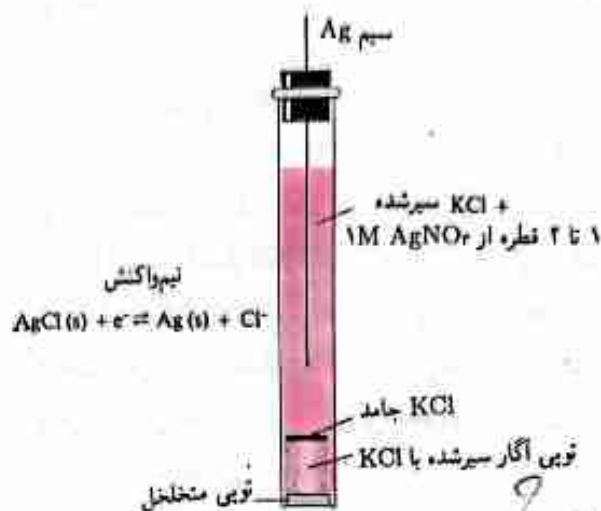
متشکل از یک لوله بیرونی است که طول آن ۵ تا ۱۵ cm و قطر آن ۵ تا ۱ cm است. خمیری از جیوه/جیوه (I) کلرید در پتاسیم کلرید سیر شده در لوله درونی قرار دارد که توسط روزنه کوچکی به محلول پتاسیم کلرید سیر شده موجود در لوله بیرونی متصل است. تماس با محلول آنالیت از طریق یک دیسک متخلخل، یک فیبر متخلخل یا قطعه‌ای از ویکور متخلخل («شیشه تنه») که به انتهای لوله بیرونی مهر و موم شده است برقرار می‌شود.

شکل ۱۷-۳ یک الکترود کالومل سیر شده را نشان می‌دهد که شما می‌توانید از مواد موجود در آزمایشگاه خود بسازید. پل نمکی (بخش ۱۴ الف) تماس الکتریکی را با محلول آنالیت برقرار می‌سازد.

پل نمکی به راحتی توسط پر کردن یک لوله U شکل با ژل رسانایی ساخته می‌شود که با گرم کردن حدود ۵ g از آگار در ۱۰۰ mL آب حاوی حدود ۳۵ g پتاسیم کلرید تهیه می‌شود. هنگامی که محلول سرد شود، به صورت زلی در می‌آید که یک رسانای الکتریکی خوب است.



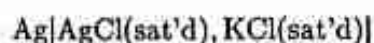
شکل ۱۷-۳ نمودار یک الکترود کالومل سیر شده به سهولت تهیه شده.



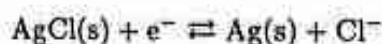
شکل ۱۷-۴ نمودار الکترود نقره/نقره کلرید.

۱۷-۲ الکترود نقره/نقره کلرید

یک سیستم مشابه الکترود کالومل سیر شده متشکل از یک الکترود نقره فروخته در محلولی است که هم نسبت به یتاسیم کلرید و هم نسبت به نقره کلرید سیر شده است:



نیم واکنش چنین است:



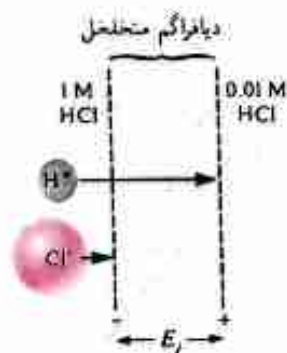
در 25°C ، پتانسیل الکترود کالومل سیر شده نسبت به الکترود هیدروژن استاندارد 0.224V است؛ برای الکترود نقره/نقره کلرید این پتانسیل 0.199V است.

پتانسیل این الکترود در 25°C برابر 0.199V است.

الکترودهای نقره/نقره کلرید با اندازه‌ها، شکلها و غلظت کلرید متفاوت در بازار موجودند (جدول ۱۷-۱). یک الکترود ساده و به سهولت ساخته شده از این نوع در شکل ۱۷-۴ آمده است.

۱۷-۳ پتانسیل اتصال مایع

پتانسیل اتصال مایع در طول مرز بین دو محلول الکترولیتی که ترکیب متفاوتی دارند ظاهر می‌شود. شکل ۱۷-۵ یک اتصال مایع ساده متشکل از محلول 1M هیدروکلریک اسید در تماس با محلول 0.01M از همان اسید را نشان می‌دهد. یک سد متخلخل بی‌اثر مانند یک صفحه شیشه‌ای متخلخل از مخلوط شدن دو محلول جلوگیری می‌کند. هم یونهای هیدروژن و هم یونهای کلرید تمایل دارند تا از عرض این مرز از محلول غلیظتر به محلول رقیقتر نفوذ کنند. نیروی رانشی برای هر یون متناسب است با اختلاف غلظت بین دو محلول. یونهای هیدروژن تا حدی تحرک بیشتری در مقایسه با یونهای کلرید دارند و همان‌طور که در شکل ۱۷-۵ نشان داده شده است یک جدایی بار به وجود می‌آید. طرف رقیقتر مرز به علت نفوذ سریعتر یونهای هیدروژن دارای بار مثبت می‌شود. بنابراین، طرف غلیظتر به علت اضافی یونهای کلرید که کندتر حرکت می‌کنند دارای بار منفی می‌شود. بار به وجود آمده تمایل دارد تا با تفاوت در سرعتی



شکل ۱۷-۵ نمودار شمایی اتصال مایع که پتانسیل اتصال E_j را نشان می‌دهد. طول پیکانها منظر با تحرک نسبی دو یون است.

نفوذ دو یون مخالفت کند، به طوری که شرایط تعادل به سرعت حاصل شود. اختلاف پتانسیل حاصل از این جداسازی بار می تواند به چند صدم ولت برسد.

بزرگی پتانسیل اتصال مایع را می توان با قراردادن یک پل نمکی بین دو محلول به حداقل رساند. در صورتی که تحرک یونهای منفی و مثبت در وسیله تقریباً یکی باشد و چنانچه غلظت های آنها زیاد باشد، پل نمکی بسیار مؤثر خواهد بود. محلول سیر شده پتاسیم کلرید از هر دو جنبه مناسب است. پتانسیل اتصال نهایی یا چنین پلی نوعاً چند میلی ولت است.

تمامی سلولهای به کار گرفته شده برای تجزیه های پتانسیل سنجی حاوی پل نمکی اند که الکتروود مرجع را به محلول آنالیت متصل می سارد. به طوری که خواهیم دید، عدم قطعیت در بزرگی پتانسیل اتصال در عرض این پل، محدودیتی اساسی روی صحت روشهای پتانسیل سنجی تجزیه برقرار می کند.

۱۷ الکترودهای نشان دهنده

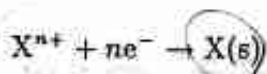
یک الکتروود نشان دهنده ایده آل به سرعت و به طور تکرار پذیر به تغییرات در غلظت یون (یا گروه یونهای) آنالیت جواب می دهد. اگرچه هیچ الکتروود نشان دهنده ای به طور مطلق در جواب خود ویژه نیست، ولی هم اکنون چند الکتروود موجودند که نسبتاً گزینش پذیرند. دو نوع الکتروود نشان دهنده موجود است: فلزی و غشایی.

۱۷-۱ الکترودهای نشان دهنده فلزی

مناسب است که الکترودهای نشان دهنده فلزی را به صورت الکترودهای نوع اول، الکترودهای نوع دوم و الکترودهای اکسایش-کاهش بی اثر طبقه بندی کنیم.

الکترودهای از نوع اول

الکتروود نوع اول قطعه ای از فلز خالص است که در تعادل مستقیم با کاتیون فلز است. یک واکنش تک درگیر است. مثلاً تعادل بین فلز X و کاتیون آن X^{n+} چنین است:



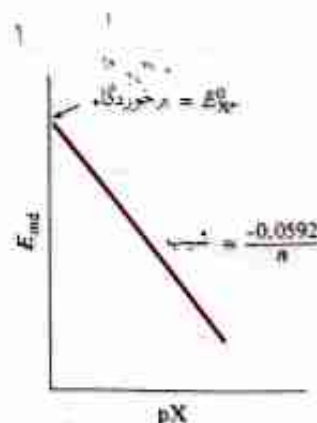
که برای آن

$$E_{ind} = E_{X^{n+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{a_{X^{n+}}} = E_{X^{n+}}^{\circ} + \frac{0.0592}{n} \log a_{X^{n+}} \quad (2-17)$$

که در آن E_{ind} پتانسیل الکتروود در ارتباط با الکتروود فلزی و $a_{X^{n+}}$ فعالیت یون (یا تقریباً غلظت مولار آن، $[X^{n+}]$) است.

اغلب پتانسیل الکتروود، الکتروود نشان دهنده را برحسب تابع p -کاتیون بیان می کنیم. بنابراین، با جایگزینی تعریف pX در معادله ۱۷-۲ خواهیم داشت:

پتانسیل اتصال نهایی در عرض یک پل نمکی نوعی چند میلی ولت است.



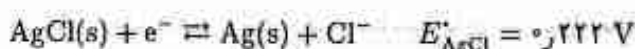
منحنی معادله ۱۷-۳ برای الکتروود از نوع اول.

$$E_{ind} = E_{X^{n+}}^{\circ} - \frac{0.0592}{n} pX \quad (3-17)$$

معادله ۳-۱۷ رفتار تعدادی از فلزات متداول را که به عنوان الکترود نشان دهنده از نوع اول به کار گرفته می شوند با دقت شریح می کند. در مقابل، برخی فلزات سخت تر خصوصاً آهن، کروم، تنگستن، کبالت و نیکل پتانسیلهای تکرار پذیری تولید نمی کنند. علاوه بر این، منحنی پتانسیل الکترود یک فلز از نوع آخری به عنوان تابعی از pX اغلب شیبی به دست می دهد که تا حد زیادی با شیب نظری ($-0.0592/n$) تفاوت دارد. رفتار غیر ایده آل این نوع الکترود را می توان به تشنها و دگرشکلی در ساختار بلوری فلز یا به حضور یک فیلم اکسید روی سطح نسبت داد.

الکترودهای از نوع دوم

فلزات نه تنها به عنوان الکترود نشان دهنده برای یونهای خود عمل می کنند، بلکه همچنین به غلظت آنیونهایی که رسوبهای کم محلول یا کمپلکسهای پایدار با این کاتیونها می سازند جواب می دهند. مثلاً پتانسیل الکترود نقره به طور تکرار پذیری با غلظت یون کلرید در محلول سیر شده ای با نقره کلرید ارتباط دارد. در اینجا، واکنش الکترود را می توان به صورت زیر نوشت:

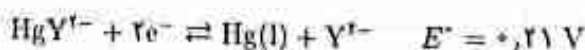


رابطه ترنسست برای این فرایند چنین است:

$$E_{ind} = E_{AgCl}^{\circ} - 0.0592 \log[Cl^-] = 0.222 + 0.0592 pCl \quad (4-17)$$

معادله ۴-۱۷ نشان می دهد که پتانسیل الکترود نقره متناسب است با pCl ، یعنی لگاریتم منفی غلظت یون کلرید. بنابراین، در یک محلول سیر شده با نقره کلرید، الکترود نقره می تواند به عنوان الکترود نشان دهنده از نوع دوم برای یون کلرید عمل کند. توجه کنید که علامت عبارت لگاریتمی برای الکترود از این نوع یا علامت برای الکترود از نوع اول (معادله ۳-۱۷ را ببینید) متضاد است.

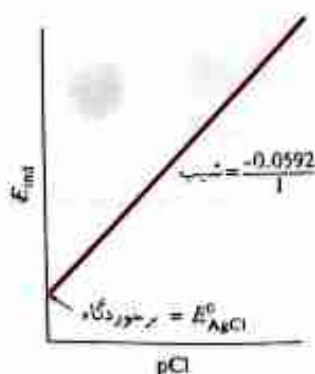
جیوه به عنوان الکترود نشان دهنده از نوع دوم برای EDTA آنیون Y^{4-} عمل می کند. مثلاً هنگامی که مقدار کمی از HgY^{2-} به یک محلول حاوی Y^{4-} اضافه شود، نیم واکنش در کاتد جیوه چنین است:



که برای آن

$$E_{ind} = 0.21 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Y^{4-}]}{[HgY^{2-}]}$$

ثابت تشکیل HgY^{2-} خیلی بزرگ است ($10^{21} \times 63$) و به این ترتیب غلظت کمپلکس اساساً در گستره وسیعی از غلظت Y^{4-} ثابت باقی می ماند. معادله ترنسست برای فرایند را



رسم معادله ۴-۱۷ برای الکترود از نوع دوم.

می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$E = K - \frac{0.0592}{4} \log[Y^{2-}] = K + \frac{0.0592}{4} pY \quad (5-17)$$

که در آن

$$K = 0.21 - \frac{0.0592}{4} \log \frac{1}{[HgY^{2-}]}$$

به این ترتیب الکتروده جیوه الکتروده ارزشمندی از نوع دوم برای تیتراسیونهای EDTA است.

الکترودهای فلزی بی اثر برای سیستمهای اکسایش-کاهش به طوری که در فصل ۱۴ مشاهده شد، یک فلز بی اثر مانند پلاتین، طلا، یا آلومین یا کربن به پتانسیل سیستمهای اکسایش-کاهش که با آنها در تماس است جواب می‌دهد. مثلاً پتانسیل الکتروده پلاتینی که در محلول حاوی سربیم (III) و سربیم (IV) فرو رفته است به صورت زیر است:

$$E_{ind} = E_{Ce(IV)} - 0.0592 \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

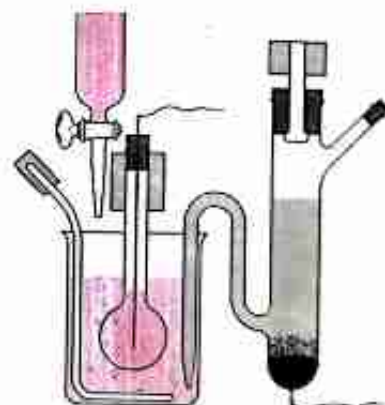
بنابراین، الکتروده پلاتین یک الکتروده نشان‌دهنده مناسب برای تیتراسیون محلولهای شامل سربیم (IV) استاندارد است.

۱۷-۲ الکترودهای غشایی [۴]

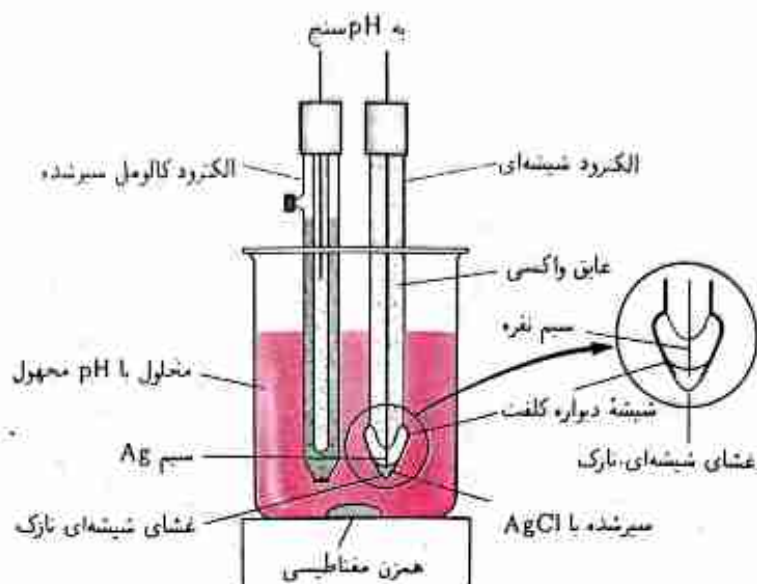
برای سالهای متعددی روش مناسب برای تعیین pH شامل اندازه‌گیری پتانسیلی بود که در عرض غشای شیشه‌ای نازکی که در محلول با غلظتهای متفاوت یون هیدروژن را از یکدیگر جدا می‌کرد به وجود می‌آمد. پدیده‌ای که بر اساس آن اندازه‌گیری استوار بود ابتدا در سال ۱۹۰۶ گزارش شد و در حال حاضر به طور گسترده‌ای توسط پژوهشگران زیادی بررسی شده است. در نتیجه، حساسیت و گزینش پذیری غشاهای شیشه‌ای نسبت به یونهای هیدروژن تا حد زیادی درک شده‌اند. علاوه بر این، این دانش به ابداع انواع دیگری از غشاها منجر شده است که به طور گزینشی نسبت به بیش از دو دوجین یونهای دیگر جواب می‌دهند.

الکترودهای غشایی را گاهی الکترودهای p-یون می‌نامند، زیرا داده‌های به دست آمده از آنها را معمولاً به صورت تابع p نشان می‌دهند، مانند pH، pCa، یا pNO₃. غشاهای به کار رفته در ساختمان این الکترودها را به بلوری و نابلوری دسته‌بندی می‌کنند. غشاهای نابلوری را باز می‌توان به زیرگروههای شیشه‌ای، مایعی و مایعی تثبیت شده دسته‌بندی کرد. در این بخش تمامی این غشاهای یون-p بررسی می‌شوند. علاوه بر این یک لوله گارحس‌کن مبتنی بر غشای نابلوری بررسی می‌شود.

مهم است در آغاز این بحث توجه کنیم که الکترودهای غشایی با الکترودهای فلزی هم از نظر طراحی و هم از نظر اصول با یکدیگر تفاوت بنیادی دارند. الکترودهای شیشه‌ای را برای اندازه‌گیری pH به کار می‌گیریم تا این تفاوتها را نشان دهیم.



اولین الکتروده شیشه‌ای عملی [۵].



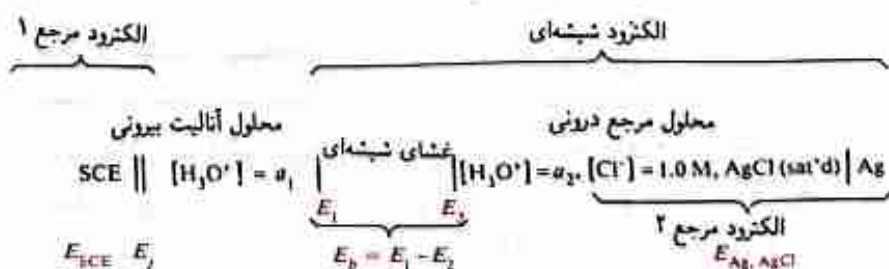
شکل ۱۷-۶ سیستم الکتروده نوعی برای اندازه‌گیری pH.

۱۷-۳ الکتروده شیشه‌ای برای اندازه‌گیری pH

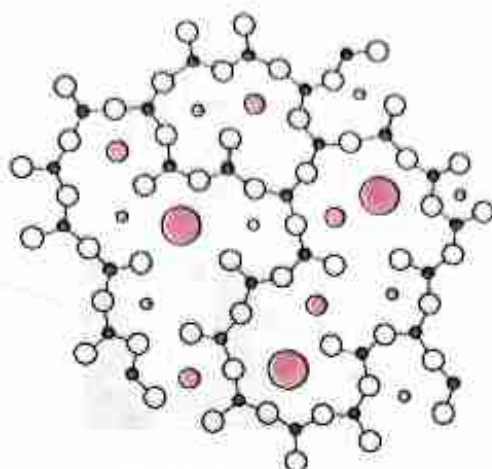
الکترودهای فلزی توسط انتقال الکترون در عرض سطح مشترک بین الکتروده و محلول عمل می‌کنند. الکترودهای غشایی توسط انتقال یونها از یک طرف غشا به طرف دیگر عمل می‌کنند.

شکل ۱۷-۶ یک سلول نوعی را برای اندازه‌گیری pH به نمایش می‌گذارد. سلول متشکل از یک الکتروده نشان‌دهنده شیشه‌ای و یک الکتروده مرجع کالومل سیر شده است که هر دو در محلولی فرو رفته‌اند که pH آن مورد اندازه‌گیری است. الکتروده نشان‌دهنده متشکل از یک غشای شیشه‌ای نازک حساس به pH است که به انتهای یک لوله شیشه‌ای یا پلاستیکی با دیواره ضخیم جوش داده شده است. حجم کوچکی از هیدروکلریک اسید رقیق سیر شده با نقره کلرید در لوله قرار دارد (در برخی از الکترودها این محلول یک بافر حاوی یون کلرید است). یک سیم نقره‌ای در این محلول الکتروده مرجع نقره/نقره کلرید را تشکیل می‌دهد که به یکی از پایانه‌های وسیله اندازه‌گیری پتانسیل متصل است. الکتروده کالومل به پایانه دیگر وصل می‌شود.

شکل ۱۷-۶ و نمودار شمایی این سلول در شکل ۱۷-۷ نشان می‌دهند که سیستم حاوی دو الکتروده مرجع است: (۱) الکتروده کالومل بیرونی و (۲) الکتروده نقره/نقره کلرید درونی. گرچه الکتروده مرجع بیرونی قسمتی از الکتروده شیشه‌ای است، ولی عنصر حساس به pH نیست. در عوض، این غشای شیشه‌ای نازک در نوک الکتروده است که به pH جواب می‌دهد.



شکل ۱۷-۷ نمودار سلول شیشه/کالومل برای اندازه‌گیری pH.



کاتیونها ○ اکسژن ○ سیلیسیم ●

ترکیب غشاهای شیشه‌ای

بررسی‌های سیستماتیک زیادی به این امر اختصاص یافته‌است که چگونه ترکیب شیشه روی حساسیت غشاها نسبت به پروتونها و کاتیونهای دیگر تأثیر می‌گذارد و امروزه از چند فرمولبندی برای ساخت الکترودها استفاده می‌شود. شیشه کرنیک ۱۵- که به‌طور گسترده‌ای برای غشاها به‌کار برده می‌شود متشکل از تقریباً ۲۲٪ Na_2O ، ۶٪ CaO و ۷۲٪ SiO_2 است. این غشا ویژگی‌های عالی نسبت به یونهای هیدروژن تا pH حدود ۹ نشان می‌دهد. باوجود این، در مقادیر pH بالاتر، شیشه تا حدی نسبت به یون سدیم و همچنین سایر کاتیونهای تک‌بار جواب می‌دهد. فرمولهای شیشه دیگری امروزه به‌کار گرفته می‌شوند که در آنها یونهای سدیم و کلسیم با درجات مختلفی توسط یونهای لیتیم و باریم جایگزین شده‌اند. این غشاها گزینش‌پذیری عالی و عمر طولانی دارند.

ساختار شیشه‌های غشایی

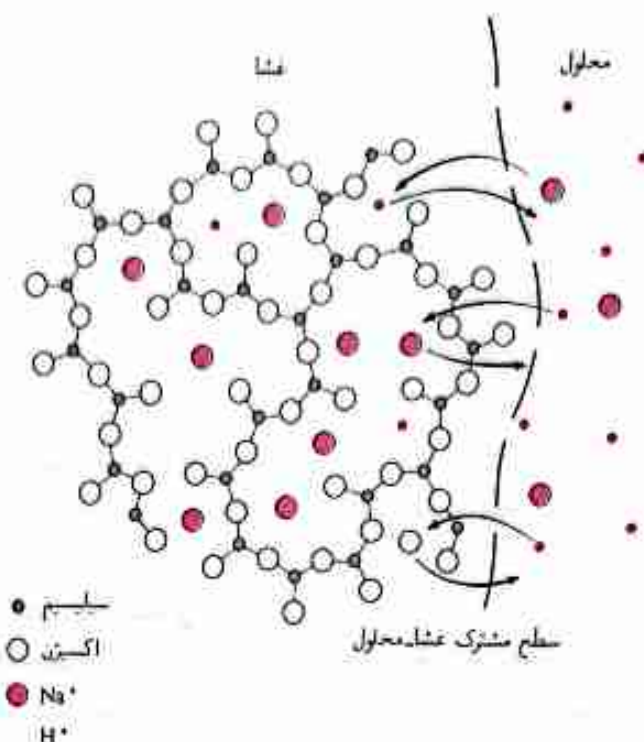
به‌طوری‌که در شکل ۸-۱۷ نشان داده شده‌است، یک شیشه سیلیکاتی به‌کاررفته برای غشا متشکل از یک ساختار سه‌بعدی نامتناهی از گروههای SiO_4^{4-} است که در آن هر سیلیسیم به چهار اکسژن و هر اکسژن به دو سیلیسیم پیوند شده‌است. در درون شبکه این ساختار کاتیونهای کافی وجود دارند تا بار منفی گروههای سیلیکات را خنثی کنند. کاتیونهای تک‌بار مانند سدیم و لیتیم در شبکه حرکت می‌کنند و مسئول رسانش الکتریکی در درون غشا هستند.

نمگیری غشاهای شیشه‌ای

سطح یک غشای شیشه‌ای باید قبل از اینکه به عنوان یک الکترود pH عمل کند آبپوشیده شود. مقدار آب درگیر تقریباً 5 mg به‌ازای هر سانتی‌مترمربع شیشه است. شیشه‌های نانمگیر هیچ جوابی نسبت به pH نشان نمی‌دهند. حتی شیشه‌های نمگیر بعد از آب‌زدایی بر اثر نگهداری روی یک خشک‌کن حساسیت pH خود را از دست می‌دهند. باوجود این، اثر برگشت‌پذیر است و جواب می‌تواند با خیساندن غشا در آب دوباره برگردد.

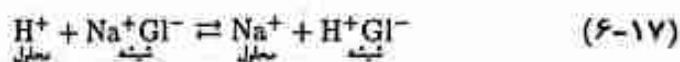
شکل ۸-۱۷ منظره سطح مقطع ساختار شیشه سیلیکاتی. علاوه بر سه پیوند $\text{Si}-\text{O}$ نشان داده شده، هر سیلیسیم به یک اکسژن دیگر در بالا یا پایین صفحه کاغذ پیوند شده‌است [۶].

شیشه‌هایی که آب جذب می‌کنند نمگیرند.



شکل ۹-۱۷ تبادل یون در سطح مشترک غشا/محلول. پروتونها با یونهای سدیم در ساختار سیلیکات غشای شیشه‌ای تبادل می‌شوند.

آبدار شدن غشای شیشه‌ای حساس به pH شامل واکنش تبادل یون بین کاتیونهای تکبار در شبکه شیشه و پروتونها از محلولی است که در آن الکتروود فرو رفته‌است. فرایند شامل تنها کاتیونهای تک‌والانسی است، زیرا کاتیونهای دو و سه والانسی به شدت در درون ساختار سیلیکاتی نگه داشته می‌شوند و نمی‌توانند با یونهای در محلول تبادل کنند. بنابراین، نوعاً واکنش تبادل یونی را می‌توان به صورت زیر نوشت:



این فرایند به طور شمایی در شکل ۹-۱۷ نشان داده شده‌است. ثابت تعادل برای این فرایند به حدی بزرگ است که سطح یک غشای شیشه‌ای آبیوشیده معمولاً به طور کامل متشکل از سیلیک اسید ($\text{H}^+ \text{Gl}^-$) است. یک استثنا در این مورد در محیطهای قلیایی قوی وجود دارد که در آنها غلظت یون هیدروژن خیلی کم و غلظت یون سدیم خیلی زیاد است؛ در اینجا، کسر قابل توجهی از مکانهای SiO_4^{4-} با بار منفی را یونهای سدیم اشغال می‌کنند.

رسانش الکتریکی در عرض غشاها

برای اینکه یک غشای شیشه‌ای به عنوان یک الکتروود نشان دهنده برای کاتیونها عمل کند، باید الکتریسیت را هدایت نماید. رسانش در درون غشای شیشه‌ای آبیوشیده شامل حرکت یونهای سدیم و هیدروژن است. یونهای سدیم بار را در درون قسمت خشک غشا حمل می‌کنند و پروتونها در لایه‌ی ژل متحرک‌اند. رسانش در عرض سطح مشترک محلول/ژل با واکنشهای زیر صورت می‌گیرد:



که در آن زیرنویس ۱ به سطح مشترک بین شیشه و محلول آنالیت و زیرنویس ۲ به سطح مشترک بین محلول درونی و شیشه اشاره دارد. موقعیت این دو تعادل را غلظت یونهای هیدروژن در محلولهای دو طرف غشا تعیین می‌کنند. چنانچه این موقعیتها با یکدیگر تفاوت داشته باشند، سطحی که در آن تفکیک بیشتری صورت گیرد نسبت به سطح دیگر منفی خواهد بود. بنابراین، یک پتانسیل مرزی E_{r} در عرض غشا به وجود می‌آید. بزرگی پتانسیل مرزی به نسبت غلظت یونهای هیدروژن دو محلول وابسته است. این اختلاف پتانسیل است که به عنوان پارامتر تجزیه‌ای در اندازه‌گیری پتانسیل سنجی pH عمل می‌کند.

الکترودهی غشایی با تبادل یونها در سطوح غشا عمل می‌کند.

غشای یک الکترودهی شیشه‌ای نوعی (با ضخامت $0.3 \pm 0.1 \text{ mm}$) مقاومت الکتریکی 5×10^9 تا 5×10^{10} مگا اهم دارد.

پتانسیلهای غشایی

قسمت پایینی شکل ۷-۱۷ چهار پتانسیل را نشان می‌دهد که هنگام اندازه‌گیری pH با الکترودهی شیشه‌ای به وجود می‌آیند. دو پتانسیل، $E_{\text{Ag/AgCl}}$ و E_{SCE} ، عبارتند از پتانسیل دو الکتروده مرجع. پتانسیل سومی در عرض پل نمکی وجود دارد که الکتروده کالومل را از محلول آنالیت جدا می‌کند. این سطح مشترک و پتانسیل اتصال در ارتباط با آن، E_{r} ، در تمامی سلولهای به کار گرفته شده برای اندازه‌گیری پتانسیل سنجی غلظت یون مشاهده می‌شود. چهارمین و مهمترین پتانسیل نشان داده شده در شکل ۷-۱۷ پتانسیل مرزی، E_{r} ، است که با pH محلول آنالیت تغییر می‌کند. دو الکتروده مرجع به سادگی اتصالهای الکتریکی را با محلولها برقرار می‌کنند، به نحوی که تغییرات در پتانسیل مرزی را می‌توان اندازه گرفت.

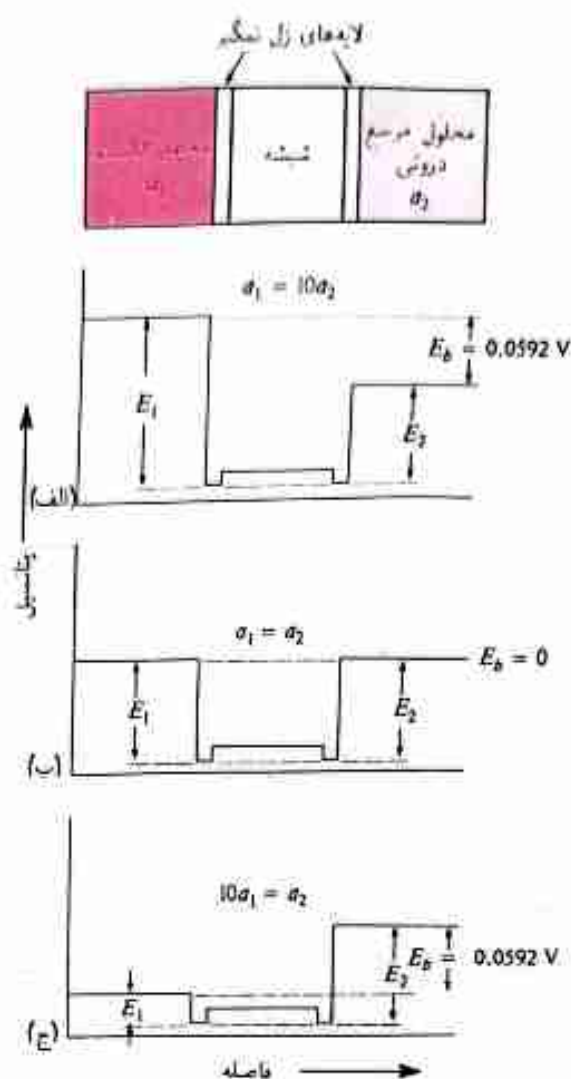
شکل ۷-۱۷ نشان می‌دهد که پتانسیل الکتروده شیشه‌ای دو جزء سازنده دارد: پتانسیل ثابت الکتروده نقره/نقره کلرید $E_{\text{Ag/AgCl}}$ و پتانسیل مرزی وابسته به pH، E_{r} . پتانسیل پنجمی که در شکل ۷-۱۷ نشان داده شده است پتانسیل بی‌توازن نام دارد که در اکثر الکترودهای غشایی وجود دارد و با زمان به کندی تغییر می‌کند. منابع پتانسیل بی‌توازن مشخص نیست.

پتانسیل مرزی

به طوری که در شکل ۷-۱۷ نشان داده شده است، پتانسیل مرزی متشکل از دو پتانسیل، E_{r} و E_{r} ، است که هر یک در ارتباط با یکی از دو سطح مشترک زل/محلول است. پتانسیل مرزی به سادگی تفاوت بین این دو پتانسیل است:

$$E_{\text{r}} = E_{\text{r}} - E_{\text{r}} \quad (۹-۱۷)$$

اهمیت این پتانسیلها در مقطع پتانسیل شکل ۱۷-۱۸ نشان داده شده است. مقاطع در عرض غشا از محلول آنالیت در چپ، از درون غشای شیشه‌ای به طرف محلول مرجع درونی در راست، رسم شده است. پتانسیل E_{r} با نسبت فعالیت یون هیدروژن a_{H} در محلول آنالیت به فعالیت یون هیدروژن در لایه زل تعیین می‌شود و می‌تواند به عنوان معیاری از نیروی رانشی



شکل ۱۷-۱۵ مقطع پتانسیل در عرض غشای شیشه‌ای از محلول آنالیت به طرف محلول مرجع درونی. پتانسیل الکترودهای مرجع نشان داده نشده‌است.

برای واکنش نشان داده شده در شکل ۱۷-۷ در نظر گرفته شود. به همین نحو، E_2 به نسبت فعالیت یونهای هیدروژن در محلول مرجع درونی و لایه زل در ارتباط با آن بستگی دارد و به نیروی رانشی برای واکنش نشان داده شده در معادله ۱۷-۸ وابسته است. رابطه بین پتانسیل مرزی و دو فعالیت یون هیدروژن به صورت زیر است:

$$E_b = E_1 - E_2 = 0.0592 \log \frac{a_1}{a_2} \quad (17-10)$$

به طوری که در شکل ۱۷-۱۰ الف نشان داده شده است، چنانچه فعالیت یون هیدروژن آنالیت ده برابر فعالیت در محلول مرجع باشد

$$E_b = 0.0592 \log \frac{10}{1} = 0.0592 \text{ V}$$

چنانچه دو فعالیت برابر باشد، در این صورت $E_b = 0$ که در شکل ۱۷-۱۰ ب نشان داده شده است. در نهایت، شکل ۱۷-۱۰ ج نشان می‌دهد که چنانچه $10a_1 = a_2$ ، $E_b = -0.0592 \text{ V}$.

به طور کلی، پتانسیل مرزی تنها به فعالیت یونهای هیدروژن محلولها در هر یک از دو طرف غشا بستگی دارد. برای الکتروده شیشه‌ای pH، فعالیت یون هیدروژن محلول درونی a_H ثابت نگه داشته می‌شود و بنابراین معادله ۱۷-۱۰ به صورت زیر ساده می‌گردد:

$$E_H = L' + 0.0592 \log a_H = L' - 0.0592 \text{ pH} \quad (11-17)$$

که در آن

$$L' = -0.0592 \log a_H$$

بنابراین پتانسیل مرزی مقیاسی از فعالیت یون هیدروژن محلول بیرونی است.

پتانسیل بی‌تقارن

هنگامی که محلولها و الکترودهای مرجع یکسان در دو طرف غشای شیشه‌ای قرار داده شود، پتانسیل مرزی باید صفر باشد. در واقع، پتانسیل بی‌تقارن کوچکی که به تدریج با زمان تغییر می‌کند اغلب مشاهده می‌شود.

منابع پتانسیل بی‌تقارن نامشخص‌اند، ولی بدون شک می‌توانند به عواملی مانند تفاوت‌های در کشیدگی به وجود آمده در دو سطح غشای ساخت، سایش مکانیکی روی سطح خارجی طی کاربرد و خراش شیمیایی روی سطح خارجی نسبت داده شوند. برای حذف خطاهای معین به وجود آمده به وسیله پتانسیل بی‌تقارن، تمامی الکترودهای غشایی باید در برابر یک یا چند محلول آنالیت استاندارد درجه‌بندی شوند. چنین درجه‌بندی باید حداقل روزانه و اغلب اوقات هنگام کار زیاد با الکتروده انجام شود.

پتانسیل الکتروده شیشه‌ای

به طوری که قبلاً مشاهده شد، پتانسیل الکتروده نشان‌دهنده شیشه‌ای سه جزء سازنده دارد: (۱) پتانسیل مرزی داده شده در معادله ۱۷-۱۱، (۲) پتانسیل الکتروده مرجع درونی Ag/AgCl و (۳) پتانسیل بی‌تقارن کوچکی، E_{asy} ، که می‌توان با معادله زیر به نمایش گذاشت:

$$E_{ind} = E_0 + E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + E_{asy}$$

با جایگزینی معادله ۱۷-۱۱ برای E_H ، خواهیم داشت:

$$E_{ind} = L' + 0.0592 \log a_H + E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} + E_{asy}$$

یا

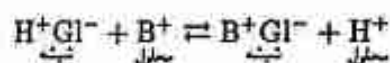
$$E_{ind} = L + 0.0592 \log a_H = L - 0.0592 \text{ pH} \quad (12-17)$$

که در آن L ترکیبی از سه عبارت ثابت است. معادله‌های ۱۷-۱۲ و ۱۷-۱۳ را مقایسه کنید. گرچه این دو معادله از نظر شکل مشابه‌اند، به خاطر داشته باشید که منابع الکترودهی که این دو توصیف می‌کنند کلاً متفاوت‌اند.

خطای قلیایی

الکترودهای شیشه‌ای در محلولهای بازی هم به غلظت یون هیدروژن و هم به غلظت یونهای هرات قلیایی جواب می‌دهند. بزرگی این خطای قلیایی برای چهار غشای شیشه‌ای در شکل ۱۷-۱۱ (منحنیهای C تا F) نشان داده شده است. این منحنیها به محلولهای اشاره دارند که در آنها غلظت یون سدیم ۱M ثابت نگه داشته، ولی pH تغییر داده شد. توجه کنید که خطا منفی است (یعنی، مقادیر pH اندازه‌گیری شده کمتر از مقادیر واقعی است) که می‌رساند الکتروده هم به یونهای سدیم و هم به پروتونها جواب می‌دهد. این مشاهده از داده‌های به دست آمده برای محلولهای با غلظتهای مختلف یون سدیم تأیید می‌شود. بنابراین، در $pH = 12$ ، الکتروده با غشای کرنینگ ۱۵ (منحنی C در شکل ۱۷-۱۱) pH برابر ۱۱٫۳ را ثبت می‌کند، چنانچه در محلولی با غلظت یون سدیم ۱M فرو رود، و pH برابر ۱۱٫۷ را نشان می‌دهد، چنانچه در غلظت یون سدیم ۱M قرار گیرد. تمامی کاتیونهای تک‌بار باعث خطای قلیایی می‌شوند که بزرگی آن هم به کاتیون مورد نظر و هم به ترکیب غشای شیشه‌ای بستگی دارد.

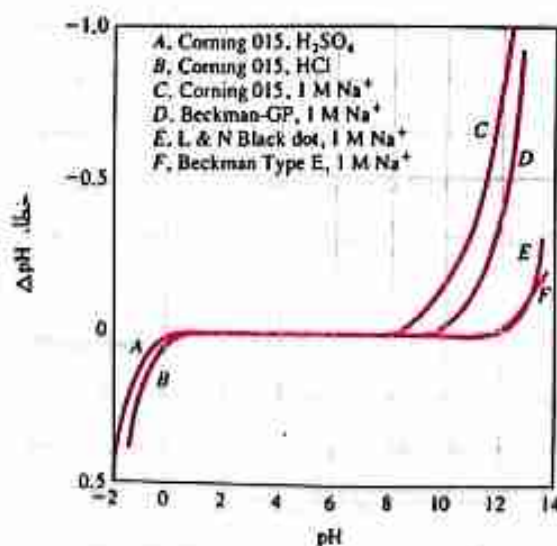
خطای قلیایی را می‌توان با این فرض که یک تعادل تبدیلی بین یونهای هیدروژن در سطح شیشه و کاتیونهای در محلول وجود دارد به‌طور رضایتبخشی توجیه کرد. این فرایند را که معکوس معادله ۱۷-۶ است می‌توان به‌صورت زیر نشان داد:



که در آن B^+ نماینده کاتیون تک‌بار، مانند یون سدیم، است. ثابت تعادل برای این واکنش چنین است:

$$K_{ex} = \frac{a_1 b'_1}{a'_1 b_1} \quad (17-13)$$

که در آن a_1 و b_1 نماینده فعالیت‌های H^+ و B^+ در محلول و a'_1 و b'_1 فعالیت این یونها در سطح شیشه است. با نوآوری معادله ۱۷-۱۳، نسبت فعالیت‌های B^+ به H^+ در سطح شیشه



شکل ۱۷-۱۱ خطای اسیدی و قلیایی برای الکترودهای شیشه‌ای برگزیده در $25^\circ C$ [۷].

به دست می‌آید:

$$\frac{U'_1}{a_1} = \frac{h_1}{n_1} K_{ex}$$

در مورد شیشه‌های به کار رفته برای الکترودهای pH، K_{ex} به حدی کوچک است که نسبت فعالیت U'_1/a_1 معمولاً ناچیز است. با وجود این، وضعیت در محبیطهای قلیایی قوی متفاوت است. مثلاً، U'_1/a_1 برای الکتروده فروخته در محلولی با $pH = 11$ که نسبت به یون سدیم 1M است (شکل ۱۷-۱۱) برابر $10^{11} K_{ex}$ است. در این فعالیت یون سدیم نسبت به فعالیت یونهای هیدروژن به حدی زیاد می‌شود که الکتروده به هر در گونه جواب می‌دهد.

ضریب گزینش پذیری

اثر یون فلز قلیایی بر پتانسیل در عرض غشا را می‌توان با وارد کردن عبارتهای اضافی در معادله ۱۷-۱۱ در نظر گرفت که به رابطه زیر منجر می‌شود:

$$E_b = L' + 0.0592 \log(a_1 + k_{H,B} b_1) \quad (17-14)$$

در معادله ۱۷-۱۴، b_1 نماینده فعالیت برخی از کاتیونهای تک‌بار مثل Na^+ یا K^+ است.

که در آن $K_{H,B}$ ضریب گزینش پذیری الکتروده است. معادله ۱۷-۱۴ نه تنها در مورد الکترودهای نشان دهنده شیشه‌ای برای یون هیدروژن اعمال پذیر است، بلکه همچنین برای تمامی انواع دیگر الکترودهای غشایی کاربرد دارد. ضریب گزینش پذیری در گستره از صفر (بدون تداخل) تا مقادیر بزرگتر از واحد تغییر می‌کند. بنابراین، در صورتی که جواب الکترودی به یون A ، 2^+ مرتبه بزرگتر از جواب آن به یون B باشد، مقدار $k_{H,B}$ برابر 10^2 است. در صورتی که جواب الکتروده به یون C برابر 10^1 جواب آن به یون A باشد (که موقعیتی مناسبتر است)، $k_{A,C}$ برابر $10^1 = 10^0$ است.

ضریب گزینش پذیری مقیاسی از جواب الکتروده یون‌گزین به یونهای دیگر است.

حاصل ضرب $k_{H,B} b_1$ برای یک الکتروده شیشه‌ای pH معمولاً در مقایسه با a_1 کوچک است، مشروط بر اینکه pH کمتر از ۹ باشد؛ تحت این شرایط، معادله ۱۷-۱۴ به معادله ۱۷-۱۱ ساده می‌شود. در مقادیر بالای pH و غلظتهای زیاد یک یون تک‌بار، عبارت دوم در معادله ۱۷-۱۴ نقش مهمتری را در تعیین E_b به خود می‌گیرد و یک خطای قلیایی حاصل می‌شود. برای الکترودهای ویژه‌ای که برای کار در محیط قلیایی قوی طراحی شده‌اند (منحنی E در شکل ۱۷-۱۱) بزرگی $k_{H,B} b_1$ در مقایسه با مقدار آن برای الکتروده شیشه‌ای معمولی کوچکتر است.

خطای اسیدی

به طوری که در شکل ۱۷-۱۱ نشان داده شده است، الکتروده شیشه‌ای نوعی در pH کمتر از حدود 10^5 یک خطای مثبت نشان می‌دهد؛ اعداد قرائت شده برای pH در این ناحیه بزرگترند. بزرگی خطا به عوامل مختلفی بستگی دارد و معمولاً تکرار پذیر نیست. علل خطای اسیدی کاملاً درک نشده است.

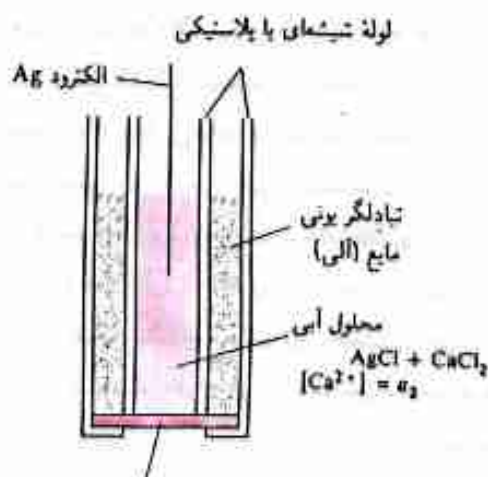
۱۷-۴ الکترودهای شیشه‌ای برای سایر کاتیونها غیر از پروتون

خطای قلبایی در الکترودهای شیشه‌ای اولیه به بررسیهای اثر ترکیب شیشه روی بزرگی این خطا منجر شد. یکی از نتایج این مطالعات تهیه شیشه‌هایی بود که خطای قلبایی آنها در pH پایینتر از ۱۲ ناچیز بود. مطالعات دیگر به تهیه شیشه‌هایی منجر شده است که تعیین کاتیونهای دیگر علاوه بر هیدروژن را ممکن می‌سازند. این کاربرد اخیر مستلزم آن است که فعالیت یون هیدروژن a_{H^+} در معادله ۱۷-۱۴ در مقایسه با $k_{H,B}b_1$ کوچک باشد. تحت این شرایط، پتانسیل مستقل از pH است و در عوض به pB وابسته است. وارد کردن Al_2O_3 یا B_2O_3 در شیشه اثر مورد نظر را دارد. الکترودهای شیشه‌ای که اندازه‌گیری پتانسیل سنجی مستقیم یونهای تکباری مانند Na^+ ، K^+ ، NH_4^+ ، Rb^+ ، Cs^+ ، Li^+ و Ag^+ را ممکن می‌سازند ابداع شده‌اند. برخی از این الکترودها نسبت به کاتیونهای تکبار خاصی نسبتاً گزینشی عمل می‌کنند. الکترودهای شیشه‌ای برای Na^+ ، Li^+ ، NH_4^+ و کل غلظت کاتیونهای تک‌والانسی امروزه در بازار موجودند.

۱۷-۵ الکترودهای غشای مایع

باسخ یک الکترود غشای مایع به واسطه پتانسیلی است که در طول سطح مشترک بین محلول حاوی یون آنالیت و یک تبادلگر یونی مایع که به‌طور گزینشی با یون آنالیت پیوند می‌دهد برقرار می‌شود. الکترودهایی برای اندازه‌گیری پتانسیل سنجی مستقیم تعداد زیادی کاتیون چندوالانسی و همچنین برخی آنیونها ابداع شده‌اند.

شکل ۱۷-۱۲ شمایی از الکترود غشای مایع برای کلسیم است. این الکترود متشکل از یک غشای رساناست که به‌طور گزینشی با یون کلسیم پیوند می‌دهد، یک محلول درونی حاوی غلظت ثابتی از کلسیم کلرید و یک الکترود نقره پوشیده با نقره کلرید که یک الکترود

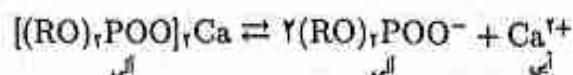


شکل ۱۷-۱۲ نمودار الکترود غشای مایع برای Ca^{2+} .

غشای پلاستیکی متخلخل که تبادلگر یونی مایع را نگه می‌دارد

آبگریز یعنی تنفر داشتن از آب. صفحه آبگریز نسبت به مایعات آلی متخلخل است، ولی آب را دفع می‌کند.

مرجع درونی را تشکیل می‌دهد. جزء سازنده فعال غشا یک تبادلگر یونی کلسیم دی‌آکیل فسفات است که تقریباً در آب نامحلول است. در الکتروده نشان داده شده در شکل ۱۷-۱۲، تبادلگر یونی در یک مایع آلی امتزاج ناپذیر حل می‌شود که به وسیله گرانی خود به درون منافذ یک صفحه متخلخل آبگریز نفوذ می‌کند. در این حال صفحه به عنوان غشا عمل می‌کند که محلول درونی را از محلول آنالیت جدا می‌کند. در طراحیهای جدید تبادلگر یونی در یک ژل پلی‌وینیل کلرید سفت تثبیت می‌شود که به انتهای لوله‌ای که محلول درونی و الکتروده مرجع را نگه می‌دارد چسبانده شده است. بدون توجه به طراحی، تعادل تفکیک برقرار شده در هر سطح مشترک غشا مانند معادله ۱۷-۸ است.



که در آن R یک گروه آلفاتیک با وزن مولکولی زیاد است. مانند الکتروده شیشه‌ای، پتانسیل در عرض غشا هنگامی ظاهر می‌شود که میزان تفکیک در یک سطح با میزان تفکیک در سطح دیگر متفاوت باشد. این پتانسیل بر اثر تفاوت در فعالیت یون کلسیم محلولهای درونی و بیرونی به وجود می‌آید. رابطه بین پتانسیل غشا و فعالیت‌های یون کلسیم با رابطه‌ای داده شده است که مشابه معادله ۱۷-۱۰ است:

$$E_b = E_1 - E_2 = \frac{0.0592}{2} \log \frac{a_1}{a_2} \quad (15-17)$$

دری بیرونی درونی بیرونی

که در آن a_1 و a_2 به ترتیب فعالیت‌های یون کلسیم در محلولهای بیرونی و درونی‌اند. از آنجا که فعالیت یون کلسیم محلول درونی ثابت است:

$$E_b = N + \frac{0.0592}{2} \log a_1 = N - \frac{0.0592}{2} pCa \quad (16-17)$$

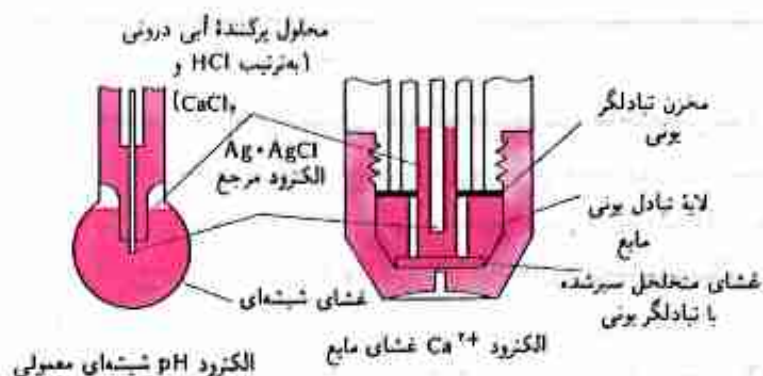
که در آن N یک ثابت است (با معادله‌های ۱۶-۱۷ و ۱۱-۱۷ مقایسه کنید). توجه کنید که چون کلسیم دو والانس است، ۲ در مخرج ضریب عبارت لگاریتمی ظاهر می‌شود. شکل ۱۷-۱۳ خصوصیات ساختاری یک الکتروده غشای شیشه‌ای و یک الکتروده غشای مایع موجود تجاری برای یون کلسیم را مقایسه می‌کند. گزارش شده است که حساسیت آخری به یون کلسیم ۵۰ مرتبه بزرگتر از حساسیت آن به یون منیزیم و ۱۰۰۰ مرتبه بزرگتر از حساسیت آن به یونهای سدیم یا پتاسیم است. فعالیت‌های یون کلسیم به کوچکی $10^{-7} M$ یا $5 \times 10^{-7} M$ می‌توان اندازه گرفت. کارکرد الکتروده در گستره بین ۵٫۵ تا ۱۱ مستقل از pH است. در سطوح pH پایینتر، بدون شک یون هیدروژن جانشین برخی از یونهای کلسیم روی تبادلگر می‌شود؛ در این حال الکتروده نسبت به pH و همچنین نسبت به pCa حساس می‌شود.

الکتروده غشای مایع یون کلسیم وسیله‌ای مناسب برای بررسیهای فیزیولوژیکی است، زیرا این یون نقش مهمی را در فرایندهایی مانند رسانایی اعصاب، تشکیل استخوان، انقباض عضله، انقباض قلب، اعمال مجاری کلیوی و احتمالاً، ...



عکس ریز الکتروده تبادلگر یونی مایع پتاسیم با قطر درونی نوک تبادلگر یونی ۱۲۵ μm. عکس ۴۰۰ برابر بزرگ شده است [۸].

ریز الکترودهای یون‌گزین را می‌توان برای اندازه‌گیری فعالیت یونها در موجودات زنده به کار برد.



شکل ۱۷-۱۳ مقایسه الکتروود یون کلسم غشای مایع با الکتروود شیشه‌ای.

از این فرایندها به جای غلظت یون کلسیم تحت تأثیر فعالیت یون کلسیم قرار می گیرند؛ البته فعالیت پارامتری است که با الکتروود غشایی اندازه گیری می شود.

الکتروُد غشای مایع ویژه یون پتاسیم نیز برای متخصص فیزیولوژی از اهمیت زیادی برخوردار است. زیرا به نظر می‌رسد که انتقال علامتهای عصبی شامل حرکت این یون در عرض غشاهای عصبی باشد. بررسی این فرایند به الکتروودی نیاز دارد که بتواند غلظتهای کوچکی از یون پتاسیم را در محیطهایی با غلظتهایی به مراتب بزرگتر از یون سدیم آشکار سازد. چند الکتروُد غشای مایع با این شرایط سازگاری دارند. یکی از آنها مبتنی بر آنتی بیوتیک والینومایسین است، اثری حلقهای که تمایل قوی برای یون پتاسیم دارد. با همین اهمیت می‌توان از مشاهده یک غشای مایع متشکل از والینومایسین در دی فنیل اثر نام برد که جواب آن نسبت به یون پتاسیم حدود 10^2 مرتبه بزرگتر از جواب آن نسبت به یون سدیم است [۹].

فهرستی از الکترودهای غشای مایع تجاری موجود در جدول ۱۷-۲ آمده است. الکترودهای حساس به آنیون نشان داده شده از یک محلول حاوی یک رزین تبادل آنیونی در یک حلال آلی سود می‌جویند. الکترودهای غشای مایع که در آنها مایع تبادل در یک ژل پلی‌وینیل کلراید نگه داشته شده است برای Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- و BF_4^- عرضه شده‌اند. این الکترودها که در بخش زیر بررسی می‌شوند مانند الکترودهای بلوری به نظر می‌رسند.

جدول ۱۷-۲ مشخصات الکترودهای غشای مایم

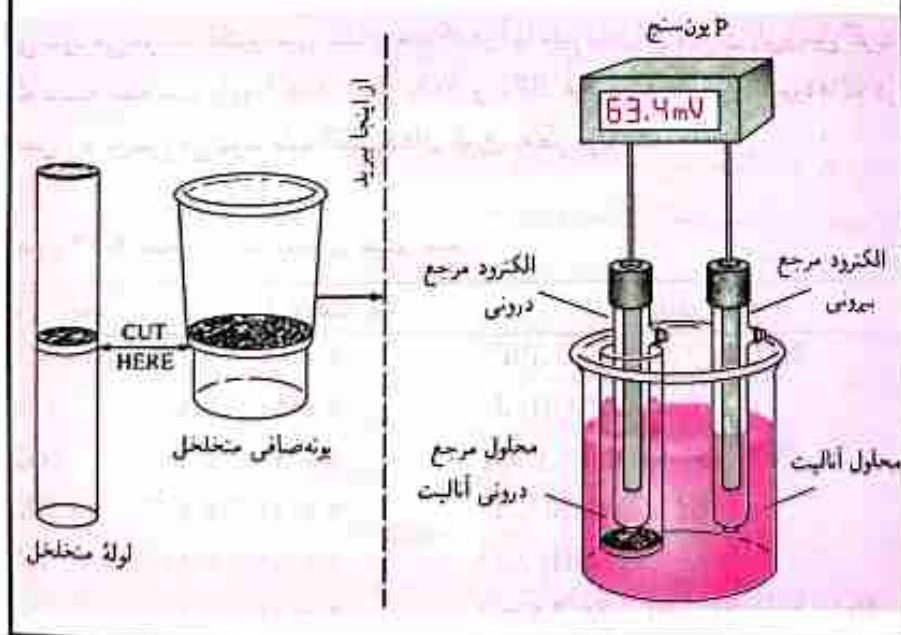
یون آنالیت	گستره غلظت، M	تداخل‌های عمده
Ca^{2+}	10^{-2} تا 10^{-4}	$\text{Sr}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
Cl^{-}	10^{-2} تا 10^{-6}	$\text{SO}_4^{2-}, \text{OH}^{-}, \text{I}^{-}$
NO_3^{-}	10^{-2} تا 10^{-6}	$\text{Br}^{-}, \text{CN}^{-}, \text{ClO}_3^{-}, \text{I}^{-}, \text{ClO}_2^{-}$
ClO_2^{-}	10^{-2} تا 10^{-6}	$\text{Br}^{-}, \text{CN}^{-}, \text{ClO}_3^{-}, \text{I}^{-}$
K^{+}	10^{-2} تا 10^{-3}	$\text{Ti}^{+}, \text{NH}_4^{+}, \text{Cs}^{+}$
سختی آب	10^{-2} تا 10^{-3}	$\text{Ba}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$
	$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$	

نکته ۱۷-۱

یک الکترود یون‌گزین غشای مایع که به سهولت ساخته می‌شود می‌توانید یک الکترود یون‌گزین غشای مایع را با وسایل شیشه‌ای و مواد شیمیایی موجود در اکثر آزمایشگاهها بسازید [۱۰]. تنها چیزهایی که نیاز دارید یک pH سنج، یک زوج الکترود مرجع، یک بوتله صافی یا لوله شیشه‌ای متخلخل، تری‌متیل‌کلروسیلان و یک تبادلگر یونی مایع است.

ابتدا بوتله صافی (یا اینکه یک لوله متخلخل) را، به طوری که در شکل ۱۷-۱۴ نشان داده شده است، بپرید. بوتله را با دقت تمیز کنید و سپس مقدار کمی از تری‌متیل‌کلروسیلان را به درون قسمت متخلخل بالا بکشید. این اندوده شیشه را در قسمت متخلخل آگریز می‌سازد. قسمت متخلخل را با آب آبکشی و خشک کنید و سپس یک تبادلگر یونی مایع تجاری به آن وارد کنید. بعد از یک دقیقه، اضافی تبادلگر را خارج سازید. چند میلی‌لیتر محلول $10^{-2} M$ از یون مورد نظر به بوتله بیفزایید، یک الکترود مرجع را وارد محلول کنید و در این حال یک الکترود یون‌گزین خیلی خوب دارید. جزئیات دقیق شستن، خشک کردن و تهیه الکترود در مقاله اصلی آمده است.

الکترود یون‌گزین و الکترود مرجع دوم را به طوری که در شکل ۱۷-۱۴ نشان داده شده است به pH سنج متصل سازید. یک سری محلول استاندارد از یون مورد نظر تهیه کنید، پتانسیل سلول را برای هر غلظت اندازه بگیرید، یک منحنی کار از E در برابر $\log c$ تهیه کنید و یک تجزیه کمترین توانهای دوم روی داده‌ها انجام دهید. شیب خط را با شیب نظری $(n/59.2 V) \cdot R$ مقایسه کنید. پتانسیل را برای محلول مجهول یون اندازه بگیرید و غلظت را از پارامترهای کمترین توانهای دوم محاسبه کنید.



شکل ۱۷-۱۴ الکترود غشای مایع خانگی.



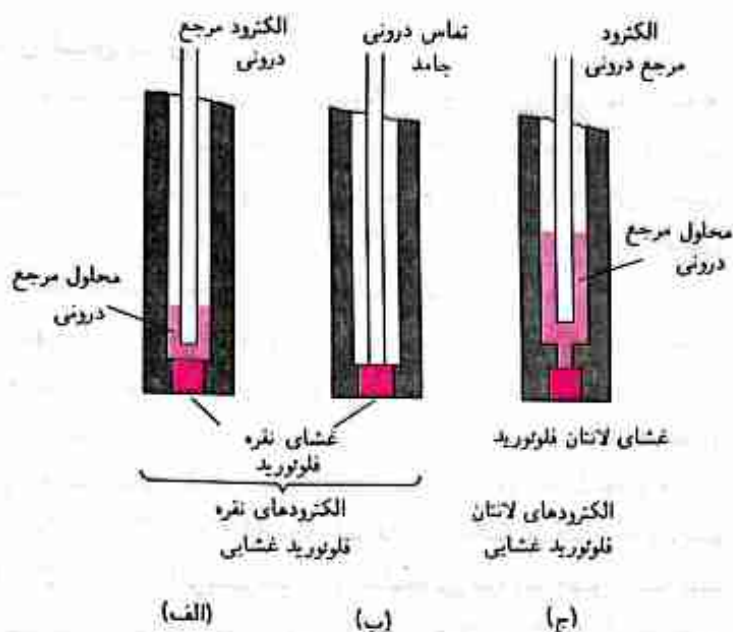
۱۷-۶ الکترودهای غشای بلوری

تحقیقات نسبتاً زیادی وقف توسعه غشاهای جامدی شده است که گزینش پذیری آنها نسبت به آنیونها مانند رفتار برخی از شیشه‌هایی است که به کاتیونها دارند. مشاهده کردیم که گزینش پذیری یک غشای شیشه‌ای مربوط به حضور مکانهای آنیونی در سطح شیشه است که تمایل خاصی نسبت به برخی از کاتیونها نشان می‌دهند. به همین نحو، می‌توان انتظار داشت که یک غشای با مکانهای کاتیونی نسبت به آنیونها به‌طور گزینشی جواب دهد.

غشاهایی از قرصهای قالبی نقره هالیدها تهیه و با موفقیت در الکترودها برای تعیین گزینشی یونهای کلرید، برمید و یدید به‌کار گرفته شده است. علاوه بر این، یک الکترود میتی بر غشای Ag_2S چند بلوری توسط یکی از سازندگان الکترود برای تعیین یون سولفید عرضه شده است. در هر دو نوع غشا، یونهای نقره به اندازه کافی تحرک دارند تا الکتریسیته را از درون محیط جامد هدایت کنند. مخلوطهایی از PbS و CdS با Ag_2S غشاهایی در اختیار می‌گذارند که به ترتیب برای یونهای Pb^{2+} ، Cd^{2+} و Cu^{2+} گزینشی اند. در این غشاها یون نقره باید حضور داشته باشد تا الکتریسیته را هدایت کند، زیرا یونهای دوالاتیسی در بلورها نامتحرک اند. پتانسیلی که در عرض الکترودهای حالت جامد بلوری ظاهر می‌شود با رابطه‌ای مشابه معادله ۱۷-۱۶ توصیف می‌گردد. یک الکترود بلوری برای یون فلئورید ابداع شده است. غشا متشکل از قطعه‌ای از یک بلور لاتان فلئورید است که با اروییم (II) فلئورید آغشته شده است تا رسانندگی آن افزایش یابد. غشا، که بین محلول مرجع و محلولی که باید اندازه‌گیری شود نگه داشته شده است، پاسخی نظری به تغییرات فعالیت یون فلئورید در گستره‌ای از 10^{-6} تا 10^{-2} M به دست می‌دهد. الکترود نسبت به یون فلئورید در مقایسه با آنیونهای متداول دیگر چندین ده برابر گزینشی‌تر است؛ به نظر می‌رسد که تنها یون هیدروکسید تداخل جدی داشته باشد. برخی از الکترودهای حالت جامد موجود تجاری در جدول ۱۷-۳ آمده است. چند نوع الکترود بلوری در شکل ۱۷-۱۵ نشان داده شده است.

جدول ۱۷-۳ مشخصات الکترودهای بلوری حالت جامد.

یون آنالیت	گستره غلظت، M	تداخل‌های عمده
Br^-	10^{-6} تا 5×10^{-6}	S^{2-} ، I^- ، CN^-
Cd^{2+}	10^{-1} تا 1×10^{-7}	Cu^{2+} ، Ag^+ ، Hg^{2+} ، Pb^{2+} ، Fe^{2+}
Cl^-	10^{-6} تا 5×10^{-5}	S^{2-} ، Br^- ، I^- ، CN^-
Cu^{2+}	10^{-1} تا 1×10^{-8}	Cd^{2+} ، Ag^+ ، Hg^{2+}
CN^-	10^{-2} تا 1×10^{-6}	S^{2-}
F^-	سیر شده تا 1×10^{-6}	OH^-
I^-	10^{-6} تا 5×10^{-8}	
Pb^{2+}	10^{-1} تا 1×10^{-6}	Cu^{2+} ، Ag^+ ، Hg^{2+}
Ag^+/S^{2-}	10^{-1} تا 1×10^{-2} : Ag^+	Hg^{2+}
	10^{-1} تا 1×10^{-2} : S^{2-}	
SCN^-	10^{-6} تا 5×10^{-6}	S^{2-} ، CN^- ، Br^- ، I^-



شکل ۱۵-۱۷ انواع الکترودهای یون‌گزین بلوری.

(الف) الکترود غشای جامد حساس به Ag^+

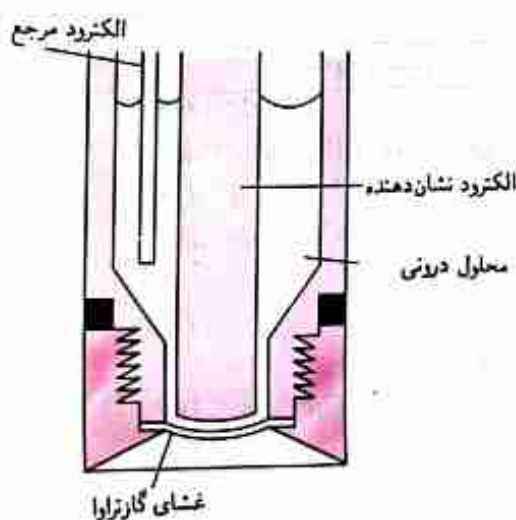
(ب) S^{2-} و الکترود غشای جامد تمام حالت

(ج) S^{2-} و Ag^+ الکترود یون حس‌کن با پیکربندی غشایی برای یون فلوئورید.

۱۷-۷ ردیابهای گاز حس‌کن

شکل ۱۶-۱۷ خصوصیات اساسی یک ردیاب گاز حس‌کن پتانسیل سنجی را به نمایش می‌گذارد که متشکل از یک لوله حاوی الکترود مرجع، یک الکترود یون‌ویزه و یک محلول الکترولیت است. یک غشای گازتراوای تعویض‌پذیر نازک به انتهای لوله متصل است که به عنوان سدی بین محلولهای درونی و آنالیت عمل می‌کند. به‌طوری‌که می‌توان از شکل ۱۶-۱۷ مشاهده کرد، این وسیله یک سلول الکتروشیمیایی کامل است و بهتر است، به جای الکترود، ردیاب نامیده شود.

ردیاب گاز حس‌کن یک سلول گالوانی است که پتانسیل آن به غلظت گاز در محلول بستگی دارد.



شکل ۱۶-۱۷ نمودار ردیاب گاز حس‌کن.

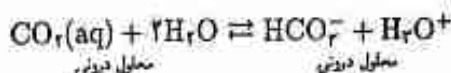
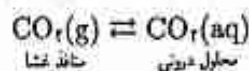
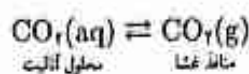
جسم آبگریز آب را دفع می‌کند و در محلولهای آبی تر نمی‌شود.

ترکیب غشا

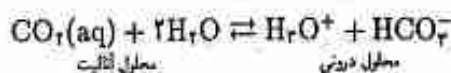
یک غشای ریزمتخلخل از یک بسیار آبگریز ساخته شده است. به طوری که از نام آن بر می‌آید، غشا به شدت متخلخل است (اندازه میانگین منفذ کمتر از $1\mu m$) و عبور آزاد گازها را ممکن می‌سازد؛ همزمان، بسیار دافع آب از وارد شدن آب و اجسام حل شده به منافذ جاوگیری می‌کند. ضخامت غشا حدود $1mm$ است.

مکانیسم جواب

با استفاده از کرین دیوکسید به عنوان مثال، انتقال گاز به محلول درونی را می‌توان با مجموعه معادله‌های زیر نشان داد:



تعادل آخری باعث می‌شود که pH فیلم سطح درونی تغییر کند. سپس این تغییر با سیستم الکترود شیشه/کالومل درونی آشکار می‌شود. توصیف کلی فرایند با جمع کردن معادله‌های سه تعادل منفرد به دست می‌آید:



ثابت تعادل نهایی چنین است:

$$K = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]_{ext}}$$

که در آن $[CO_2(aq)]_{ext}$ غلظت گاز در محلول آنالیت است. برای اینکه پتانسیل سلول اندازه‌گیری شده با لگاریتم غلظت کرین دیوکسید محلول بیرونی به طور خطی تغییر کند، غلظت هیدروژن کربنات محلول درونی باید به حدی بزرگ باشد که به طور قابل ملاحظه‌ای با وارد شدن کرین دیوکسید از محلول بیرونی تغییر نکند. بنابراین با فرض اینکه $[HCO_3^-]$ ثابت است، با نوآوری معادله بالا می‌توان نوشت:

$$\frac{[H_3O^+]}{[CO_2(aq)]_{exp}} = \frac{K}{[HCO_3^-]} = K_g$$

با قراردادن a_1 به جای فعالیت یون هیدروژن محلول درونی، می‌توان نوشت:

$$a_1 = [H_3O^+] = K_g [CO_2(aq)]_{ext} \quad (17-17)$$



با جایگزینی معادله ۱۷-۱۷ برای a_1 در معادله ۱۷-۱۷ خواهیم داشت:

$$E_{ind} = L + 0.0592 \log K_g [\text{CO}_2(\text{aq})]_{ext}$$

یا

$$E_{ind} = L' + 0.0592 \log [\text{CO}_2(\text{aq})]_{ext} \quad (17-18)$$

در نهایت، از آنجا که

$$E_{حل} = E_{ind} - E_{ref}$$

و

$$E_{حل} = L' + 0.0592 \log [\text{CO}_2(\text{aq})]_{ext} \quad (17-19)$$

که در آن

$$L' = L + 0.0592 \log K_g - E_{ref}$$

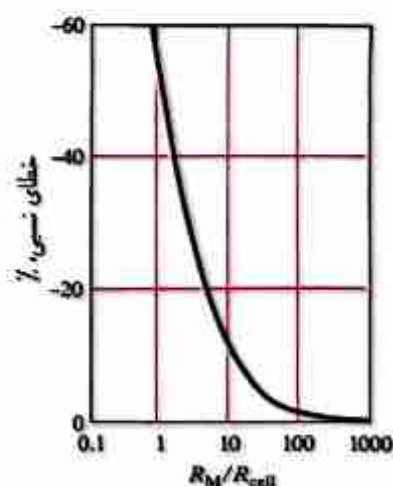
بنابراین، پتانسیل بین الکترود شیشه‌ای و الکترود مرجع در محلول درونی با غلظت CO_2 در محلول بیرونی تعیین می‌شود. توجه کنید که هیچ الکترودی با محلول آنالیت در تماس نیست. از این رو، این وسایل به جای الکترودهای گازحس‌کن، سلولها یا ردیابهای گازحس‌کن‌اند. باین حال، این وسایل در برخی نوشتارهای علمی و تبلیغاتی الکترود نامیده می‌شوند.

تنها گونه‌هایی که تداخل نمی‌کنند گازهای حل‌شده‌ای هستند که از غشا تراوش می‌کنند و بنابراین روی pH محلول درونی تأثیر می‌گذارند. گزینش‌پذیری ردیابهای گازی به گزینش‌پذیری الکترود نشان‌دهنده درونی بستگی دارد. ردیابهای گازحس‌کن برای CO_2 ، H_2S ، NO_2 ، SO_2 ، HCN ، HF و NH_3 در بازار موجودند.

۸۱۷ دستگاه برای اندازه‌گیری پتانسیل سلول

اکثر سلولهای حاوی الکترود یونی مقاومت الکتریکی بسیار بالایی دارند (تا حدود 10^8 اهم یا بیشتر). برای اندازه‌گیری دقیق پتانسیل این گونه مدارهای با مقاومت بالا، لازم است ولت‌سنج یک مقاومت الکتریکی داشته باشد که چندین ده برابر بزرگتر از مقاومت سلول مورد اندازه‌گیری باشد. در صورتی که مقاومت سنج خیلی پایین باشد، جریان از سلول بیرون کشیده می‌شود که اثر آن پایین آوردن پتانسیل خروجی است و بنابراین یک خطای منفی به وجود می‌آورد. این اثر در شکل ۱۷-۱۷ نشان داده شده است که ترسیمی از خطای نسبی در قرائت پتانسیل به عنوان تابعی از نسبت مقاومت سنج به مقاومت سلول است. هنگامی که مقاومت سنج و سلول یکی باشد، خطای نسبی ۵٪ است. هنگامی که نسبت مقاومت سنج به مقاومت سلول ۱۰ باشد، خطا در حدود ۹٪ است. در صورتی که این نسبت 10^3 باشد، خطا کمتر از ۱٪ ر نسبی خواهد بود.

اگرچه به عنوان الکترودهای گازحس‌کن فروخته می‌شوند، ولی این وسایل سلولهای الکتروشیمیایی کامل‌اند که دو الکترود دارند و باید ردیابهای گازحس‌کن نامیده شوند.



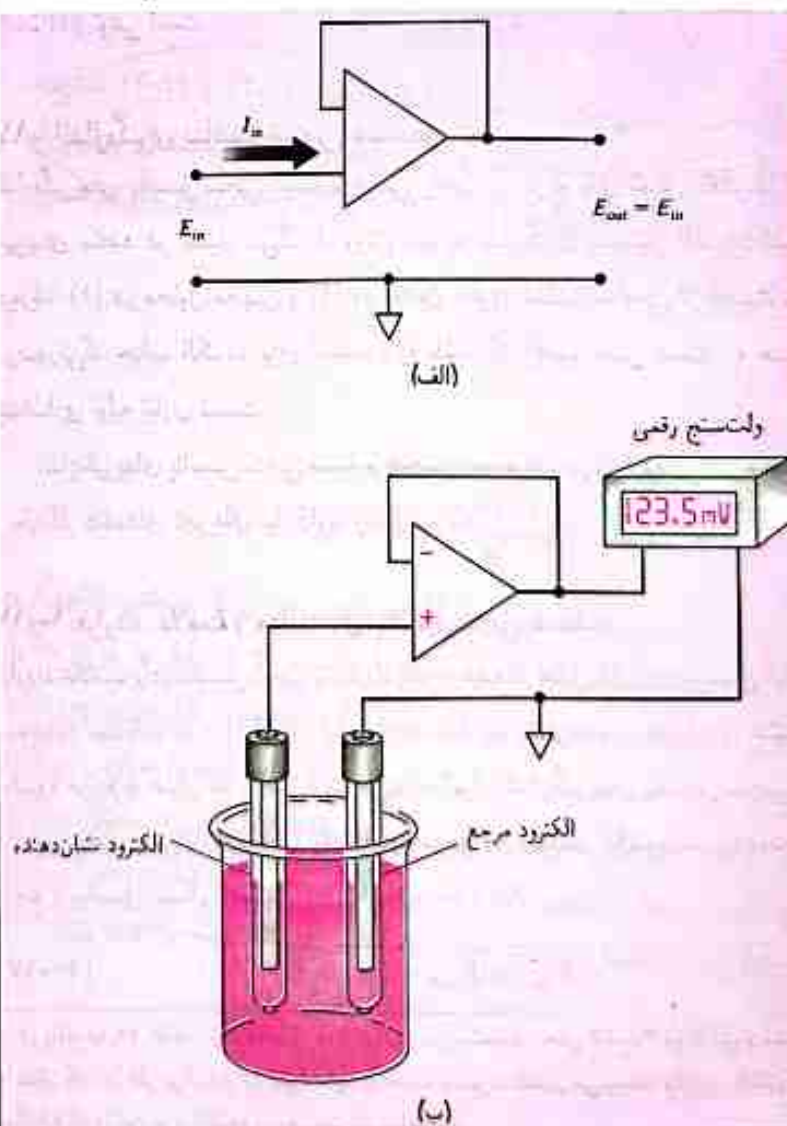
شکل ۱۷-۱۷ خطای نسبی در اندازه‌گیری پتانسیل سلول به عنوان تابعی از نسبت مقاومت الکتریکی سنج R_M به مقاومت سلول R_{cell} .

سنجه‌های مستقیم‌خوان با مقاومت بالای متعددی با مقاومت درونی 10^{11} تا 10^{12} اهم اکنون در بازار موجود است. این وسایل معمولاً pH سنج نامیده می‌شوند، ولی بهتر است pH یون سنج یا یون سنج گفته شوند، زیرا این وسایل اغلب برای اندازه‌گیری غلظت یونهای دیگر نیز به‌کار می‌روند. نکته ۱۷-۲ طرح نوعی یک سنجه یون را تشریح می‌کند.

نکته ۱۷-۲

اندازه‌گیرهای ولتاژ با تقویت‌کننده عملیاتی

یکی از مهمترین پیشرفت‌ها در دستگاه‌وری شیمیایی در چند سال گذشته ابداع تقویت‌کننده‌های مدار مجتمع چند منظوره ارزان جمع‌وجور بوده‌است (op amps) [۱۱]. این وسایل اندازه‌گیری پتانسیل سلولهای با مقاومت بالا را، مانند آنهایی که حاوی الکتروده شیشه‌ای‌اند، بدون بیرون کشیدن جریان قابل ملاحظه‌ای ممکن می‌سازند. حتی جریان کوچکی (10^{-10} A تا 10^{-7} A) در الکتروده شیشه‌ای به خطای بزرگی در ولتاژ اندازه‌گیری شده منجر می‌شود. یکی از مهمترین کاربردهای تقویت‌کننده‌های عملیاتی جداکردن منابع ولتاژ از مدارهای اندازه‌گیری آنهاست. تعقیب‌کننده ولتاژ اصلی، که این نوع اندازه‌گیری را



شکل ۱۷-۲ (الف) تقویت‌کننده عملیاتی تعقیب‌کننده ولتاژ. (ب) آرایه نوعی برای اندازه‌گیرهای پتانسیل سنجی با الکتروده شیشه‌ای.

ممکن می‌سازد، در شکل ۱۷-۱۸ الف نشان داده شده است. این مدار دو مشخصه مهم دارد: ولتاژ خروجی E_j برابر ولتاژ ورودی E_{in} و جریان ورودی I_{in} اساساً صفر است (۱-۱۰ تا ۱۸-۱۰).

یک کاربرد عملی این مدار اندازه‌گیری پتانسیل سلولهاست. سلول به‌طوری‌که در شکل ۱۷-۱۸ ب نشان داده شده است به ورودی تقویت‌کننده عملیاتی متصل می‌شود و خروجی تقویت‌کننده عملیاتی به یک ولت‌سنج رقمی متصل می‌گردد تا ولتاژ را اندازه بگیرد. تقویت‌کننده‌های عملیاتی جدید وسایل اندازه‌گیری ولتاژ تقریباً ایده‌آل‌اند و در اکثر یون‌سنجها یا pH سنجها به‌کار گرفته می‌شوند تا الکترودهای نشان‌دهنده با مقاومت بالا را با خطای کمی کنترل کنند.

خروجی یون‌سنجها رقمی یا قیاسی است (در حالت دوم عقربه در گستره ۰ تا ۱۴ واحد pH حرکت می‌کند). برخی از سنجه‌ها دقتی در حدود ۰.۰۱ ر تا ۰.۰۵ ر واحد pH دارند به‌ندرت می‌توان pH را با صحتی این چنین اندازه گرفت. عدم قطعتهای ۰.۲ ر تا ۰.۳ ر $\pm$ واحد pH نوعی است.

در اندازه‌گیری pH ۰.۱ ر تا ۰.۲ ر

۱۷ و اندازه‌گیری پتانسیل سنجی مستقیم

اندازه‌گیرهای پتانسیل سنجی مستقیم روشی راحت و سریع برای تعیین فعالیت کاتیونها و آنیونها متعدد در اختیار می‌گذارد. روش تنها به اندازه‌گیری پتانسیل الکترودها نشان‌دهنده فرورفته (۱) در محلول مجهول و (۲) در محلول حاوی غلظت معلومی از آنالیت نیاز دارد. در صورتی‌که جواب الکترودها برای آنالیت ویژه باشد، که اغلب چنین است، به هیچ مرحله جداسازی اولیه نیازی نیست.

اندازه‌گیرهای پتانسیل سنجی مستقیم همچنین به‌سهولت در کاربردهایی که به ثبت بی‌وسه و خودکار داده‌های تجزیه‌ای نیاز دارند اعمال پذیرند.

۱۷-۱ قرارداد علامت و معادله‌های پتانسیل سنجی مستقیم

قرارداد علامت برای پتانسیل سنجی با قرارداد تشریح شده در فصل ۱۴ برای پتانسیل الکترودهای استاندارد مطابقت دارد [۱۲]. در این قرارداد، الکترودها نشان‌دهنده همیشه به عنوان کاتد و الکترودها مرجع به عنوان آنُد در نظر گرفته می‌شود. * برای اندازه‌گیرهای پتانسیل سنجی مستقیم، پتانسیل سلول را می‌توان برحسب پتانسیلهای موجود آمده توسط الکترودها نشان‌دهنده، الکترودها مرجع و پتانسیل اتصال نوشت:

$$E_{\text{سل}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \quad (17-20)$$

* در واقع، قرارداد علامت برای پتانسیلهای الکترودها تشریح شده در بخش ۱۵-۳ نیز الکترودها نشان‌دهنده را به عنوان کاتد در نظر می‌گیرد و این نیم‌واکنشها را همیشه به‌صورت کاهش می‌نویسد؛ بنابراین، الکترودها هیدروژن استاندارد که در این مورد الکترودها مرجع است آنُد خواهد بود.

در بخش ۱۷ د. که با الکترودهای نشان دهنده سروکار دارد، جواب انواع مختلف الکترودهای نشان دهنده را به فعالیت آنالیتها بررسی می‌کنیم. برای کاتیون X^{n+} در 25°C ، جواب الکترودهی شکل کلی معادله نرنست زیر را دارد:

$$E_{\text{ind}} = L - \frac{0.0592}{n} \text{pX} = L + \frac{0.0592}{n} \log a_x \quad (21-17)$$

که در آن L یک ثابت و a_x فعالیت کاتیون است. برای الکترودهای نشان دهنده فلزی، L معمولاً پتانسیل استاندارد الکترودهی است؛ برای الکترودهای غشایی، L مجموع چند ثابت از جمله پتانسیل بی‌تقارن وابسته به زمان با بزرگی نامعین است. با جایگزینی معادله ۲۱-۱۷ در معادله ۲۰-۱۷ و نوآوری معادله حاصل خواهیم داشت:

$$\text{pX} = -\log a_x = -\frac{E_{\text{ind}} - (E_f - E_{\text{ref}} + L)}{0.0592/n}$$

عبارتهای ثابت در پرانتز را می‌توان در یک ثابت جدید K تلفیق کرد:

$$\text{pX} = -\log a_x = -\frac{E_{\text{ind}} - K}{0.0592/n} \quad (22-17)$$

برای یک آنیون A^{n-} ، علامت معادله ۲۲-۱۷ معکوس می‌شود:

$$\text{pA} = \frac{E_{\text{ind}} - K}{0.0592/n} \quad (23-17)$$

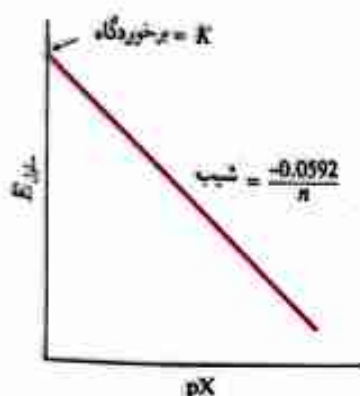
تمامی روشهای پتانسیل سنجی مستقیم بر اساس معادله ۲۲-۱۷ یا ۲۳-۱۷ استوارند. تفاوت در علامت در دو معادله نتیجه‌ای مهم در طریقی دارد که الکترودهای یون‌گزین به pH سنج یا p یون سنج متصل می‌شوند. هنگامی که دو معادله برای E_{ind} حل شوند، برای کاتیونها خواهیم داشت:

$$E_{\text{ind}} = K - \frac{0.0592}{n} \text{pX} \quad (24-17)$$

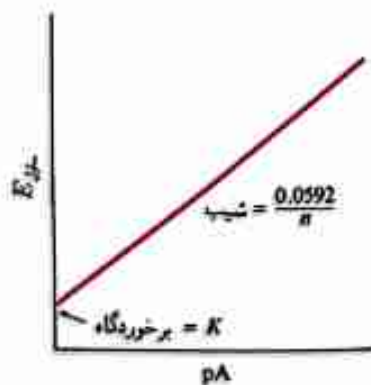
و برای آنیون

$$E_{\text{ind}} = K + \frac{0.0592}{n} \text{pA} \quad (25-17)$$

معادله ۲۴-۱۷ نشان می‌دهد که افزایش در pX به کاهش در E_{ind} با الکترودهای کاتیون‌گزین منجر می‌شود. بنابراین، هنگامی که یک ولت‌سنج با مقاومت بالا به سلول به طریق معمول متصل شود و الکترودهی نشان دهنده به پایانه مثبت متصل گردد، با افزایش pX قرانت روی سنج کاهش می‌یابد. برای حذف این مشکل، سازندگان دستگاه معمولاً پایانه را معکوس می‌کنند، به طوری که الکترودهی حساس به کاتیون به پایانه منی وسیله اندازه‌گیری ولتاژ متصل می‌شود. بنابراین، قرانتهای سنج با افزایش pX زیاد می‌شود. از طرف دیگر، الکترودهای آنیون‌گزین به پایانه مثبت سنج متصل می‌شوند، به طوری که افزایش در pA نیز به قرانتهای بزرگتر منجر می‌شود.



ترسیم معادله ۲۴-۱۷ برای الکترودهای کاتیونی.



ترسیم معادله ۲۵-۱۷ برای الکترودهای آنیونی.

۱۷-۲ روش درجه بندی الکتروود

به طوری که در بخش ۱۷ مشاهده شد، ثابت K در معادله ۱۷-۲۲ و ۱۷-۲۳ از چند ثابت تشکیل شده است. حداقل یکی از این ثابتها پتانسیل اتصال است که نمی توان آن را به طور نظری محاسبه کرد یا مستقیماً اندازه گرفت. بنابراین قبل از به کارگیری این معادله ها برای تعیین pX یا pA ، K باید به طور تجربی یا محلول استاندارد آنالیت ارزیابی شود.

در روش درجه بندی الکتروود، K در معادله های ۱۷-۲۲ و ۱۷-۲۳ با اندازه گیری E برای یک یا چند محلول استاندارد با pX یا pA معلوم تعیین می شود. سپس فرض می شود که K هنگام جایگزینی محلول استاندارد با محلول آنالیت بدون تغییر باقی می ماند. درجه بندی معمولاً همزمان با تعیین pX یا pA برای محلول مجهول انجام می شود. در مورد الکتروودهای غشایی، در صورتی که اندازه گیریها چند ساعت طول بکشد، به علت تغییرات در پتانسیل بی تقارن، به درجه بندی مجدد ممکن است نیاز باشد.

روش درجه بندی الکتروود از مزایای ساده بودن، سرعت و کاربردپذیری برای نظارت پیوسته pX یا pA برخوردار است. هرچند، به علت عدم قطعیت های موجود در پتانسیلهای اتصال، از صحت نسبتاً محدودی رنج می برد.

خطای ذاتی در روش درجه بندی الکتروود

یک عیب جدی روش درجه بندی الکتروود وجود خطای ذاتی است که از فرض اینکه K در معادله های ۱۷-۲۲ و ۱۷-۲۳ بعد از درجه بندی ثابت باقی می ماند ناشی می شود. این فرض به ندرت می تواند صحیح باشد، زیرا ترکیب الکتروولیت مجهول تقریباً همیشه با ترکیب محلولی که برای درجه بندی به کار برده می شود متفاوت است. در نتیجه، حتی وقتی که یک پل نمکی به کار برده شود، پتانسیل اتصال موجود در K کمی تغییر خواهد کرد. این خطا غالباً در حدود 1mV یا بیشتر است. متأسفانه، به علت رابطه پتانسیل/فعالیت، چنین عدم قطعیتی اثر تقویت شده ای بر صحت ذاتی تجزیه دارد.

بزرگی خطا در غلظت آنالیت را می توان با مشتق گیری از معادله ۱۷-۲۲ و ثابت نگه داشتن E برآورد کرد:

$$-\log_{10} e \frac{da_1}{a_1} = -0.434 \frac{da_1}{a_1} = -\frac{dK}{0.592/n}$$

$$\frac{da_1}{a_1} = \frac{ndK}{0.296}$$

با جایگزینی da_1 و dK با نموهای متناهی و ضرب کردن دو طرف معادله در 100% خواهیم داشت:

$$\text{درصد خطای نسبی} = \frac{\Delta a_1}{a_1} \times 100\% = 3.89\% \times 10^2 n \Delta K\% \approx 400 n \Delta K\%$$

کمیت $\Delta a_1/a_1$ خطای نسبی در a_1 مربوط به یک عدم قطعیت مطلق ΔK در K است. مثلاً، اگر ΔK برابر $\pm 0.01\text{V}$ باشد، یک خطای نسبی در فعالیت در حدود $\pm 4n\%$ را

می توان انتظار داشت. شایان توجه است که این عدم قطعیت مشخصه تمام اندازه گیریهای شامل سلولهای حاوی یک پل نمکی است و این خطا نمی تواند حتی با دقیقترین اندازه گیریهای پتانسیل سلولها یا با حساسترین و دقیقترین وسایل اندازه گیری حذف شود.

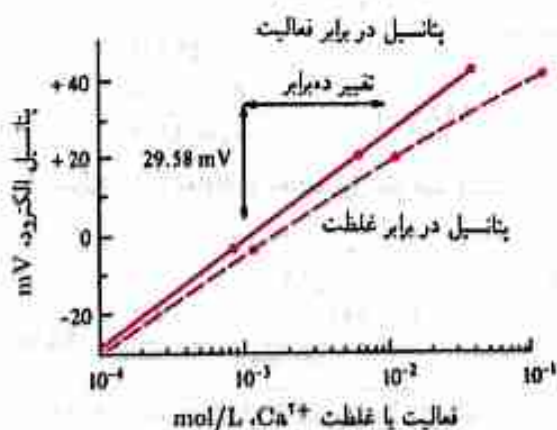
فعالیت در مقابل غلظت

جواب الکتروده جای غلظت آنالیت به فعالیت آن مربوط است. با وجود این، اغلب غلظت مورد نظر است و تعیین این کمیت از اندازه گیریهای پتانسیل سنجی به داده های ضریب فعالیت نیاز دارد. اکثر اوقات ضرایب فعالیتها در دسترس نیستند، زیرا قدرت یونی محلول یا نامعلوم است و یا آن قدر زیاد است که معادله دی-هوکل قابل اعمال نیست.

تفاوت بین فعالیت و غلظت در شکل ۱۷-۱۹ نشان داده شده است که در آن جواب الکتروده یون کلسیم در برابر تابع لگاریتمی غلظت کلسیم کلرید رسم شده است. ناخطی بودن منحنی مربوط به افزایش در قدرت یونی، و در نتیجه کاهش در فعالیت یون کلسیم، با افزایش غلظت الکترولیت است. منحنی بالایی هنگامی بدست می آید که این غلظتها به فعالیتها تبدیل شوند. این خط مستقیم شیب نظری $0.296 \text{ V} (2/0.592 \text{ V})$ را دارد.

ضریب فعالیت برای گونه های تکبار کمتر از ضریب فعالیت برای گونه های با چند بار تحت تأثیر تغییرات قدرت یونی قرار می گیرد. بنابراین، اثر نشان داده شده در شکل ۱۷-۱۹ برای الکترودهایی که نسبت به H^+ ، Na^+ و سایر یونهای تکوالانسی جواب می دهند کمتر مشهود است. در اندازه گیری پتانسیل سنجی pH، بافر استاندارد به کار برده شده برای درجه بندی معمولاً مبتنی بر فعالیت یونهای هیدروژن است. بنابراین، نتایج نیز در مقیاس فعالیت است. در صورتی که نمونه مجهول قدرت یونی بالایی داشته باشد، غلظت یون هیدروژن با فعالیت اندازه گیری شده به طور محسوسی متفاوت خواهد بود.

یک طریق آشکار برای تبدیل اندازه گیریهای پتانسیل سنجی از فعالیت به غلظت این است که منحنی درجه بندی تجربی مانند منحنی پایینی در شکل ۱۷-۱۹ به کار گرفته شود. برای اینکه این روش موفقیت آمیز باشد، لازم است که ترکیب یونی استانداردها اساساً همانند ترکیب یونی محلول آنالیت باشد. یکسان کردن قدرت یونی استانداردها با قدرت یونی نمونه ها، به ویژه برای نمونه هایی که از نظر شیمیایی پیچیده اند، اغلب مشکل است.



شکل ۱۷-۱۹ جواب الکتروده غشای مایع به تغییرات در غلظت و فعالیت یون کلسیم.

در موردی که غلظت الکترولیتها بسیار زیاد نباشد، اغلب مفید است هم به نمونه‌ها و هم به استانداردها مقدار اضافی معلومی از یک الکترولیت بی‌اثر افزوده شود. در این شرایط اثر اضافی الکترولیت حاصل از مانریس نمونه ناچیز می‌شود و منحنی درجه‌بندی تجربی نتایج بر حسب غلظت به دست می‌دهد. مثلاً، این روش در تعیین پتانسیل سنجی یون فلورورید در آب آشامیدنی به کار گرفته شده است. هم نمونه‌ها و هم استانداردها با محلولی رقیق می‌شوند که حاوی سدیم کلرید، یافراستات و بافر سیترات است؛ رقیق‌کننده به حدی غلیظ است که نمونه‌ها و استانداردها اساساً قدرت یونی یکسانی دارند. این روش طریق سریعی برای اندازه‌گیری غلظت فلورورید در گستره قسمت در میلیون با صحتی در حدود ۵٪ نسبی در اختیار می‌گذارد.

*TISAB بافر تنظیم قدرت یونی کلی برای کنترل قدرت یونی و pH نمونه‌ها و استانداردها در اندازه‌گیریهای الکترود یون‌گزین برای فلورورید به کار گرفته می‌شود.

۱۷-۳ روش افزایش استاندارد

در روش افزایش استاندارد، پتانسیل سیستم الکترودی قبل و بعد از افزایش حجم اندازه‌گیری شده‌ای از استاندارد به حجم معلومی از محلول آنالیت اندازه‌گیری می‌شود. اغلب در آگار مقداری اضافی از یک الکترولیت به محلول آنالیت افزوده می‌شود تا از هرگونه جابه‌جایی مهمی که ممکن است با افزایش استاندارد همراه باشد جلوگیری کند. همچنین لازم است فرض شود که پتانسیل اتصال طی دو اندازه‌گیری ثابت می‌ماند.

مثال ۱۷-۱

یک سلول متشکل از الکترود کالومل سیر شده و الکترود یون سرب هنگامی که در 0.05 mL نمونه فرو برده شود، پتانسیلی برابر 0.4706 V به دست می‌دهد. افزایش 0.05 mL از محلول استاندارد سرب 0.0200 M باعث شد تا پتانسیل به 0.4490 V جابه‌جا شود. غلظت مولار سرب را در نمونه محاسبه کنید.

فرض می‌کنیم که فعالیت Pb^{2+} تقریباً برابر با $[\text{Pb}^{2+}]$ است و معادله ۱۷-۲۲ را به کار می‌گیریم. در این حال

$$p\text{Pb} = -\log[\text{Pb}^{2+}] = -\frac{E'_{\text{سل}} - K}{0.0592/2}$$

که در آن $E'_{\text{سل}}$ پتانسیل اندازه‌گیری شده اولیه (0.4706 V) است.

بعد از افزایش محلول استاندارد، پتانسیل $E''_{\text{سل}}$ می‌شود (0.4490 V) و

$$-\log \frac{0.05 \times [\text{Pb}^{2+}] + 0.05 \times 0.0200}{0.05 + 0.05} = -\frac{E''_{\text{سل}} - K}{0.0592/2}$$

$$-\log(0.9091[\text{Pb}^{2+}] + 1.818 \times 10^{-2}) = -\frac{E''_{\text{سل}} - K}{0.0592/2}$$

با کسر کردن این معادله از معادله اول خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} -\log \frac{[\text{Pb}^{2+}]}{0.9091[\text{Pb}^{2+}] + 1.818 \times 10^{-2}} &= \frac{2(E'_{\text{سل}} - E''_{\text{سل}})}{0.0592} \\ &= \frac{2[0.4490 - (0.4706)]}{0.0592} = 0.7297 \end{aligned}$$

*TISAB مخفف Total Ionic Strength Adjustment Buffer است.

با گرفتن آنتی لگاریتم از هر دو طرف این معادله خواهیم داشت:

$$\frac{[Pb^{2+}]}{0.1091[Pb^{2+}] + 1.818 \times 10^{-2}} = 0.1863$$

$$[Pb^{2+}] = 4.08 \times 10^{-2} M$$

۱۷-۴ اندازه‌گیری پتانسیل سنجی pH با الکترود شیشه‌ای [۷]

الکترود شیشه‌ای بدون شک مهم‌ترین الکترود نشان‌دهنده برای یون هیدروژن است. کاربرد آن آسان است و تحت تأثیر بسیار کمی از مزاحمهای مؤثر بر سایر الکترودهای حساس به pH قرار می‌گیرد.

سیستم الکترود شیشه/کالومل از چند جهت وسیله فوق‌العاده‌ای برای اندازه‌گیری pH در شرایط مختلف است. این الکترود را می‌توان بدون مزاحمت در محلولهای محتوی اکسنده‌ها، کاهنده‌ها، پروتئینها و گازها به‌کار برد؛ pH سیالات گرانرو یا حتی نیم‌جامد را می‌توان تعیین کرد. الکترودهایی برای کاربردهای خاص نیز در دسترس است. در بین این الکترودهای خاص می‌توان از انواع زیر نام برد: الکترودهای کوچکی که برای اندازه‌گیری pH در یک قطره (یا کمتر) محلول، در حفرة دندان یا در عرق روی پوست به‌کار برده می‌شوند؛ ریزالکترودهایی که امکان اندازه‌گیری pH در درون یک سلول زنده را میسر می‌سازند؛ الکترودهای مقارمی که به درون جریان مایع جاری وارد می‌شوند تا نظارت پیوسته pH را ممکن سازند؛ و الکترودهای کوچکی که برای نشان دادن قدرت اسیدی محتویات معده می‌توانند به‌کار گرفته شوند (الکترود کالومل را در دهان نگه می‌دارند).

متداولترین فن دستگامی در علوم اندازه‌گیری pH است.

خطاهایی که بر اندازه‌گیریهای pH با الکترود شیشه‌ای مؤثرند

حضور pH سنج در همه جا و کاربردپذیری عمومی الکترود شیشه‌ای ممکن است این تصور را به شیمیدان بدهد که هر اندازه‌گیری به‌دست‌آمده با چنین دستگاهی مسلماً صحیح است. از آنجا که محدودیتهای مشخصی در مورد این سیستم الکترودی وجود دارد، بنابراین خواننده باید در برابر چنین احساس اطمینان غلطی کاملاً محتاط باشد؛ بعضی از این محدودیتهای که در بخشهای قبل بررسی شدند شامل موارد زیرند:

۱. خطای قلیایی. الکترود شیشه‌ای معمولی در مقادیر pH بزرگتر از ۹ تا حدی نسبت به یونهای فلزات قلیایی حساس می‌شود و در نتیجه pH پایستری خوانده می‌شود.
۲. خطای اسیدی. در pH کمتر از حدود ۰.۵، مقادیر به‌دست‌آمده با الکترود شیشه‌ای قدری بالاست.

۳. آب‌زدایی. آب‌زدایی می‌تواند باعث عملکرد ناپایدار الکترود شود.

۴. خطا در محلولهای خنثای بافری‌نشده. از آنجا که تعادل بین توده محلول و لایه محلول در سطح غشا در محلولهای تقریباً خنثای خوب بافری‌نشده تنها به کندی حاصل می‌شود،

باید زمان کافی داده شود تا این تعادل برقرار گردد. قبل از تعیین pH چنین محلولهایی، الکتروده شیشه‌ای باید کاملاً با آب آبکشی شود. سپس هر دو الکتروده باید در حجمهای متوالی از مجهول فرو برده شوند تا اینکه pH ثابتی به دست آید.

۵. تغییرات در پتانسیل اتصال. یک منبع اساسی عدم قطعیت که برای آن تصحیحی نمی‌توان اعمال کرد تغییرات در پتانسیل اتصال است که از تفاوت در ترکیب محلول استاندارد و محلول مجهول حاصل می‌شود.

۶. خطا در pH بافر استاندارد. هر عدم دقتی در تهیه بافر به کار برده شده برای درجه بندی یا هرگونه تغییری در ترکیب آن طی نگهداری باعث خطایی در اندازه گیری pH می‌شود. یکی از دلایل متداول فاسد شدن این محلولها تأثیر باکتریها بر اجزای سازنده بافرهاست.

تعریف عملی pH

سودمندی pH به عنوان معیاری از قدرت اسیدی یا بازی محیطهای آبی، کاربردپذیری گسترده الکترودهای شیشه‌ای و زیاد شدن نسبی pHسنجهای حالت جامد ارزان قیمت در سالهای اخیر باعث شده است که اندازه گیری پتانسیل سنجی pH به صورت متداولترین فن تجزیه‌ای در تمامی علوم در آید. بنابراین بسیار مهم است pH به طریقی تعریف شود که به سهولت در زمانهای مختلف و در آزمایشگاههای متفاوت در سراسر دنیا همسازی شود. با توجه به این شرایط، لازم است pH به صورت عملی تعریف شود، یعنی به صورتی که اندازه گیری انجام می‌شود. تنها در این حالت است که pH اندازه گیری شده توسط یک فرد برابر با pHی است که توسط فرد دیگری اندازه گیری می‌شود [۱۳].

تعریف عملی pH که به تأیید مؤسسه ملی استانداردها و فن‌آوری (NIST)، تشکیلات مشابه در سایر کشورها و IUPAC رسیده است بر اساس درجه بندی مستقیم سنج با بافرهای استاندارد به دقت تعیین شده و سپس اندازه گیری pH محلولهای مجهول استوار است. مثلاً، سیستم شیشه/کالومل در شکلهای ۶-۱۷ و ۷-۱۷ را در نظر بگیرید. هنگامی که این الکترودها در بافر استاندارد فرو برده شوند، معادله ۱۷-۲۲ به کار می‌رود و می‌توان نوشت:

$$pH_s = -\frac{E_s - K}{\cdot 0.0592}$$

که در آن E_s پتانسیل سلول در زمانی است که الکترودها در بافر استاندارد فرو رفته‌اند. به همین نحو، در صورتی که الکترودها در محلول با pH مجهول فرو روند و پتانسیل سلول E_u باشد، در این حال می‌توان نوشت:

$$pH_u = -\frac{E_u - K}{\cdot 0.0592}$$

با کسر کردن معادله اول از معادله دوم و حل معادله حاصل برای pH_u خواهیم داشت:

$$pH_u = pH_s - \frac{(E_u - E_s)}{\cdot 0.0592} \quad (17-26)$$

معادله ۱۷-۲۶ در سراسر دنیا به صورت تعریف عملی pH مورد قبول واقع شده است.

طبق تعریف، pH چیزی است که با یک الکتروده شیشه‌ای و یک pHسنج اندازه می‌گیرید.

تعریف عملی یک کمیت، کمیت را برحسب نوعی که اندازه گیری می شود تعریف می کند.

افراد در مؤسسه ملی استانداردها و تکنولوژی و مؤسسات دیگر سلولهای بدون اتصال مایعی را به کار گرفته اند تا به طور گسترده ای بافرهای استاندارد اولیه را مطالعه کنند. برخی از خواص این بافرها در جدول ۱۷-۴ آمده است و در جای دیگری به تفصیل بحث و بررسی شده است [۱۳]. توجه کنید که بافرهای NIST برای صحت و دقت تهیه آنها با غلظت مولال (مول جسم حل شده در kg حلال) تشریح شده اند. برای کارهای عمومی، بافرها را می توان از واکنشگرهای آزمایشگاهی نسبتاً ارزان قیمت تهیه کرد؛ با وجود این، برای کارهای دقیق، بافرهای تأیید شده را می توان از NIST خریداری کرد. به طوری که از جدول ۱۷-۴ مشاهده می شود، بافرهای یک سری سازگار داخلی را در گستره pH از ۳٫۵ تا ۱۰٫۳ تشکیل می دهند و مقادیر pH آنها به صورت تابعی از دما به نمایش گذاشته شده است. ظرفیت بافری فهرست شده برای هر محلول، پایداری pH آن را با افزایش اسید یا باز نشان می دهد.

باید تأکید کرد که قدرت pH با تعریف عملی این است که یک مقیاس همدوس برای تعیین قدرت اسیدی و بازی در اختیار می گذارد. با این همه، انتظار می رود که مقادیر pH اندازه گیری شده

جدول ۱۷-۴ مقادیر NIST برای pH محلولهای استاندارد اولیه از ۰ تا ۶۰°C

۰٫۰۲۵ m NaHCO ₃ /		۰٫۰۰۸۶۱۵ m KH ₂ PO ₄ /		۰٫۰۲۵ m KH ₂ PO ₄ /		Sat'd (۲۵°C)		دمای °C
۰٫۰۲۵ m Na ₂ CO ₃	۰٫۰۱ m Na ₂ B ₄ O ₇	۰٫۰۳۰۴۳ m Na ₂ HPO ₄	۰٫۰۲۵ m Na ₂ HPO ₄	۰٫۰۵ m KH	۰٫۰۵ m KH ₂	KH	تارترات	
۱۰٫۳۱۷	۹٫۴۶۴	۷٫۵۳۴	۶٫۹۸۴	۴٫۰۰۳	۳٫۸۶۳	—	—	۰
۱۰٫۲۴۵	۹٫۳۹۵	۷٫۵۰۰	۶٫۹۵۱	۳٫۹۹۹	۳٫۸۴۰	—	—	۵
۱۰٫۱۷۹	۹٫۳۳۲	۷٫۴۷۲	۶٫۹۲۳	۳٫۹۹۸	۳٫۸۲۰	—	—	۱۰
۱۰٫۱۱۸	۹٫۲۷۶	۷٫۴۴۸	۶٫۹۰۰	۳٫۹۹۹	۳٫۸۰۲	—	—	۱۵
۱۰٫۰۶۲	۹٫۲۲۵	۷٫۴۲۹	۶٫۸۸۱	۴٫۰۰۲	۳٫۷۸۸	—	—	۲۰
۱۰٫۰۱۲	۹٫۱۸۰	۷٫۴۱۳	۶٫۸۶۵	۴٫۰۰۸	۳٫۷۷۶	۳٫۵۵۷	۳٫۵۵۷	۲۵
۹٫۹۶۶	۹٫۱۳۹	۷٫۴۰۰	۶٫۸۵۳	۴٫۰۱۵	۳٫۷۶۶	۳٫۵۵۲	۳٫۵۵۲	۳۰
۹٫۹۲۵	۹٫۱۰۲	۷٫۳۸۹	۶٫۸۴۴	۴٫۰۲۴	۳٫۷۵۹	۳٫۵۴۹	۳٫۵۴۹	۳۵
۹٫۸۸۹	۹٫۰۶۸	۷٫۳۸۰	۶٫۸۳۸	۴٫۰۳۵	۳٫۷۵۳	۳٫۵۴۷	۳٫۵۴۷	۴۰
۹٫۸۵۶	۹٫۰۳۸	۷٫۳۷۳	۶٫۸۳۴	۴٫۰۴۷	۳٫۷۵۰	۳٫۵۴۷	۳٫۵۴۷	۴۵
۹٫۸۲۸	۹٫۰۱۱	۷٫۳۶۷	۶٫۸۳۳	۴٫۰۶۰	۳٫۷۴۹	۳٫۵۴۹	۳٫۵۴۹	۵۰
—	۸٫۹۸۵	—	۶٫۸۳۴	۴٫۰۷۵	—	۳٫۵۵۴	۳٫۵۵۴	۵۵
—	۸٫۹۶۲	—	۶٫۸۳۶	۴٫۰۹۱	—	۳٫۵۶۰	۳٫۵۶۰	۶۰
۰٫۰۲۹	۰٫۰۲۰	۰٫۰۱۶	۰٫۰۲۹	۰٫۰۱۶	۰٫۰۳۴	۰٫۰۲۷	ظرفیت بافر***	
(واحد pH/mol)								
۰٫۰۷۹	۰٫۰۱	۰٫۰۷	۰٫۰۸۰	۰٫۰۵۲	۰٫۰۲۴	۰٫۰۴۹	ΔpH _{۱/۲} برای ۱:۱	
رقیق سازی؟								

* از مرجع ۷ گرفته شده است.

** m = مولاریته (مول حجم حل شده در Kg از H₂O).

*** صفحه ۲۴۰ را ببینید.

§ تغییر در pH که هنگام رقیق کردن یک حجم از بافر با یک حجم از آب رخ می دهد.

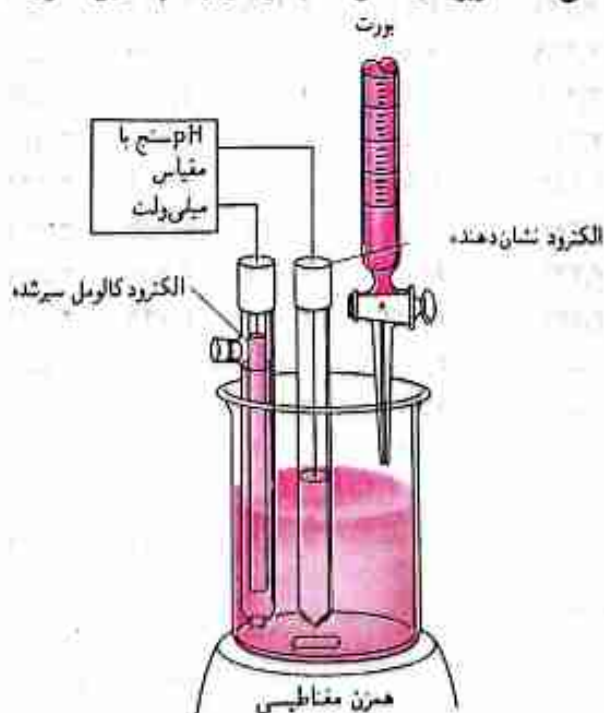
نتوانند تصویری مفصل از ترکیب محلولی که به طور کامل با محلول نظری سازگار باشد در اختیار بگذارند. این عدم قطعیت از عدم توانایی ما در اندازه‌گیری فعالیت یون تک ناشی می‌شود. یعنی اینکه، تعریف عملی pH دقیقاً pH را که با معادله زیر تعریف شده است به دست نمی‌دهد:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]/\text{H}^+$$

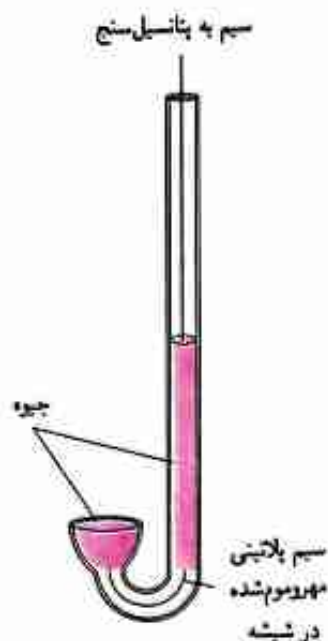
۱۷ تیتراسیونهای پتانسیل سنجی

تیتراسیون پتانسیل سنجی شامل اندازه‌گیری پتانسیل یک الکترود نشان‌دهنده مناسب به صورت تابعی از حجم تیتران است. اطلاعات به دست آمده با تیتراسیون پتانسیل سنجی با اطلاعات به دست آمده از یک اندازه‌گیری پتانسیل سنجی مستقیم یکی نیست. مثلاً اندازه‌گیری مستقیم محلولهای 10^{-4}M از هیدروکلریک اسید و استیک اسید غلظتهای کاملاً متفاوتی را از یون هیدروژن به دست می‌دهد، زیرا استیک اسید تنها به طور جزئی تفکیک می‌شود. در مقابل، تیتراسیونهای پتانسیل سنجی حجمهای مساوی از این دو اسید به مقادیر یکسانی از باز استاندارد برای خنثی شدن نیاز دارند، زیرا تعداد پروتونهای تیرپذیر در هر دو جسم حل شده یکی است. تیتراسیونهای پتانسیل سنجی داده‌هایی را در اختیار می‌گذارند که در مقایسه با داده‌های حاصل از تیتراسیونهایی که شناساگرهای شیمیایی را به کار می‌گیرند مطابقت دارند. تیتراسیونهای پتانسیل سنجی به ویژه در مورد محلولهای رنگی یا کدر و برای آشکارسازی حضور گونه‌های غیرقابل تردید مفیدند. عیب عمده آنها در مقایسه با تیتراسیونهای شامل شناساگرها وقتگیری بیشتر آنهاست؛ از طرف دیگر، این تیتراسیونها را می‌توان به سهولت با تیرکننده‌های خودکار انجام داد. شکل ۱۷-۲۰ یک دستگاه نوعی را برای انجام یک تیتراسیون پتانسیل سنجی دستی نشان می‌دهد. کاربرد آن شامل اندازه‌گیری و ثبت پتانسیل سلول (در واحد میلی‌ولت یا pH) بعد

تیرکننده‌های خودکار برای انجام تیتراسیونهای پتانسیل سنجی توسط چند سازنده دستگاه ارائه می‌شوند.



شکل ۱۷-۲۰ دستگاه برای تیتراسیون پتانسیل سنجی.



شکل ۱۷-۲۲ الکتروود جیوه نوعی

که در آن E_{AgCl}° پتانسیل استاندارد برای کاهش $AgCl$ به نقره است. یا اینکه پتانسیل استاندارد برای کاهش یون نقره می‌تواند به کار برده شود:

$$E_{Ag} = E_{Ag^+}^{\circ} - 0.0592 \log \frac{1}{[Ag^+]} = 0.799 - 0.0592 \log \frac{1}{[Ag^+]}$$

پتانسیل اولی برای محاسبه پتانسیل الکتروود نقره هنگامی مناسبتر است که مقداری اضافی از کلرید حضور داشته باشد، درحالی‌که پتانسیل دومی برای محلولهای حاوی مقداری اضافی از یون نقره ارجح است.

اندازه‌گیرهای پتانسیل سنجی به‌ویژه برای تیتراسیونهای مخلوط آنیونها با نقره نیترات مفید است. مثلاً، شکل ۵-۹ منحنی نظری برای تیتراسیون مخلوط کلرید/یدید را نشان می‌دهد. ظاهر منحنی تجربی با این منحنی یکسان است، گرچه آحاد محور عرضها متفاوت است.

۱۷-۳ تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس

هر دو الکتروود فلزی و غشایی در آشکارسازی نقطه پایانی تیتراسیونهای پتانسیل سنجی شامل تشکیل کمپلکس به کار گرفته شده است. الکتروود جیوه (شکل ۱۷-۲۲) به‌ویژه برای تیتراسیونهای با EDTA کاتیونهایی که کمپلکسهای ناپایدارتر از HgY^{2-} تشکیل می‌دهند مفید است (صفحه ۴۸۹ را برای نیم واکنشهای درگیر ببینید).

۱۷-۴ تیتراسیونهای خنثی سازی

منحنیهای خنثی سازی تجربی شباهت نزدیکی به منحنیهای نظری تشریح شده در فصل ۱۰ دارند. باوجوداین، منحنیهای تجربی در مقایسه با منحنیهای نظری معمولاً قدری در طول محور pH جابه‌جا شده‌اند، زیرا در به دست آوردن آنها به جای فعالیتها، غلظتها به کار گرفته شده‌اند؛ این جابه‌جایی هیچ‌گونه تأثیری در تعیین نقطه پایانی ندارد. تیتراسیونهای خنثی سازی پتانسیل سنجی به‌ویژه برای تجزیه مخلوط اسیدها یا اسیدهای چندپروتونی مفیدند. همین ملاحظات در مورد بازها صادق است.

تعیین ثابت تفکیک

یک مقدار عددی تقریبی برای ثابت تفکیک یک اسید یا باز ضعیف را می‌توان از منحنیهای تیتراسیون پتانسیل سنجی تخمین زد. این مقدار را می‌توان از pH در هر نقطه‌ای در طول منحنی محاسبه کرد، ولی در واقع pH در وسط خنثی سازی مناسبترین است. در اینجا

$$[HA] \approx [A^-]$$

بنابراین

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = [H_3O^+]$$

$$pK_a = pH$$

شایان توجه است که استفاده از غلظتها به جای فعالینها ممکن است باعث شود که K_a با ضریب ۲ یا بیشتر با مقدار گزارش شده آن تفاوت داشته باشد. شکل صحیحتر ثابت تفکیک HA به صورت زیر است:

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H_3O^+} [A^-] f_{A^-}}{[HA] f_{HA}} \quad (27-17)$$

$$K_a = \frac{a_{H_3O^+} f_{A^-}}{f_{HA}}$$

از آنجا که الکترود شیشه‌ای تقریباً خوبی از $a_{H_3O^+}$ به دست می‌دهد، مقدار K_a اندازه‌گیری شده با مقدار ترمودینامیکی آن با نسبت دو ضریب فعالیت متفاوت است. ضریب فعالیت در مخرج معادله ۲۷-۱۷ با افزایش قدرت یونی تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند، زیرا HA یک گونه خنثی است. از طرف دیگر، ضریب فعالیت برای A^- با افزایش غلظت الکترولیت کاهش می‌یابد. بنابراین، فعالیت یون هیدروژن مشاهده شده از نظر عددی بزرگتر از ثابت تفکیک ترمودینامیکی است.

مثال ۱۷-۲

جهت تعیین K_1 و K_2 برای $H_2PO_4^-$ از داده‌های تیتراسیون، اندازه‌گیری‌های دقیق pH پس از ۵ و ۱۵ مول باز افزوده شده برای هر مول اسید انجام شد. سپس فرض شد که فعالینهای یون هیدروژن محاسبه شده از این داده‌ها برابر با ثابتهای تفکیک مورد نظرند. در صورتی که قدرت یونی در زمان هر اندازه‌گیری ۰٫۱ باشد، خطای نسبی حاصل از این فرض را محاسبه کنید. (از پیوست ۳، K_1 و K_2 برای $H_2PO_4^-$ برابر 7.11×10^{-2} و 6.34×10^{-8} است.) با نوآوری معادله ۲۷-۱۷ خواهیم داشت:

$$K_a(\text{تجربی}) = a_{H_3O^+} = K_a(f_{HA}/f_{A^-})$$

ضریب فعالیت برای $H_2PO_4^-$ تقریباً واحد است، زیرا این گونه بدون بار است. با توجه به جدول ۷-۱، مشاهده می‌کنیم که ضریب فعالیت برای $H_2PO_4^-$ برابر ۰٫۷۸ و ضریب فعالیت برای HPO_4^{2-} برابر ۰٫۳۶ است. با جایگزینی این مقادیر در معادله‌های برای K_1 و K_2 خواهیم داشت:

$$K_1(\text{تجربی}) = 7.11 \times 10^{-2} \times 1.0 / 0.78 = 9.1 \times 10^{-2}$$

$$\text{خطا} = \frac{9.1 \times 10^{-2} - 7.11 \times 10^{-2}}{7.11 \times 10^{-2}} \times 100\% = 28\%$$

$$K_2(\text{تجربی}) = 6.34 \times 10^{-8} \times 0.78 / 0.36 = 1.37 \times 10^{-7}$$

$$\text{خطا} = \frac{1.37 \times 10^{-7} - 6.34 \times 10^{-8}}{6.34 \times 10^{-8}} \times 100\% = 116\%$$

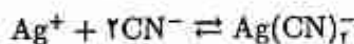
یک تیتراسیون اسید خالص می‌تواند داده‌های کافی (وزن هم‌ارز و ثابت تفکیک) در اختیار بگذارد تا شناسایی اسید را ممکن سازد.

۱۷-۵ تیتراسیون اکسایش/کاهش

یک الکتروکد نشان دهنده بی اثر ساخته شده از پلاتین معمولاً برای آشکارسازی نقاط پایانی در تیتراسیونهای اکسایش/کاهش به کار برده می شود. گهگاه، فلزات بی اثر دیگر مانند نقره، پالادیم، طلا و جیوه نیز به کار گرفته می شوند. منحنیهای تیتراسیون حاصل مشابه منحنیهای به دست آمده در فصل ۱۵ هستند، گرچه ممکن است بر اثر آثار قدرت یونی زیاد در طول محور عرضها جابه جا شده باشند. نقاط پایانی با روشهای تشریح شده قبلی در این فصل تعیین می شوند.

۱۷-ح تعیین ثابتهای تعادل برای واکنشهای اسید/باز، رسوبی و تشکیل کمپلکس از اندازه گیریهای پتانسیل الکتروکد

مقادیر عددی برای ثابت حاصل ضرب انحلال پذیری، ثابت تفکیک و ثابت تشکیل به سهولت از طریق اندازه گیری پتانسیل سلولها به دست می آید. یکی از خصوصیات مهم این فن این است که اندازه گیری می تواند بدون اینکه بر تعادلهای موجود در محلول تأثیر قابل توجهی بگذارد انجام شود. مثلاً پتانسیل الکتروکد نقره در محلول حاوی یون نقره، یون سیانید و کمپلکس تشکیل شده بین آنها به فعالیت سه گونه بستگی دارد. این پتانسیل را می توان بدون جریان ناچیزی اندازه گرفت. از آنجا که فعالیت اجزای شرکت کننده طی اندازه گیری تغییر قابل ملاحظه ای نخواهد داشت، موقعیت تعادل زیر نیز تغییر نمی کند.

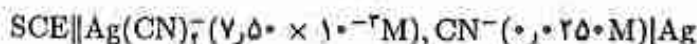


مثال ۱۷-۳

ثابت تشکیل K_f را برای $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

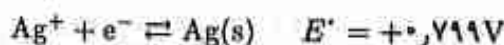


در صورتی که پتانسیل سلول



برابر -0.625V باشد محاسبه کنید.

مانند مثال قبل، خواهیم داشت:



$$-0.625 = E_{\text{cell}} - E_{\text{ref}} = E_{\text{Ag}^+} - 0.244$$

$$E_{\text{Ag}^+} = 0.625 - +0.244 = -0.381 \text{V}$$

با استفاده از معادله نرنست برای الکترود نقره خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} -0.381 &= 0.799 - \frac{0.0592}{1} \log \frac{1}{[Ag^+]} \\ \log[Ag^+] &= \frac{-0.381 - 0.799}{0.0592} = -20.0 \\ [Ag^+] &= 1 \times 10^{-20} \end{aligned}$$

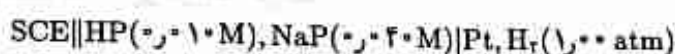
نتیجه باید تا یک رقم با معنی گرد شود:

$$K_f = \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+][CN^-]^2} = \frac{7.5 \times 10^{-2}}{(1 \times 10^{-20})(2.5 \times 10^{-2})^2} = 1.2 \times 10^{21} \approx 1 \times 10^{21}$$

از لحاظ نظری، سیستم الکترودی که در آن یونهای هیدروژن شرکت کنند، می‌تواند برای ارزیابی ثابت تفکیک اسیدها یا بازها به‌کار گرفته شود.

مثال ۱۷-۴

ثابت تفکیک را برای اسید ضعیف HP، در صورتی که پتانسیل سلول



برابر $-0.5917V$ باشد، محاسبه کنید.

نمودار این سلول نشان می‌دهد که الکترود کالومل سیر شده کاتد است، بنابراین

$$\begin{aligned} E_{\text{سلول}} &= E_{\text{SCE}} - 0.244 \\ E_{\text{SCE}} &= -0.591 + 0.244 = -0.347 V \end{aligned}$$

با استفاده از معادله نرنست برای الکترود هیدروژن، خواهیم داشت:

$$\begin{aligned} -0.347 &= 0.000 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1.0}{[H_2O^+]^2} = 0.000 + \frac{2 \times 0.0592}{2} \log[H_2O^+] \\ \log[H_2O^+] &= \frac{-0.347 - 0.000}{0.0592} = -5.87 \\ [H_2O^+] &= 1.34 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

با جایگزینی این مقدار برای $[H_2O^+]$ و همچنین غلظت‌های اسید ضعیف و باز مزدوج آن در رابطه ثابت تفکیک، خواهیم داشت:

$$K_{HP} = \frac{[H_2O^+][P^-]}{HP} = \frac{(1.34 \times 10^{-6})(0.04)}{0.10} = 5.4 \times 10^{-6}$$

تمرین: در صورتی که $f_{P^-} = 0.81$ و $f_{H_2O^+} = 0.86$ باشد، ثابت تفکیک ترمودینامیکی HP را محاسبه کنید.

این داده‌ها برحسب حجم میانگین ۱۷، منحنی با ماکسیمم تولید می‌کند که متناظر با نقطه عطف است (شکل ۱۷-۲۱ ب). یا اینکه، این نسبت را می‌توان طی تیتراسیون ارزیابی و به جای پتانسیل ثبت کرد. بررسی ستون ۳ از جدول ۱۷-۵ نشان می‌دهد که ماکسیمم بین ۲۴۳۰ و ۲۴/۴۰ mL واقع شده است؛ انتخاب ۲۴۳۵ mL در اکثر موارد کافی خواهد بود. ستون ۴ جدول ۱۷-۵ و شکل ۱۷-۲۱ ج نشان می‌دهند که مشتق دوم برای داده‌ها در نقطه عطف تغییر علامت می‌دهد. این تغییر به عنوان علامت تجزیه‌ای در برخی از تیتراکنده‌های خودکار به کار می‌رود.

تمامی روشهای بالا برای ارزیابی نقطه پایانی بر اساس این فرض پیش‌بینی می‌شوند که منحنی تیتراسیون در اطراف نقطه هم‌ارزی متقارن است و نقطه عطف در منحنی مربوط به این نقطه است. این فرض کاملاً درست است. مشروط بر اینکه شرکت‌کنندگان در تیتراسیون با نسبت هم‌مولار با یکدیگر واکنش دهند و همچنین واکنش الکتروده به‌طور کامل برگشت‌پذیر باشد. شرط اول در بسیاری از واکنشهای اکسایش/کاهش برآورده نمی‌شود؛ مثلاً تیتراسیون آهن (II) با پرمنگنات از این نوع است. منحنی این‌گونه تیتراسیونها معمولاً به‌حدی تیز است که بی‌تقارنی به خطای بسیار کوچکی در تیتراسیون منجر می‌شود.

۱۷-۲ تیتراسیونهای رسوبی پتانسیل‌سنجی سیستمهای الکتروده

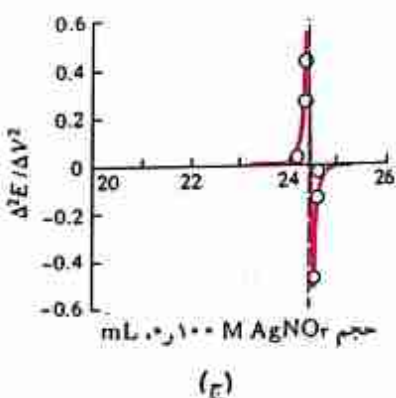
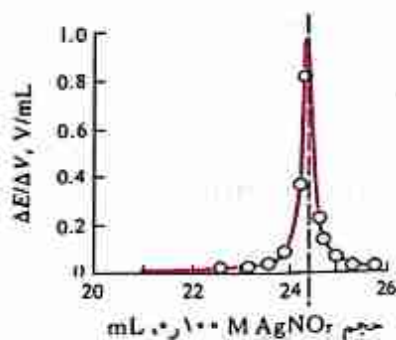
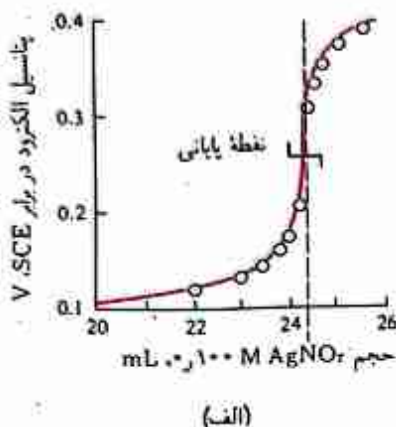
الکتروده نشان‌دهنده برای تیتراسیون رسوبی اغلب فلزی است که کاتیون واکنش‌دهنده از آن مشتق می‌شود. الکتروده غشایی حساس به این کاتیون یا به آنیون در تیتراسیون را نیز می‌توان به کار برد.

نقره نیترات بدون سؤال متداولترین واکنشگر برای تیتراسیونهای رسوبی است. یک سیم نقره‌ای به عنوان الکتروده شناساگر عمل می‌کند. برای غلظتهای واکنشگر و آنالیت $10^{-4} M$ یا بزرگتر، یک الکتروده مرجع کالومل را می‌توان بدون خطای جدی حاصل از نشت یونهای کلرید از پل نمکی مستقیماً در ظرف تیتراسیون قرار داد. باوجوداین، در تیتراسیونهایی که شامل محلولهای رقیق‌اند یا به‌دقت بالایی نیاز دارند، این نشت می‌تواند منبع خطای قابل ملاحظه‌ای باشد. این مشکل با فروبردن الکتروده کالومل در محلول پتاسیم نیتراتی برطرف می‌شود که به یک پل نمکی حاوی پتاسیم نیترات به محلول آنالیت متصل شده است. الکترودهای مرجع با پل از این نوع را می‌توان از بازار خریداری کرد.

منحنی تیتراسیون

منحنی نظری برای تیتراسیون پتانسیل‌سنجی به‌سهولت به‌دست می‌آید. مثلاً پتانسیل الکتروده نقره در تیتراسیون نقره‌سنجی کلرید می‌تواند با رابطه زیر توصیف شود:

$$E_{Ag} = E'_{AgCl} - 0.0592 \log[Cl^-] = 0.222 - 0.0592 \log[Cl^-]$$



شکل ۱۷-۲۱ تیتراسیون ۲.۴۳۳ mmol از یون کلرید با نقره نیترات ۰.۰۱ M. (الف) منحنی تیتراسیون. (ب) منحنی مشتق اول. (ج) منحنی مشتق دوم.

از هر افزایش واکنشگر است. در آغاز تیتراسیون، تیران را به مقدار زیاد اضافه می‌کنند و با نزدیک شدن به نقطه پایانی (که با تغییرات زیاده‌تر جواب به‌ارای هر واحد حجم نشان داده می‌شود) مقدار هر افزایش را کمتر می‌کنند.

۱۷-۱ آشکارسازی نقطه پایانی

روشهای متعددی را می‌توان برای تعیین نقطه پایانی یک تیتراسیون پتانسیل سنجی به‌کار گرفت. سراسرترین روش شامل رسم مستقیم پتانسیل به عنوان تابعی از حجم واکنشگر است که در شکل ۱۷-۲۱ الف نشان داده شده است؛ نقطه میانی در قسمت جهش تند منحنی با چشم برآورد و به عنوان نقطه پایانی انتخاب می‌شود. روشهای ترسیمی متعددی برای کمک به تعیین نقطه پایانی پیشنهاد شده است، ولی به نظر نمی‌رسد که این روشها به‌طور محسوسی تعیین آن را بهبود بخشند.

راه دوم برای آشکارسازی نقطه پایانی این است که تغییر در پتانسیل به‌ارای واحد حجم تیران (یعنی $\Delta E/\Delta V$) محاسبه شود که در ستون ۳ جدول ۱۷-۵ ارائه شده است. رسم

جدول ۱۷-۵ داده‌های تیتراسیون پتانسیل سنجی برای ۲.۴۳۳ mmol از کلرید با نقره نیترات ۰.۰۱ M.

حجم		V, E vs. SCE		V, mL, AgNO ₃	
V', mL, Δ'E/ΔV'	ΔE/ΔV				
۰.۰۰۲	۰.۰۶۲			۵.۰	
۰.۰۰۲	۰.۰۸۵			۱۵.۰	
۰.۰۰۲	۰.۱۰۷			۲۰.۰	
۰.۰۰۸	۰.۱۲۳			۲۲.۰	
۰.۰۱۵	۰.۱۳۸			۲۳.۰	
۰.۰۱۶	۰.۱۴۶			۲۳.۵۰	
۰.۰۵۰	۰.۱۶۱			۲۳.۸۰	
۰.۰۶۵	۰.۱۷۴			۲۴.۰۰	
۰.۰۹	۰.۱۸۳			۲۴.۱۰	
۰.۱۱	۰.۱۹۴			۲۴.۲۰	
۰.۳۹	۰.۲۳۳			۲۴.۳۰	
۰.۸۳	۰.۳۱۶			۲۴.۴۰	
۰.۲۴	۰.۳۴۰			۲۴.۵۰	
۰.۱۱	۰.۳۵۱			۲۴.۶۰	
۰.۰۷	۰.۳۵۸			۲۴.۷۰	
۰.۰۵۰	۰.۳۷۳			۲۵.۰۰	
۰.۰۲۴	۰.۳۸۵			۲۵.۵	
۰.۰۲۲	۰.۳۹۶			۲۶.۰	
۰.۰۱۵	۰.۴۲۶			۲۸.۰	

۱۷ ط سؤالات و مسائل

۱۷-۱ بین الکترود نوع اول و الکترود نوع دوم تفاوت بگذارید.

۱۷-۲ هنگامی که یک الکترود شیشه‌ای تازه ساخته شده در آب قرار می‌گیرد چه اتفاقی می‌افتد؟

۱۷-۳ منبع خطا در موارد زیر چیست:

(الف) پتانسیل بی‌تقارن در الکترود غشایی؟

(ب) پتانسیل مرزی در الکترود غشایی؟

(ج) پتانسیل اتصال در سیستم الکترود شیشه/کالومل؟

(د) پتانسیل الکترود غشای بلوری به‌کاررفته برای تعیین غلظت F^- ؟

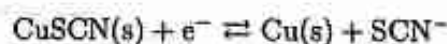
۱۷-۴ خطای قلبی در اندازه‌گیری pH با الکترود شیشه‌ای چیست؟

۱۷-۵ مزایا و معایب تیتراسیون پتانسیل سنجی را نسبت به تیتراسیون با شناسگرهای شیمیایی ذکر کنید.

۱۷-۶ محلولی از اتیل‌آمین با HCl و به‌کارگیری سیستم الکترود

شیشه/کالومل تیترو می‌شود. نشان دهید که چگونه می‌توانید K_a را از pH در نقطه وسط خنثی‌شدن به‌دست آورید.

۱۷-۷ (الف) پتانسیل استاندارد را برای واکنش زیر به‌دست آورید:



(ب) سلولی ترسیم کنید که دارای الکترود نشان‌دهنده مسی به عنوان

کاتد و الکترود کالومل سیرشده به عنوان آند باشد و بتواند برای

تعیین SCN^- به‌کار گرفته شود.

(ج) معادله‌ای به‌دست آورید که پتانسیل سلول در (ب) را به $pSCN$

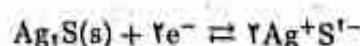
ارتباط دهد. (فرض کنید پتانسیل اتصال صفر است.)

(د) $pSCN$ محلول حاوی تیوسیانات را که با $CuSCN$ سیرشده و همراه

با الکترود مس در سلول ترسیم شده در (ب) به‌کار گرفته شده است،

در صورتی که پتانسیل حاصل $0.076V$ - باشد محاسبه کنید.

۱۷-۸ (الف) پتانسیل استاندارد را برای واکنش زیر محاسبه کنید:



(ب) سلولی ترسیم کنید که دارای الکترود نشان‌دهنده نقره به عنوان

کاتد و الکترود کالومل سیرشده به عنوان آند باشد و بتواند برای

تعیین S^{2-} به‌کار گرفته شود.

(ج) معادله‌ای به‌دست آورید که پتانسیل اندازه‌گیری شده سلول در (ب)

را به pS ارتباط دهد. (فرض کنید پتانسیل اتصال صفر است.)

(د) pS محلولی را که با Ag_2S سیرشده و سپس با سلول ترسیم شده

در (ب) به‌کار گرفته شده است، در صورتی که پتانسیل حاصل

$0.538V$ - باشد، محاسبه کنید.

۱۷-۹ نمودار شمایی را برای هر یک از سلولهای زیر نشان دهید.

رابطه‌ای به‌دست آورید که پتانسیل سلول را به تابع p ارتباط دهد. فرض

کنید پتانسیل اتصال ناچیز است؛ الکترود نشان‌دهنده را به عنوان کاتد در

نظر بگیرید؛ و هر غلظت مورد نیاز را $1.0 \times 10^{-2} M$ یا $1.0 \times 10^{-4} M$ اختیار کنید.

(الف) سلول با الکترود نشان‌دهنده جیوه برای تعیین pCl .

(ب) سلول با الکترود نشان‌دهنده نقره برای تعیین pCO_2 .

(ج) سلول با الکترود پلاتین برای تعیین $pSn(IV)$.

۱۷-۱۰ نمودار شمایی را برای هر یک از سلولهای زیر نشان دهید.

رابطه‌ای به‌دست آورید که پتانسیل سلول را به تابع p ارتباط دهد. فرض

کنید پتانسیل اتصال صفر است؛ الکترود نشان‌دهنده را به عنوان کاتد در

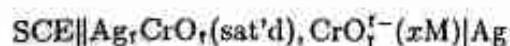
نظر بگیرید؛ و هر غلظت مورد نیاز را $1.0 \times 10^{-2} M$ یا $1.0 \times 10^{-4} M$ اختیار کنید.

(الف) سلول با الکترود سرب برای تعیین $pCrO_2$.

(ب) سلول با الکترود نشان‌دهنده نقره برای تعیین $pAsO_2$.

(ج) سلول با الکترود پلاتین برای تعیین $pTi(III)$.

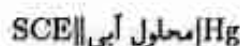
۱۷-۱۱ سلول



برای تعیین $pCrO_2$ به‌کار گرفته شد. در صورتی که پتانسیل سلول

$0.402V$ باشد، $pCrO_2$ را محاسبه کنید.

۱۷-۱۲ پتانسیل سلول



را هنگامی که محلول آبی دارای غلظتهای زیر باشد، محاسبه کنید:

(الف) $7.40 \times 10^{-2} M Hg^{2+}$.

(ب) $7.40 \times 10^{-2} M Hg_2^{2+}$.

۱۶-۱۷ پتانسیل سلول

الکترود غشایی برای Mg^{2+} ($a_{Mg^{2+}} = 1.62 \times 10^{-2}$) | SCE

برابر ۰.۳۶۷ V است.

(الف) هنگامی که محلول با فعالیت منیزیم معلوم با محلول مجهولی جایگزین شود، پتانسیل ۰.۵۴۴ V می‌شود. pMg این محلول مجهول چیست؟

(ب) با فرض عدم قطعیت ± 0.02 V در پتانسیل اتصال، گستره فعالیت Mg^{2+} که در آن مقدار واقعی می‌تواند قرار گیرد چیست؟
۱۷-۱۷* پتانسیل سلول

SCE || CdA_2 (sat'd), A^- ($0.250 M$) | Cd

۰.۷۲۱۷ V - است. با صرف نظر کردن از پتانسیل اتصال، حاصلضرب

انحلال پذیری CdA_2 را محاسبه کنید.

۱۸-۱۷ پتانسیل سلول

SCE || HA ($0.250 M$), NaA ($0.180 M$) | H_2 (1.00 atm), Pt

۰.۷۹۷ V - است. با صرف نظر کردن از پتانسیل اتصال، ثابت تفکیک

HA را محاسبه کنید.

۱۹-۱۷ حجم ۴۰.۰۰ mL از $0.0500 M HNO_3$ به ۷۵.۰۰ mL

رقیق و با $0.0800 M Ce^{4+}$ تیتر شد. pH محلول طی تیتراسیون

در ۱.۰۰ نگره داشته شد و پتانسیل فرمال سیستم سریم ۱.۴۴ V

است.

(الف) پتانسیل الکترود نشان دهنده را نسبت به الکترود مرجع کالومل

سیر شده بعد از افزایش ۰.۰۵، ۰.۱۰، ۰.۱۵، ۰.۲۵، ۰.۳۵، ۰.۴۰

۰.۴۹، ۰.۵۱، ۰.۵۳، ۰.۵۵ و ۰.۶۰ mL $0.0800 M$ سریم (IV)

محاسبه کنید.

(ب) منحنی تیتراسیون این داده‌ها را رسم کنید.

۲۰-۱۷ پتانسیل کاتد نقره‌ای را نسبت به الکترود کالومل سیر شده

بعد از افزایش ۰.۰۵، ۰.۱۵، ۰.۲۵، ۰.۳۰، ۰.۳۵، ۰.۳۹

۰.۴۰، ۰.۴۱، ۰.۴۵ و ۰.۵۰ mL از $0.0800 M AgNO_3$ به

۰.۵۰ mL از $0.0800 M KSCN$ محاسبه کنید. منحنی

تیتراسیون این داده‌ها را رسم کنید. K_{sp} برای $AgSCN$ برابر با

1.0×10^{-12} (۴.۲۰ است).

(ج) Hg_2SO_4 (sat'd), SO_4^{2-} ($0.250 M$)

(د) Hg^{2+} (2.00×10^{-2}), OAc^- ($0.100 M$)

$Hg^{2+} + 2OAc^- \rightleftharpoons Hg(OAc)_2(aq)$

$K_f = 2.7 \times 10^8$

۱۳-۱۷* پتانسیل استاندارد برای کاهش کمپلکس $Hg(II)$ -EDTA

به صورت زیر است:

$HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Y^{2-}$ $E^\circ = 0.210 V$

پتانسیل سلول

SCE || HgY^{2-} (2.00×10^{-2}), Z | Hg

را هنگامی محاسبه کنید که Z به صورت زیر باشد:

(الف) $EDTA$ ($0.0200 M$), H^+ ($1.00 \times 10^{-2} M$)

(ب) $EDTA$ ($0.0200 M$), H^+ ($1.00 \times 10^{-4} M$)

(ج) $CaCl_2$ ($0.0200 M$), H^+ ($1.00 \times 10^{-10} M$)

$EDTA$ ($0.0200 M$)

۱۴-۱۷ پتانسیل سلول تشریح شده در مسئله ۱۳-۱۷ را هنگامی

محاسبه کنید که Z به صورتهای زیر باشد:

(الف) $EDTA$ ($0.0100 M$), H^+ ($1.00 \times 10^{-6} M$)

(ب) $EDTA$ ($0.0100 M$), H^+ ($1.00 \times 10^{-10} M$)

(ج) $Zn(NO_3)_2$ ($0.0100 M$), H^+ ($1.00 \times 10^{-2} M$)

$EDTA$ ($0.0100 M$)

۱۵-۱۷* پتانسیل سلول

الکترود شیشه‌ای | H^+ ($a = x$) | SCE

هنگامی که محلول در محفظه طرف راست یک بافر با $pH = 4.06$

باشد، برابر ۰.۲۰۹۴ V است. هنگامی که بافر با مجهولات جایگزین

شود، پتانسیلهای زیر به دست می‌آیند: (الف) ۰.۳۰۱۱ V و (ب)

۰.۱۱۶۳ V. pH و فعالیت یون هیدروژن هر مجهول را محاسبه

کنید. (ج) با فرض اینکه یک عدم قطعیت ± 0.02 V در پتانسیل

اتصال موجود باشد، گستره فعالیت یون هیدروژنی که در آن مقدار

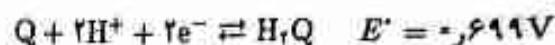
واقعی قرار خواهد گرفت چه خواهد بود؟

آن به صورت قسمتی از ساول زیر تعیین کرد:



در صورتی که پتانسیل این ساول $V = 0.313^*$ باشد، با فرض اینکه پتانسیل اتصال صفر است، pH محلول چه خواهد بود؟

۲۱-۱۷. کین هیدرون مخلوطی هم مولار از کینون (Q) و هیدروکینون (H_2Q) است. این دو ترکیب به طور برگشت پذیر در الکتروود پلاتین راکش می دهند:



pH محلول را می توان توسط سیر کردن آن با کین هیدرون و قراردادن

مراجع

1. E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations*. New York: Wiley, 1984.
2. R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1, p. 793. New York: Wiley, 1978.
3. D. T. Sawyer and J. L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists* p. 42. New York: Wiley, 1974.
4. Some suggested sources for additional information on this topic are *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry*, H. Freiser, Ed. New York: Plenum Press, 1978, 1980; A. Evans, *Potentiometry and Ion-Selective Electrodes*. New York: Wiley, 1987; J. Koryta and K. Stulik, *Ion-Selective Electrodes*, 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1983, *Ion-Selective Methodology*, A. K. Covington, Ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 1979; R. P. Buck, in *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, J. D. M. Bockris, B. C. Conway, H. E. Yeager, Eds., Vol. 8, Chapter 3. New York: Plenum Press, 1984.
5. Haber and Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem*, 1909, 65, 385.
6. G. A. Perley, *Anal. Chem.*, 1949, 21, 395.
7. R. G. Bates, *Determination of pH*, 2nd ed., p. 365. New York: Wiley, 1973.
8. J. L. Walker, *Anal. Chem.*, 1971, 43(3)N, 91A.
9. M. S. Frant and J. W. Ross Jr., *Science*, 1970, 167, 987.
10. T. K. Christopoulos and E. P. Diamandis, *J. Chem. Educ.*, 1988, 65, 648.
11. H. V. Malmstadt, C. G. Enke, and S. R. Crouch, *Electronics and Instrumentation for Scientists*, Chapter 5. Menlo Park, CA: Benjamin-Cummings, 1981.
12. R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1, pp. 831-832. New York: Wiley, 1978.
13. H. B. Kristensen, A. Salomon, and G. Kokholm, *Anal. Chem.*, 1991, 63, 885A.