

ANWENDUNG EINER IONENSELEKTIVEN ELEKTRODE AUF DIE POTENTIOMETRISCHE BESTIMMUNG VON FLUORID

1. Lernziele

- Verständnis des Grundprinzips von ionenselektiven Festkörpermembran-Elektroden.
- Kennenlernen der potentiometrischen Analytik mit ionenselektiven Elektroden.

2. Aufgabenstellung

Gearbeitet wird mit einer ionenselektiven Fluoridelektrode:

- Man bestimme zuerst den Zusammenhang zwischen Fluoridkonzentration und Zellspannung in Eichlösung mit bekannter Fluoridkonzentration (Eichkurve) und vergleiche das Resultat mit den theoretischen Erwartungen.
- Anschliessend ermitteln Sie den unbekanntem Fluoridgehalt verschiedener Proben aus dem Alltag.

3. Theorie

Aufbau und Funktionsweise der ionenselektiven Fluoridelektrode sind in Abb. 1 dargestellt:

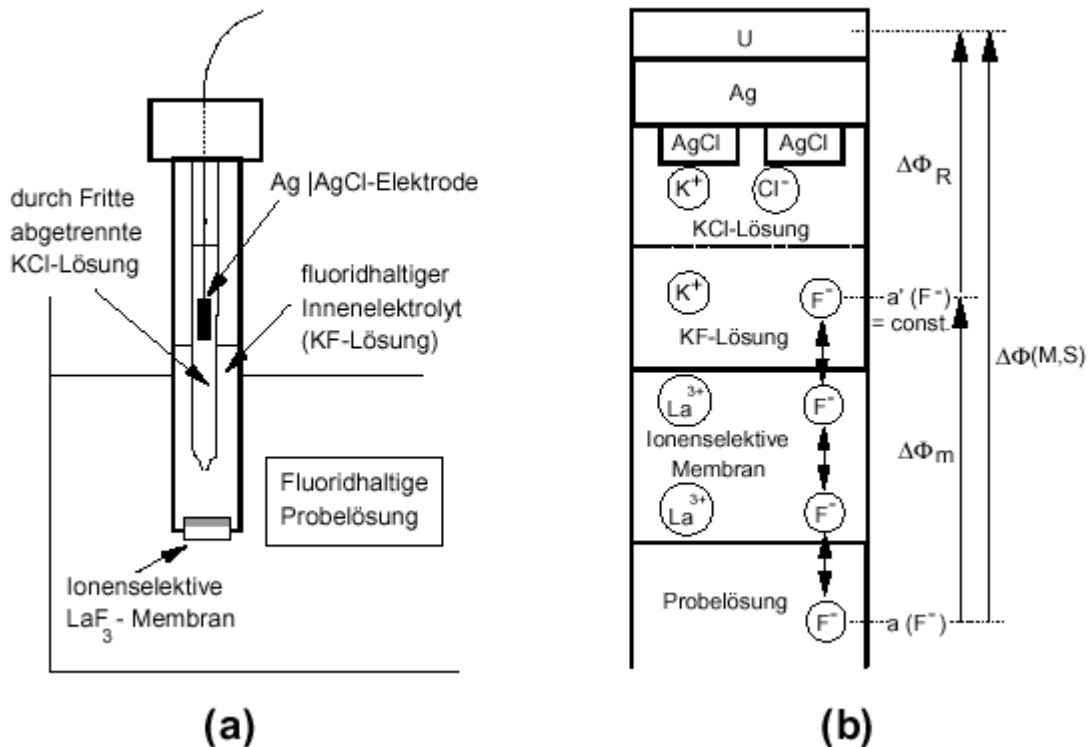


Abb. 1: Prinzip und Funktionsweise der ionenselektiven Fluoridelektrode.
(a) Aufbau. (b) Phasenschema und Funktionsweise.

Abb. 1a zeigt den typischen Aufbau: Wichtigster Teil ist die ionenselektive Kristallmembran aus einem mit Eu^{2+} dotierten LaF_3 – Einkristall. Durch Dotierung mit Eu^{2+} erhöht sich die Leitfähigkeit des Kristalls.

In diesem LaF_3 – Einkristall befinden sich die La^{3+} - Ionen auf festen Gitterplätzen, während sich ein Teil der F^- -Ionen auf Zwischengitterplätzen befindet, und dementsprechend teilweise an Stelle von F^- -Gitterplätzen Leerstellen vorhanden sind. Diese strukturellen Eigenschaften des LaF_3 – Einkristalls (sog. *Antifrenkel-Fehlordnung*) führen dazu, dass die F^- -Ionen, im Gegensatz zu den immobilisierten La^{3+} -Ionen, als einzige Ionenspezies im Kristall mobil sind.

Wie in Abb. 1a und b gezeigt, steht die Kristallmembran in Kontakt einerseits mit der fluoridhaltigen Messlösung mit der unbekanntem Fluorid-Aktivität $a_{(\text{F}^-)}$, andererseits mit einem

fluoridhaltigen “Innenelektrolyten” (KF-Lösung) mit konstanter Fluoridaktivität $a'_{(\text{F}^-)}$ im Innern der Elektrodenkonstruktion. Dieser Innenelektrolyt steht seinerseits über eine poröse Membran mit einem chloridhaltigen Elektrolyten (meist gesättigte oder 1M KCl-Lösung) und einer Ag/AgCl-Elektrode mit Zuleitung U in Kontakt.

In Kontakt mit einer fluoridhaltigen Probelösung stellt sich in der stromlosen Elektrode an der ionenselektiven Membran ein elektrochemisches Gleichgewicht zwischen den Fluoridionen der Membran und den gelösten Fluoridionen in der Probelösung und im Innenelektrolyten ein:

$$\bar{\mu}_{\text{F}^-}(\text{Probelösung}) = \bar{\mu}_{\text{F}^-}(\text{Membran}) = \bar{\mu}_{\text{F}^-}(\text{Innenelektrolyt}) \quad \text{Gl. (1)}$$

Mit den Ansätzen

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{F}^-}(\text{Probelösung}) &= \mu_{\text{F}^-}(\text{Probelösung}) - F\Phi(\text{Probelösung}) \\ &= \mu_{\text{F}^-}^0(\text{Probelösung}) + RT \ln a_{(\text{F}^-)} - F\Phi(\text{Probelösung}) \end{aligned} \quad \text{Gl. (2a)}$$

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_{\text{F}^-}(\text{Innenelektrolyt}) &= \mu_{\text{F}^-}(\text{Innenelektrolyt}) - F\Phi(\text{Innenelektrolyt}) \\ &= \mu_{\text{F}^-}^0(\text{Innenelektrolyt}) + RT \ln a'_{(\text{F}^-)} - F\Phi(\text{Innenelektrolyt}) \end{aligned} \quad \text{Gl. (2b)}$$

$$\Delta\Phi_m = \Phi(\text{Innenelektrolyt}) - \Phi(\text{Probelösung}) \quad \text{Gl. (2c)}$$

folgt aus Gl. (1):

$$\Delta\Phi_m = C + \frac{RT}{F} \ln a'_{(\text{F}^-)} - \frac{RT}{F} \ln a_{(\text{F}^-)} \quad \text{Gl. (3)}$$

mit
$$C \equiv \frac{1}{F} \left[\mu_{\text{F}^-}^0(\text{Innenelektrolyt}) - \mu_{\text{F}^-}^0(\text{Probelösung}) \right] = \text{const.}$$

Bei konstanter Fluoridaktivität $a'_{(\text{F}^-)}$ im Innenelektrolyten folgt aus Gl. (3):

$$\Delta\Phi_m = C^* - \frac{RT}{F} \ln a_{(\text{F}^-)} \quad \text{Gl. (4a)}$$

mit:
$$C^* \equiv C + \frac{RT}{F} \ln a'_{(\text{F}^-)}$$

Bei konstanter Cl^- -Aktivität in dem in Kontakt mit der Ag/AgCl -Elektrode stehenden Innenelektrolyten, resultiert eine konstante Potentialdifferenz zwischen der Zuleitung U und dem Innenelektrolyten

$$\Delta\Phi_R = C^{**} = \text{const.} \quad \text{Gl. (4b)}$$

Aus Gl. (4a) und Gl. (4b) resultiert die folgende Nernst'sche Formel für die Potentialdifferenz $\Delta\Phi(M,S)$ zwischen U und der Probelösung:

$$\Delta\Phi(M,S) = K - \frac{RT}{F} \ln a_{(\text{F}^-)} = K - 0.059 \text{ V} \log a_{(\text{F}^-)} \quad (\text{bei } 25^\circ\text{C}) \quad \text{Gl. (5)}$$

mit

$$K \equiv C^* + C^{**} = \text{const.}$$

4. Apparatur

Abb. 2 zeigt eine schematische Abbildung der Apparatur:

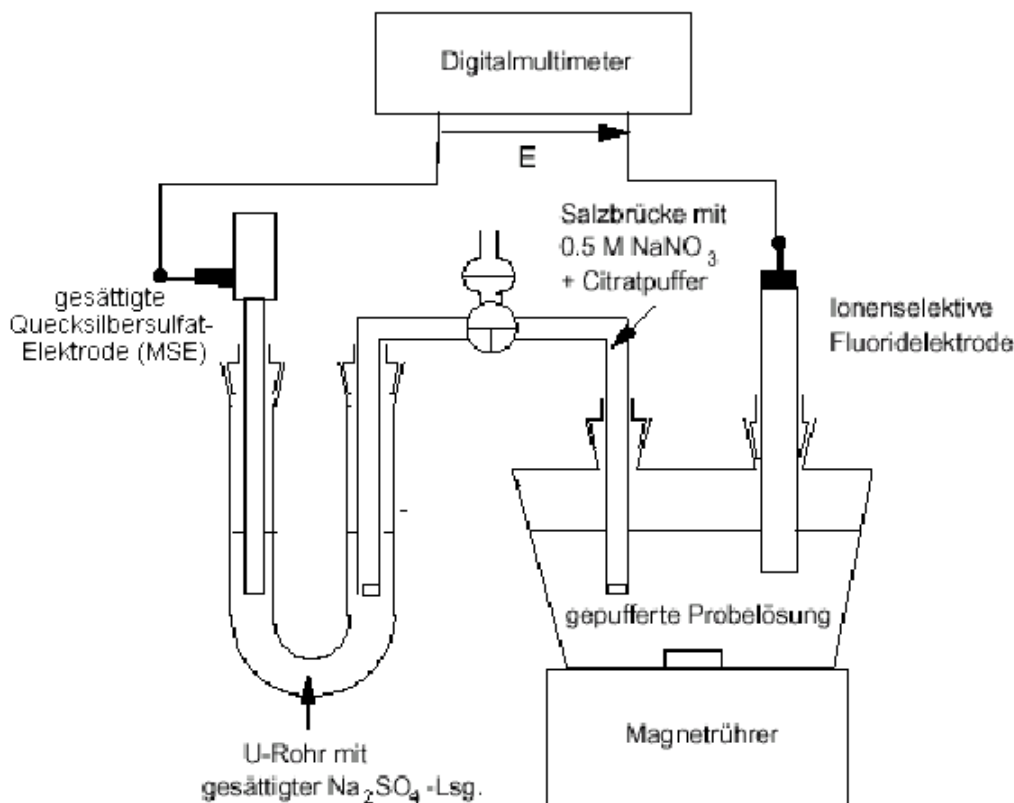


Abb. 2: Schematische Darstellung der Apparatur

Die ionenselektive Elektrode taucht in eine Zelle mit der Probelösung und einem Magnetrührer. Ueber eine Salzbrücke und ein U-Rohr wird die Zelle mit einer gesättigten Quecksilbersulfat-Elektrode (MSE) als Referenzelektrode verbunden.

5. Experimentelle Durchführung

Folgende *Elektrolytlösungen* werden benötigt:

- Citratpuffer pH 6 (Merck Titrisol)
- Leitelektrolyt: 100 ml 0.5M NaNO₃ in Milli-Q-Wasser
- 100 ml gesättigte Na₂SO₄ -Lösung in Milli-Q-Wasser
- Fluorid-Standardlösungen: Konzentrationen: 1 mg/l; 10 mg/l; 100 mg/l; 1000 mg/l.

Diese werden folgendermassen verwendet:

U-Rohr: Gesättigte Na₂SO₄ -Lösung

Salzbrücke: Mischung von 40 ml Leitelektrolyt + 20 ml Citratpuffer

Grundelektrolyt für die Messzelle: Mischung von 40 ml Leitelektrolyt + 20 ml Citratpuffer

A. Aufnahme einer Konzentrations-Eichkurve:

Bei konstanter Zusammensetzung der Elektrolytlösungen im U-Rohr und in der Salzbrücke liegt zwischen der Zuleitung an der MSE-Referenzelektrode und der Probelösung eine konstante Potentialdifferenz. Zusammen mit der Potentialdifferenz $\Delta\Phi(M,S)$ gemäss Gl. (5) resultiert daraus für die Gleichgewichts-Zellspannung E zwischen ionenselektiver Elektrode und MSE

$$E = E^* - \frac{RT}{F} \ln a_{(F^-)} = E^* - 0.059V \log a_{(F^-)} \quad (\text{bei } 25^\circ\text{C}) \quad \text{Gl. (6)}$$

mit $E^* = \text{const.}$

Man beachte, dass Gl. (6) die Aktivität von F⁻ in der Probelösung enthält und nicht die zu bestimmende Fluoridkonzentration $c_{(F^-)}$.

Da die Aktivitätskoeffizienten nur näherungsweise theoretisch hergeleitet werden können, bevorzugt man für Konzentrationsbestimmungen meist die vorgängige Aufnahme einer **Konzentrations-Eichkurve:**

Dazu gibt man in die Messzelle als Grundelektrolyt 40 ml Leitelektrolyt + 20 ml Citratpuffer und vermischt die Lösung mit dem Magnetrührer. Nach dem Füllen und der Montage von Salzbrücke, U-Rohr und MSE-Referenzelektrode legt man durch Zugabe von 1 ml der verdünntesten Fluorid-Standardlösung in den Grundelektrolyten (mit anschliessendem Rühren) eine erste, sehr geringe Fluoridkonzentration vor. Die Kristallmembran der ionenselektiven Fluoridelektrode wird nach Angaben des Assistenten auf einem Polierpapier mit etwas ELMEX Zahnpasta poliert und anschliessend gründlich in Milli-Q-Wasser gespült. Man schliesst das Digital-Multimeter an und

wartet unter Rühren der Probelösung solange, bis die angezeigte Zellspannung konstant wird.

Dieser Wert wird als Messwert für die Zellspannung E registriert.

Anschliessend erhöht man schrittweise durch weitere Zugaben von Fluoridstandard sukzessive die Fluoridkonzentration (Konzentrationsbereich mit dem Assistenten besprechen) und registriert die zugehörigen Werte von E .

B. Fluoridbestimmungen:

Nach der Aufnahme der Eichkurve werden Messzelle und Salzbrücke gründlich gespült und neu mit dem Grundelektrolyten gefüllt.

Zum Grundelektrolyten in der Messzelle gibt man anschliessend ein bestimmtes Probevolumen (s. unten) der auf Fluorid zu untersuchenden Probelösung zu.

Als Proben vorgesehen sind:

- Mineralwasser Alpina, Aproz, Valschwasser (Probevolumina von 5 und 10 ml)
- Candida-Fluorzahnpfhlung (mit dem Assistenten diskutieren)
- Zahnpasta (2.5g in 10 ml Milli-Q-Wasser gelöst, in 1 ml –Portionen zugeben).

Man bespreche die Auswahl der Proben mit dem Assistenten.

6. Auswertung der Daten

Zu A:

Die registrierten Werte von E werden gegen $\log c_{(F^-)}$ aufgetragen und einem Fit unterworfen. Die resultierende Kurve wird bei den anschliessenden Bestimmungen als Eichkurve verwendet (mit Fehlerrechnung).

Zu B:

Nach Zugabe der Probe und Rühren registriert man die zugehörige Zellspannung E und ermittelt anhand der Eichkurve die Fluoridkonzentration $c_{(F^-)}$ in der Messlösung und daraus die Fluoridkonzentration in der Probe (mit Fehlerrechnung).

7. Fragen

- Warum braucht es eine Konzentrations-Eichkurve?
- Wofür wird Fluorid in der Zahnpasta gebraucht?
- Warum braucht es einen Leitelektrolyten?
- Wozu braucht es eine Salzbrücke?

8. Literatur

- (a) P.W. Atkins, Physical Chemistry, 6th ed. (1998), Kapitel 10
- (b) Karl Cammann, Working with Ion-Selective Electrodes, Kapitel 3.1, 3.2.2., 5.