



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ**  
**ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΝΟΡΓΑΝΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ**

**ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΑ**

Ομάδα Α10

Ημερομηνία διεξαγωγής: 7-1-2020

Ημερομηνία παραλαβής αποτελεσμάτων: 9-1-2020

Ημερομηνία παράδοσης: 24-1-2020

Υπεύθυνος καθηγητής:

## **Σκοπός** <sup>[2]</sup>

Σκοπό της παρούσας εργαστηριακής άσκησης αποτελεί η εξοικείωση με την οργανολογία και τη διαδικασία πολaroγραφικής ανάλυσης. Με τη μέθοδο της πολaroγραφίας επιθυμείται ο ποσοτικός προσδιορισμός ιόντων  $Zn^{2+}$  σε δείγμα νερού βρύσης.

## **Θεωρητικό Μέρος**

### **Ηλεκτρομετρικές μέθοδοι** <sup>[1], [2]</sup>

Οι ηλεκτρομετρικές μέθοδοι περιλαμβάνουν την μέτρηση ηλεκτρικών μεγεθών (ένταση, δυναμικό ή ηλεκτρικό φορτίο) σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα και τη συσχέτισή τους με το είδος και την συγκέντρωση της ουσίας που συμμετέχει στο ηλεκτροχημικό σύστημα. Στις ηλεκτροχημικές τεχνικές ανάλυσης εμπίπτουν οι βολταμμετρικές τεχνικές.

Η πολaroγραφία (ή αλλιώς βολταμμετρία του σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου) ανήκει στις μη αναδιαλυτικές βολταμμετρικές τεχνικές ανάλυσης (που χρησιμοποιούνται σε σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις του υπό ανάλυση χημικού είδους –ppm). Οι αναδιαλυτικές τεχνικές χρησιμοποιούνται σε συγκεντρώσεις υπερ-ιχνών (ppb). Στις ηλεκτροχημικές τεχνικές περιλαμβάνονται ακόμα η αμπερομετρία, η ποτενσιομετρία, η κουλομετρία και οι ηλεκτροχημικοί αισθητήρες.

### **Πολaroγραφία - Αρχή Μεθόδου** <sup>[1], [2], [3]</sup>

Το υγρό (αποκλειστικά) δείγμα υφίσταται ηλεκτρόλυση σε ελάχιστο κλάσμα του (λόγω των ελάχιστων ρευμάτων που διαρρέουν το σύστημα). Ως αποτέλεσμα, δεν επέρχεται πρακτικά καμία ποσοτική μεταβολή στο διάλυμα. Επομένως, η πολaroγραφική τεχνική μπορεί να επαναλαμβάνεται σε ένα διάλυμα χωρίς πρακτική μεταβολή της συγκέντρωσης των χημικών του ειδών.

Η βασική ιδέα είναι η διαβίβαση ρεύματος μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Όταν ένα συνεχώς αυξανόμενο δυναμικό εφαρμόζεται στο δείγμα συμβαίνουν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Από την τεχνική αυτή προκύπτει μια αναπαραγωγίσιμη καμπύλη ρεύματος-δυναμικού  $f(V)=I$ . Από την καμπύλη ρεύματος-δυναμικού προκύπτουν πληροφορίες σχετικά με την φύση και την συγκέντρωση των υπό ανάλυση ουσιών. Το δυναμικό έναρξης της μικρο-ηλεκτρόλυσης παρέχει ποιοτικές πληροφορίες, ενώ η ένταση του ρεύματος, που εκφράζει τον ρυθμό της ηλεκτροχημικής αντίδρασης δίνει ποσοτικά δεδομένα.

### **Μεταφορά μάζας και φορτίου** <sup>[2]</sup>

Το ηλεκτροχημικό φαινόμενο της μικρο-ηλεκτρόλυσης περιλαμβάνει δύο διακριτά στάδια, τη μεταφορά μάζας, (δηλαδή την κίνηση του προσδιοριζόμενου χημικού είδους στη γειτονία του ηλεκτροδίου) και τη μεταφορά φορτίου (την οξείδωση ή την αναγωγή του). Εδώ η μεταφορά φορτίου είναι κατά πολύ ταχύτερη από τη μεταφορά μάζας, άρα η τελευταία είναι το βραδύ στάδιο που καθορίζει το μετρούμενο ρεύμα.

Η μεταφορά μάζας πραγματοποιείται με τρεις διαφορετικούς τρόπους: με *διάχυση* (λόγω διαφοράς συγκέντρωσης), με *συμβατική κίνηση* (πχ: λόγω ανάδευσης) και με *μετανάστευση* (μετακίνηση λόγω πεδίου). Από τους παραπάνω τρόπους, μόνο η διάχυση συσχετίζεται με τη συγκέντρωση του χημικού είδους (δίνει ποσοτικές πληροφορίες), άρα οι άλλοι δύο τρόποι πρέπει να παρεμποδιστούν.

### ***Εφαρμογές Πολαρογραφίας*** <sup>[2], [3]</sup>

Η πολαρογραφία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ιχνοστοιχείων σε διάφορα δείγματα. Δύνανται να υπολογιστεί το επίπεδο Pb στο αίμα παιδιών, As σε δείγματα νερού, Cr στο έδαφος ή στο νερό και βαρέων μετάλλων σε αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας, μετά από κατάλληλη διαλυτοποίηση.

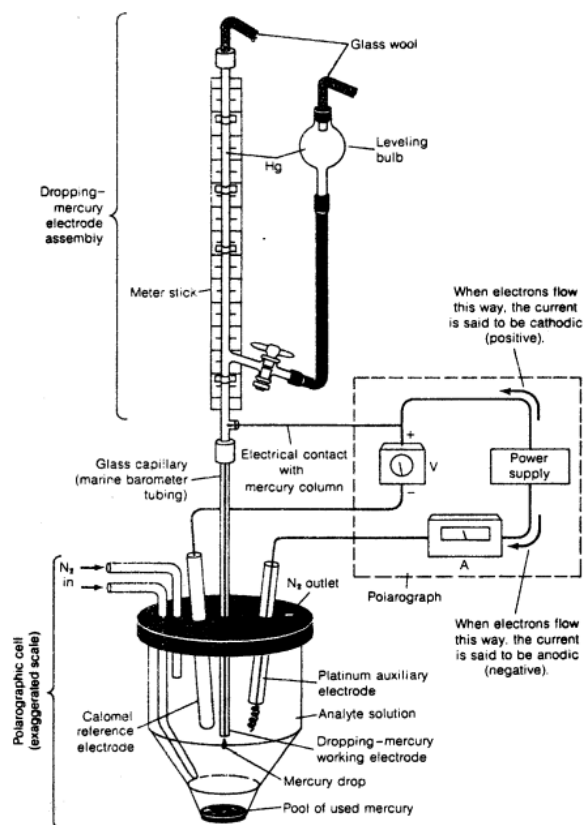
Ο προσδιορισμός ιόντων μετάλλων αποτελεί την κυριότερη εφαρμογή της πολαρογραφίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι η μέθοδος της πολαρογραφίας επιτρέπει την ταυτοποίηση της οξειδωτικής βαθμίδας ενός μετάλλου ή μεταλλοειδούς, ή το είδος σύμπλοκης ή οργανομεταλλικής ένωσης (*ανάλυση ειδοταυτοποίησης*).

Με την πολαρογραφία προσδιορίζονται ακόμα ανιόντα ουδέτερα ανόργανα μόρια και οργανικές ενώσεις (με ισχυρώς πολικούς ή πολλαπλούς δεσμούς). Οι εφαρμογές αφορούν ιδιαίτερα τα φαρμακευτικά σκευάσματα.

## Πειραματικό μέρος

### Περιγραφή του οργάνου

Στην παρούσα άσκηση, χρησιμοποιείται πολαρογράφος 747 VA Stand, στον οποίο και πραγματοποιούνται όλοι οι ηλεκτρ αναλυτικοί προσδιορισμοί. Ο πολαρογράφος συνδέεται με σύστημα απαερίωσης με άζωτο ( $N_2$ ) υψηλής καθαρότητας, προκειμένου να εκδιώκεται το  $O_2$ , που είναι οξειδωτικό και παραλλάσσει τις μετρήσεις. Κύριο τμήμα του πολαρογράφου είναι το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων: το ηλεκτρόδιο εργασίας, το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρόδιο εργασίας είναι αυτό στο οποίο η αναλυόμενη ουσία ανάγεται· σε αυτή την άσκηση χρησιμοποιείται το Σταγονικό Ηλεκτρόδιο Υδραργύρου (Hg). Το ηλεκτρόδιο αναφοράς (εδώ ηλεκτρόδιο  $Ag/AgCl$ ) είναι αυτό ως προς το οποίο μετράται η διαφορά δυναμικού, ενώ το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (ηλεκτρόδιο Pt) έχει το ρόλο του αντίθετου πόλου. Ο πολαρογράφος επίσης περιλαμβάνει την πολαρογραφική κυψελίδα, έναν αναδευτήρα και μία γυάλινη τριχοειδή στήλη διαμέτρου 10-70  $\mu m$ . Ο πολαρογράφος είναι συνδεδεμένος με ένα μικροεπεξεργαστή, ο οποίος είναι υπεύθυνος για την καλή λειτουργία του οργάνου και τη λήψη σωστών μετρήσεων.



Εικόνα 1. Πειραματική διάταξη πολαρογραφίας [6]

## Διεξαγωγή της άσκησης

### Ειδικές συσκευές:

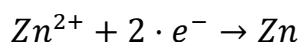
- Πουάρ
- Πιπέτες
- Ποτήρια ζέσεως
- Σιφώνιο πλήρωσης

### Αντιδραστήρια:

- Υδατικό διάλυμα  $\text{CH}_3\text{COONa/KCl}$  0.5 M εκάστου συστατικού
- Πρότυπο διάλυμα  $\text{Zn}^{2+}$  συγκέντρωσης 1000 mg/L

### Πειραματική διαδικασία:

Αρχικά, με τη βοήθεια πιπέτας, λαμβάνονται 0,5 ml υδατικού διαλύματος 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COONa/KCl}$  ως ηλεκτρολύτη, καθώς και 9,5 ml νερού γεωτρήσης Ε.Μ.Π., χρησιμοποιώντας σιφώνι πλήρωσης. Στη συνέχεια, μεταφέρονται στη πολαρογραφική κυψελίδα και το διάλυμα απαεριώνεται με άζωτο για λίγο χρονικό διάστημα. Αξίζει να σημειωθεί ότι το αέριο άζωτο πρώτα μετατρέπεται σε υγρό σε ένα άλλο δοχείο, δηλαδή όχι εκεί που βρίσκεται η πολαρογραφική κυψελίδα, η οποία και περιέχει απιονισμένο νερό. Μετά την ανάλυση λαμβάνεται το πολαρογράφημα, με σάρωση της τάσης στη περιοχή δυναμικών από -100 mV έως -1100 mV και σημειώνεται η κορυφή που αντιστοιχεί στην αναγωγή των ιόντων  $\text{Zn}^{2+}$ . Κατά την αναγωγή, τα άτομα του ψευδαργύρου προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια:

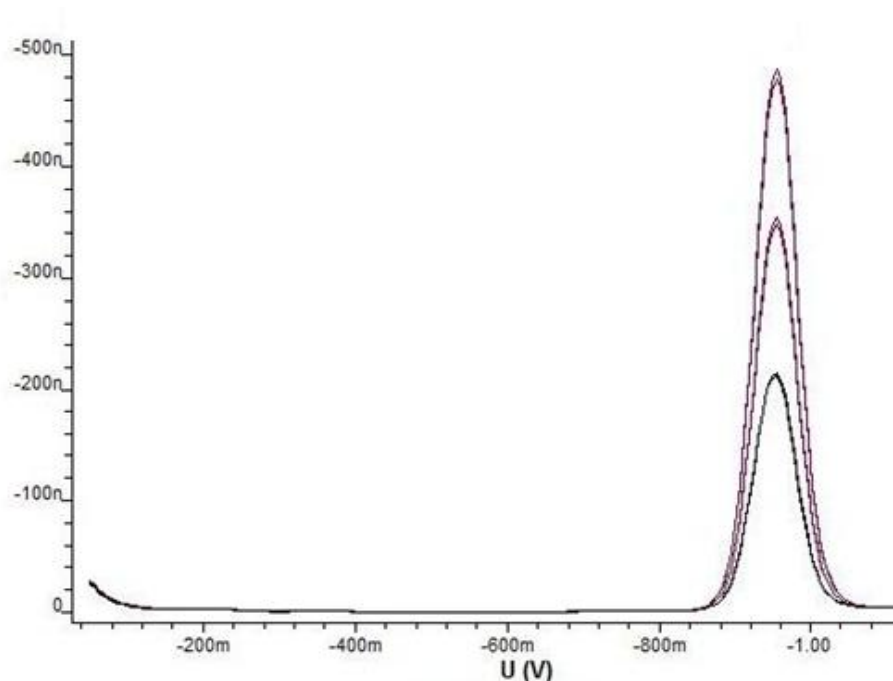


Κατόπιν, στο υπάρχον διάλυμα στο εσωτερικό της πολαρογραφικής κυψελίδας, προστίθενται 20 μL πρότυπου διαλύματος  $\text{Zn}^{2+}$  και περιεκτικότητας 1000 ppm και παρατηρείται η νέα κορυφή των  $\text{Zn}^{2+}$ . Η ίδια διαδικασία επαναλήφθηκε ακόμη μία φορά.

Εν τέλει, λαμβάνεται το πολαρογράφημα με σάρωση της τάσης στη περιοχή δυναμικών από -100 mV έως -1100 mV και σημειώνεται οι τρεις κορυφές που αντιστοιχούν στην αναγωγή των ιόντων  $\text{Zn}^{2+}$ .

## Αποτελέσματα

Μετά τη διεξαγωγή του πειράματος παραλήφθηκε το διαφορικό πολαρογράφημα:



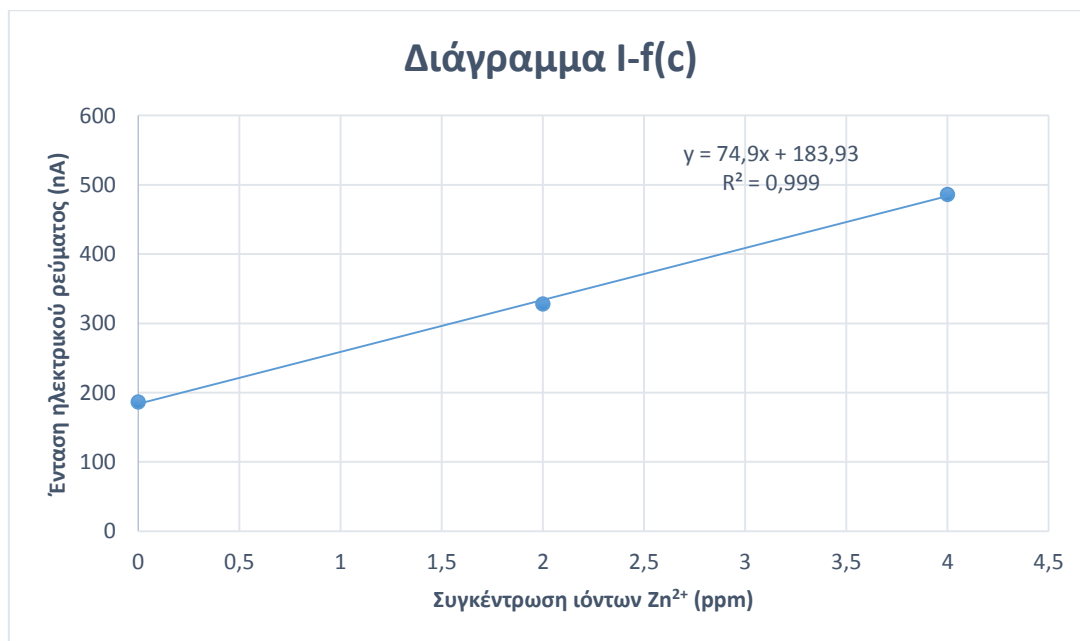
Γράφημα 1. Διαφορικό πολαρογράφημα.

Βάσει του παραπάνω διαγράμματος, διαμορφώνεται ο εξής πίνακας αποτελεσμάτων:

Πίνακας 1. Αποτελέσματα πειράματος.

	Ένταση ρεύματος (nA)
Αρχικό Δείγμα (+ ηλεκτρολύτης)	186,7
Δείγμα (+ ηλεκτρολύτης) + 2 ppm $\text{Zn}^{2+}$	328,2
Δείγμα (+ ηλεκτρολύτης) + 4 ppm $\text{Zn}^{2+}$	468,3

Θεωρείται ότι υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης  $c$  των ιόντων  $\text{Zn}^{2+}$  και της έντασης  $I$  του ρεύματος. Επομένως, η σχέση αυτή θα είναι της μορφής:  $I = a * c$ . Μετά την 1<sup>η</sup> προσθήκη 2 ppm πρότυπου διαλύματος  $\text{Zn}$ , είναι  $I_1 = a * (c + 2)$ , ενώ μετά τη 2<sup>η</sup> προσθήκη 2 ppm γίνεται  $I_2 = a * (c + 4)$ . Αναλογικά προκύπτει:  $\frac{I}{I_1} = \frac{a*c}{a*(c+2)}$  &  $\frac{I}{I_2} = \frac{a*c}{a*(c+4)}$ . Κατόπιν, εφαρμόζεται η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων στο excel, θέτοντας  $c = 0$ . Χρησιμοποιείται το εργαλείο trendline και επιλέγεται η γραμμική (linear) προσέγγιση, προκειμένου να βρεθεί η βέλτιστη ευθεία που εκφράζει τα πειραματικά δεδομένα (εφαρμόζεται δηλαδή η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων). Δημιουργείται το παρακάτω διάγραμμα:



Γράφημα 2. Γραφική παράσταση της έντασης του ρεύματος συναρτήσει της συγκέντρωσης ιόντων Zn<sup>+2</sup>. Βέλτιστη ευθεία.

Από το προκύπτον γράφημα, συμπεραίνεται πως η σχέση συγκέντρωσης – έντασης ηλεκτρικού ρεύματος, στο επιθυμητό εύρος συγκεντρώσεων, είναι όντως γραμμική. Αυτό συμπεραίνεται από το γεγονός ότι ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  προσεγγίζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τη μονάδα ( $R^2 = 0,999$ ). Επομένως, οι υπολογισμοί γίνονται ως εξής:

Η συγκέντρωση του διαλύματος είχε θεωρηθεί ίση με 0 οπότε αναζητείται το σημείο τομής της ευθείας με τον κατακόρυφο άξονα. Τελικά,

$$c_{\text{τελ.}} = \frac{183,93 \text{ nA}}{74,9 \frac{\text{nA}}{\text{ppm}}} = 2,46 \text{ ppm}$$

Το διάλυμα έχει όγκο 10 mL και το αρχικό δείγμα είχε όγκο 9,5 mL. Συνεπώς, σύμφωνα με το νόμο της αραίωσης, η συγκέντρωση των ιόντων Zn<sup>2+</sup> στο αρχικό δείγμα ισούται με:

$$c = c_{\text{τελ.}} \cdot \frac{V_{\text{τελ.}}}{V_{\text{αρχ.}}} = 2,46 \text{ ppm} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{9,5 \text{ mL}} \Rightarrow c = 2,58 \text{ ppm}$$

### Συζήτηση αποτελεσμάτων

Όσον αφορά την ποιοτική ανάλυση του πολαρογραφήματος (Γράφημα 1), παρατηρείται πως και οι τρεις κορυφές χαρακτηρίζονται από το ίδιο δυναμικό U (έχουν την ίδια τετμημένη). Αυτό είναι λογικό, από τη στιγμή που το δυναμικό αναγωγής (ή οξειδωσης) είναι χαρακτηριστικό της ουσίας που ανάγεται (ή οξειδώνεται) και ανεξάρτητο της συγκέντρωσής της. Σε ό,τι αφορά στην ποσοτική ανάλυση, στην παραδοσιακή πολαρογραφία γίνεται εφαρμόζοντας την εξίσωση του Ilconic:  $i_d = 607 \cdot n \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot t^{\frac{1}{6}} \cdot c$ , όπου  $n$  είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσει το ηλεκτρόδιο με τον ψευδάργυρο κατά την αναγωγή του τελευταίου,  $D$  είναι ο συντελεστής διάχυσης του ψευδαργύρου,  $m$  η ταχύτητα ροής του υδραργύρου από το τριχοειδές,  $t$  ο χρόνος

ζωής της σταγόνας υδραργύρου και c η συγκέντρωση του ψευδαργύρου.<sup>[2]</sup> Ωστόσο, η θεωρητική αυτή εξίσωση δεν μπορεί να αξιοποιηθεί επειδή δεν είναι γνωστός ο συντελεστής διάχυσης του ψευδαργύρου στο συγκεκριμένο διάλυμα. Στις εξελιγμένες πολαρογραφικές μεθόδους, η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιείται μετρώντας το ύψος της κάθε κορυφής, οι οποίες είναι ανάλογες της συγκέντρωσης και στη συνέχεια μετατρέπεται η ένταση του ρεύματος σε συγκέντρωση ιόντων ψευδαργύρου σχεδιάζοντας καμπύλη αναφοράς και ακολουθώντας τη μέθοδο της προσθήκης.

Η παρουσία των ιόντων ψευδαργύρου στο νερό του Ε.Μ.Π., το οποίο προέρχεται από γεώτρηση, οφείλεται κυρίως στη διάβρωση των σωλήνων του συστήματος ύδρευσης. Ο ψευδάργυρος δε συμπεριλαμβάνεται στον κατάλογο των χημικών παραμέτρων, υπεύθυνων για την ποιότητα του νερού της οδηγίας 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης σχετικά με το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης.<sup>[6]</sup> Εν τούτοις, όταν η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο νερό υπερβεί τα 5 mg/L, τότε αυτό αλλάζει χρώμα και αποκτά στυπτική γεύση.<sup>[7]</sup> Από το αποτέλεσμα του πειράματος φαίνεται πως η συγκέντρωση  $Zn^{2+}$  στο νερό του Ε.Μ.Π. δεν επηρεάζει τις ιδιότητές του.

Σε παλαιότερη δειγματοληψία που είχε διενεργηθεί στα πλαίσια εκπόνησης μεταπτυχιακής εργασίας<sup>[7]</sup>, η συγκέντρωση ψευδαργύρου στο Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας στο Νέο Κτήριο Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. βρέθηκε ίση με 2998 μg/L ή 2,998 ppm. Παρατηρείται πως οι δύο μετρήσεις δεν παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση.

## Συμπέρασμα

Το πείραμα μπορεί να θεωρηθεί επιτυχές, καθώς πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός των ιόντων ψευδαργύρου ( $Zn^{2+}$ ) σε δείγμα νερού βρύσης, βάσει του διαφορικού πολαρογραφήματος. Βρέθηκε πως η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος σχετίζεται γραμμικά με τη συγκέντρωση των ιόντων ψευδαργύρου, στο μελετηθέν εύρος τιμών. Το αποτέλεσμα συγκρίθηκε με προηγούμενα και χαρακτηρίζεται ως φυσιολογικό.