

## اصول تیتراسیون با استفاده از نقطه انتهائی صفر

### The Principles of Dead Stop End – point Titrations

نوشته :

دکتر الیده سرایی

استادیار دانشکده فنی

مقدمه :

این تیتراسیون در حقیقت یک نوع تیتراسیون آمپر متریک است که در آن از دو الکتروود مشابه ( که معمولاً الکتروودهای پلاتین هستند) که در یک محلول فرو برده شده اند و اختلاف پتانسیلی که معمولاً از ۱۰۰ میلی ولت کمتر است بین آنها برقرار میماند استفاده میشود. جریان در طی عمل تیتراسیون اندازه گیری میشود. بسته بنوع ماده الکترواکتیوی که در محلول وجود دارد منحنی تغییرات جریان بر حسب درجه خنثی شدن یکی از صورت هائی خواهد بود که در شکل ۱ نشان داده شده است.

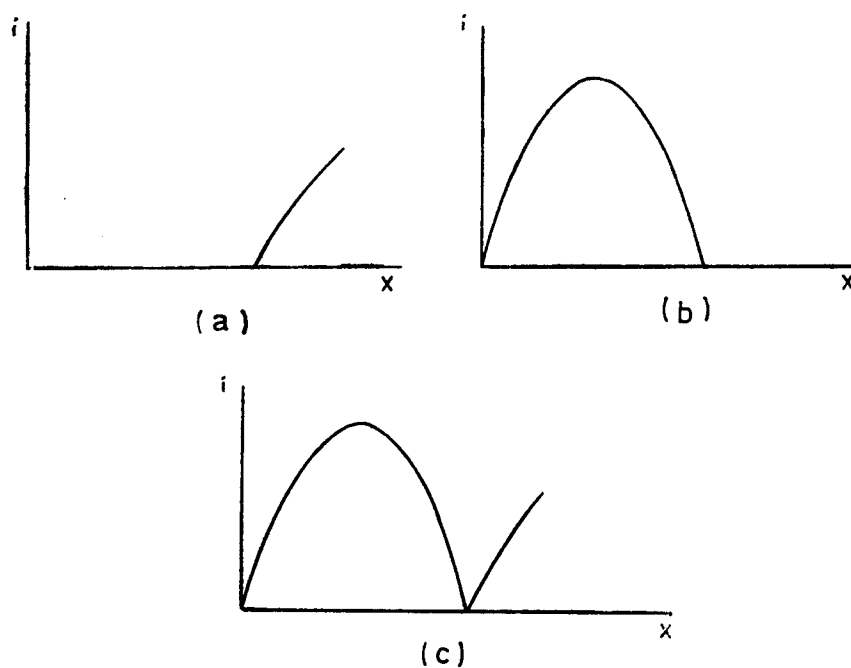
اولین بار این طریقه تیتراسیون در سال ۱۸۹۷ بوسیله دانشمند آلمانی بنام Salomon بکار برده شد. او یک محلول کلور را با  $AgNO_3$  بین الکتروودهای نقره با اختلاف پتانسیل ثابت کوچکی تیتره کرد که در این آزمایش پس از نقطه اکی والان جریانی مطابق شکل ۱-a برقرار شد.

کمی بعد یعنی در سال ۱۹۰۵ Merriam و Nernst همان روش را در یک تیتراسیون اسید و متری بکار بردند و پس از آن این روش تقریباً فراموش شد تا در سال ۱۹۲۶ بوسیله Foulk و Bawden دو مرتبه مورد استفاده قرار گرفت.

آنها بوسیله ۲ الکتروود پلاتین و اختلاف پتانسیلی بین ۱ تا ۱۰ میلی ولت ید را بوسیله تیوسولفات سدیم تیتره کردند و شکل منحنی تیتراسیون در این حالت مطابق شکل ۱-b بود. یعنی بعد از نقطه اکی والان شدت جریان صفر بود. اسم تیتراسیون با طریقه نقطه انتهائی صفر (Dead Stop End Point (DSEP

بوسیله این دو نفر باین حالت داده شده که این اسم در نتیجه شکل و وضع منحنی تیتراسیون بآن داده شده است. ولی متأسفانه این اسم انتخاب خیلی خوبی نبوده است زیرا باید آنرا برای حالاتی مانند a-1 و c-1 نیز بکار برد مهمترین مورد استعمال این روش تیتراسیون آب بروش Karl Fischer است.

تا مدت زیادی علت شکل خاص این منحنی ها معلوم نبود گرچه از همان ابتدا معلوم بود که اساس کار روی الکترولیز بنا شده است و نبودن جریان بعلت پلاریزاسیون در یکی یا هر دو الکتروود است ولی آنوقت کلمه پلاریزاسیون دقیقاً تعریف نشده بود. مثلاً Foulk و Bawden فرض میکردند که پلاریزاسیون در نتیجه جذب اکسیژن بوسیله آند یا جذب ئیدرژن در کاتد یا هر دو عمل صورت میگردد و از بین رفتن پلاریزاسیون در نتیجه فعل و انفعال شیمیائی اکسیژن یا ئیدرژن با یک جسم Depolariser انجام می پذیرد.



شکل (۱)

Forsche و Böttger ثابت کردند که جریان فقط موقعی برقرار میشود که یک ماده قابل احیاء شدن در کاتد و یک جسم قابل اکسید شدن در آند وجود داشته باشد. این دو نفر با دو نیم سلول مجزا که بوسیله پل نمک بهم وصل شده بود کار میکردند.

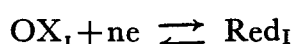
در سال ۱۹۰۰ برای اولین بار وجود رابطه ای بین منحنی های پلاریزاسیون بوسیله Delahay پیشنهاد شد. او توانست منحنی های نوع a-1 و b-1 را تفسیر نماید و در سال ۱۹۰۲ Stone و Scholten تئوری Delahay را بسط دادند و توانستند منحنی های نوع c-1 را نیز تعبیر نمایند.

بنا بنظر این دو نقر جریان فقط موقعی برقرار میشود که یک زوج اکسید و احیاء (Redox) بازگشتنی در ظرف تیتراسیون وجود داشته باشد. وقتی زوج اکسید و احیاء بازنگشتنی باشد هیچ جریانی نخواهد توانست از بین دو الکترود عبور کند. برای بحث درباره این تئوری لازم است که مختصراً به بعضی جهات سینه تیک الکترودها اشاره گردد.

### سینه تیک الکترودها :

در حال حاضر پدیده پلاریزاسیون کاملاً روشن و معلوم شده و چند نوع پلاریزاسیون تشخیص داده شده است که دو تا از مهمترین آنها پلاریزاسیون فعالیت (Activation Polrization) و پلاریزاسیون غلظتی (Concentration Polarization) است.

وقتی در محلولی دو تشکیل دهنده از زوج Redox مثلاً  $OX_I$  و  $Red_I$  :



در مجاورت یک الکترود خنثی مثلاً پلاتین قرار گرفته باشد پتانسیل تعادلی مانند  $E_e$  بین آنها برقرار میشود که مقدار آن تابع قانون Nernst است :

$$E_e = E_o_{OX_I/Red_I} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[OX_I]}{[Red_I]} \quad (1)$$

که در آن  $E_o$  پتانسیل استاندارد،  $R$  عدد ثابت گازها،  $T$  درجه حرارت مطلق،  $F$  عدد فاراده و  $[OX_I]$  و  $[Red_I]$  بترتیب غلظت های  $OX_I$  و  $Red_I$  در محلول است.

در این پتانسیل تعادل یک تعادل دینامیکی برقرار است یعنی دائماً  $OX_I$  به  $Red_I$  احیاء میشود و  $Red_I$  به  $OX_I$  اکسیده میگردد و در هر دو فعل و انفعال اختلاف الکترون لازم بوسیله الکترود تأمین یا جذب میگردد. در این پتانسیل تعادل سرعت احیاء برابر با سرعت اکسید شدن است یا بگفته دیگر جریان جزئی کاتدی برابر با جریان جزئی آنودی (Partial Anodic Current) است. این جریانهای جزئی در پتانسیل استاندارد  $E_o$  وقتی غلظت های  $OX_I$  و  $Red_I$  مساوی واحد فرض شود بنام جریانهای تبدلی ( $i_o$ ) نامیده میشوند. وقتی یک زوج Redox همراه با جریان تبدلی بزرگی باشد دارای پلاریزاسیون فعالیت کوچکی خواهد بود و آنها را زوج Redox بازگشتنی مینامیم.

برعکس وقتی یک زوج Redox همراه با جریان تبدلی کمی باشد دارای پلاریزاسیون فعالیت

بزرگی است و آنرا زوج Redox بازنگشتنی مینامیم.

از مثالهای زوجهای دسته اول میتوان  $Ce^{++++}/Ce^{+++}$ ،  $I^-/I^{--}$ ،  $Fe^{+++}/Fe^{++}$ ،  $Ag/Ag^+$ ،  $Fe(CN)_6^{---}/Fe(CN)_6^{----}$ ،  $Ni/Ni^{++}$ ،  $AsO_4^{---}/AsO_2^-$ ،

را ذکر می‌نمائیم.  $Ti^{++++}/Ti^{+++}$  ،  $S_2O_3^{--}/S_4O_6^{--}$

وقتی که Red و OX هردو با غلظت واحد وجود دارند پتانسیل تعادل  $E_0$  است و هرگاه پتانسیل E مغایر با این پتانسیل تعادل گردد جریانهای جزئی کاتدی و آندی مطابق روابط زیر تغییر خواهند کرد :

$$i_c = i_0 e^{\frac{-\alpha n F}{RT} (E - E_0)} \quad (2)$$

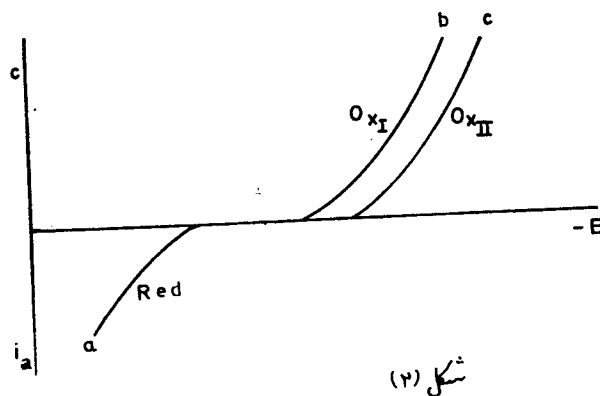
$$i_a = -i_0 e^{\frac{(1-\alpha) n F}{RT} (E - E_0)} \quad (3)$$

که در آن  $\alpha$  ضریبی است که معرف قسمتی از  $(E - E_0)$  است که در جهت فعل و انفعال کاتدی عمل میکند و آنرا ضریب انتقال مینامند. مقدار این ضریب انتقال معمولاً در حدود 0.5 است.

اگر بعلت پلاریزاسیون غلظتی نبود جریانهای جزئی آندی و کاتدی خیلی زود دارای مقدار قابل توجهی میشد ولی بعلت فعل و انفعالهای الکترودی غلظت‌های OX یا Red در سطح الکتروود بسرعت با بزرگ شدن جریانهای جزئی کاهش می‌یابد و بالاخره مقدار جریان بیک حد ثابتی میرسد که آنرا جریان نفوذ (Diffusion Current) مینامند و مقدار آن متناسب با غلظت OX یا Red در محلول است.

منحنی پلاریزاسیون در حقیقت معرف تغییرات شدت جریان بر حسب پتانسیل الکتروود است یعنی منحنی پلاریزاسیون جمع جبری تمام منحنی‌های جریانهای جزئی آندی و کاتدی موجود در سیستم است. معمولاً در این منحنی‌ها جریانهای کاتدی و پتانسیل کاتدی مثبت و جریان یا پتانسیل مربوط به آند منفی فرض میشود.

برای مثال فرض می‌کنیم که یک الکتروود پلاتین را در محلولی که فقط دارای  $Red_I$  است فرو برده باشیم که منحنی پلاریزاسیون آن بوسیله منحنی a در شکل ۲ نمایش داده شده است.

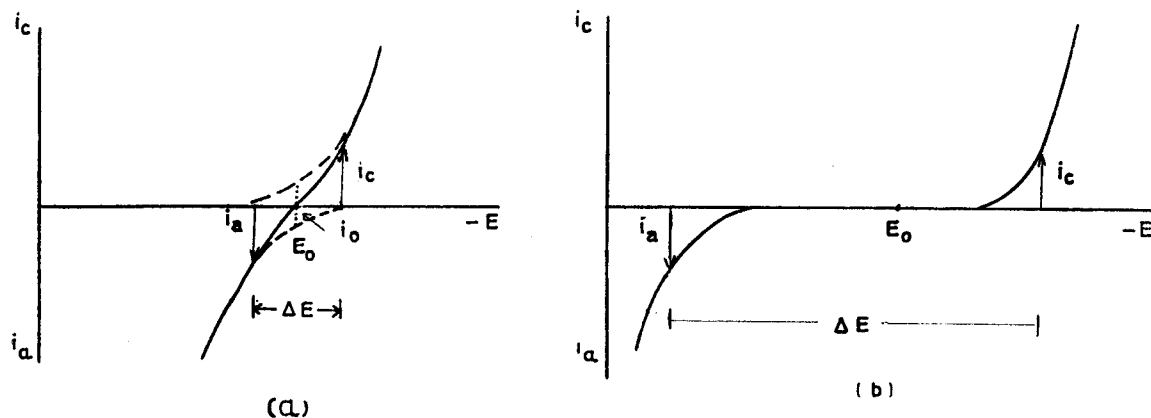


شکل (۲)

اگر محلول فقط دارای  $Ox_I$  باشد منحنی مطابق منحنی b شکل ۲ دیده خواهد شد. اگر محلول

دارای دو عامل اکسید کننده مجزای  $OX_I$  و  $OX_{II}$  باشد منحنی های پلاریزاسیون نسبی مربوط بآنها بترتیب بوسیله منحنی های  $b$  و  $c$  نمایش داده میشود و منحنی پلاریزاسیون کلی آنها از جمع این دو منحنی بدست میآید. در حالت شکل  $OX_I$  اکسید کننده قوی تری از  $OX_{II}$  است.

حالت دیگر موقعی است که هردو تشکیل دهنده یک سیستم Redox یعنی مثلاً  $OX_I$  و  $Red_I$  در محلول وجود داشته باشد. اگر غلظت آنها را  $IM$  فرض کنیم پتانسیل تعادلی معادل  $E_0$  بوده و جریانهای جزئی کاتدی و آنودی هردو مساوی  $i_0$  خواهند برد. در شکل ۳ منحنی های مربوط بجریانهای جزئی کاتدی



شکل (۳)

و آنودی بوسیله خطوط نقطه چین و منحنی پلاریزاسیون کلی بوسیله خط پر نشان داده شده است. ملاحظه میشود که در اینصورت دو حالت ممکن است اتفاق بیافتد:

۱- وقتی جریانهای تبادلی بزرگ باشند در اینحالت منحنی پلاریزاسیون محور پتانسیل را فقط در یک نقطه قطع میکند. اینحالت تیپیک زوجهای Redox بازگشتی است.

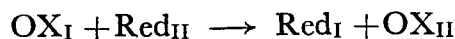
۲- وقتی جریانهای تبادلی کوچک باشند. در اینحالت جریان برای حد فاصل معینی از پتانسیل در دو طرف پتانسیل تعادلی خیلی کم و غیر قابل اندازه گیری است. این وضع تیپیک زوجهای Redox بازنگشتی است.

وقتی محلولی را که دارای  $OX$  و  $Red$  است بین دو الکترود مشابه پلاتین الکترولیز کنیم یک جریان کاتدی ( $i_c$ ) در کاتد و جریانی معادل  $i_a$  در آنود برقرار میشود بطوریکه  $i_c = -i_a$  است از شکل ۳ دیده میشود که در حالت زوج Redox بازگشتی اختلاف پتانسیل  $\Delta E$  بین الکترودها خیلی کم است و در حالت زوج بازنگشتی ممکن است تا چند صد میلی ولت برسد. از طرف دیگر اگر اختلاف پتانسیل کوچکی بین الکترودها برقرار شود جریان مربوط را میتوان با تعیین نقطه ای که در آن  $i_c = -i_a$  است بدست آورد. اگر  $\Delta E$  کوچک باشد معمولاً در حالت زوجهای Redox بازگشتی جریان معینی برقرار میشود ولی در حالت

زوج بازنگشتی این جریان قابل اندازه گیری نخواهد بود و اساسی تیتراسیون با استفاده از نقطه انتهائی صفر بر روی این اصل بنا شده است .

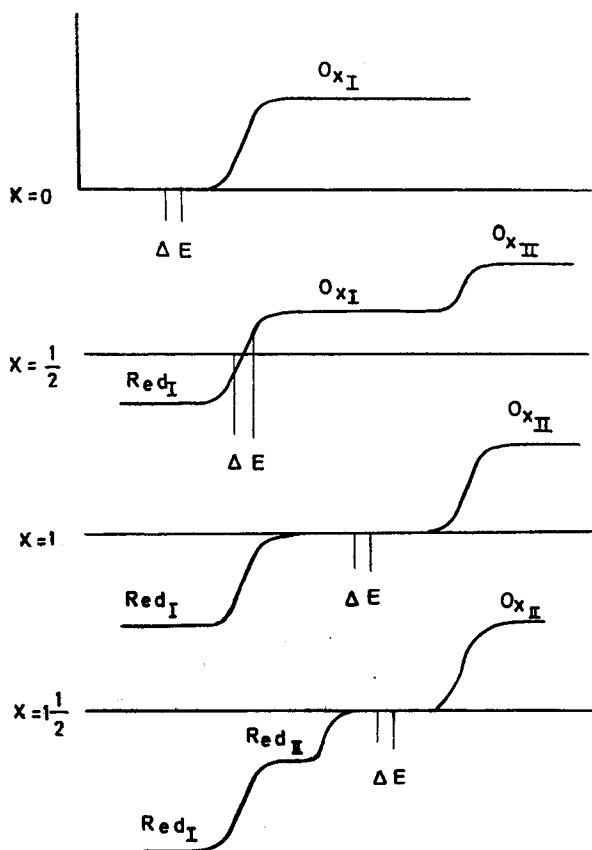
منحنی های تیتراسیون :

تیتراسیون زیر را در نظر میگیریم :



برای اینکه این فعل و انفعال برقرار شود لازم است که  $\text{OX}_I$  از  $\text{OX}_{II}$  اکسید کننده تر باشد یعنی منحنی پلاریزاسیون  $\text{OX}_I$  از منحنی مربوط  $\text{OX}_{II}$  در طرف بزرگتر (با توجه به علامت جبری) پتانسیل قرار گرفته باشد . همچنین بایستی منحنی پلاریزاسیون  $\text{Red}_{II}$  نسبت به منحنی مربوط به  $\text{Red}_I$  در طرف کوچکتر پتانسیل قرار گرفته باشد زیرا  $\text{Red}_{II}$  بایستی احیاء کننده تر از  $\text{Red}_I$  باشد .

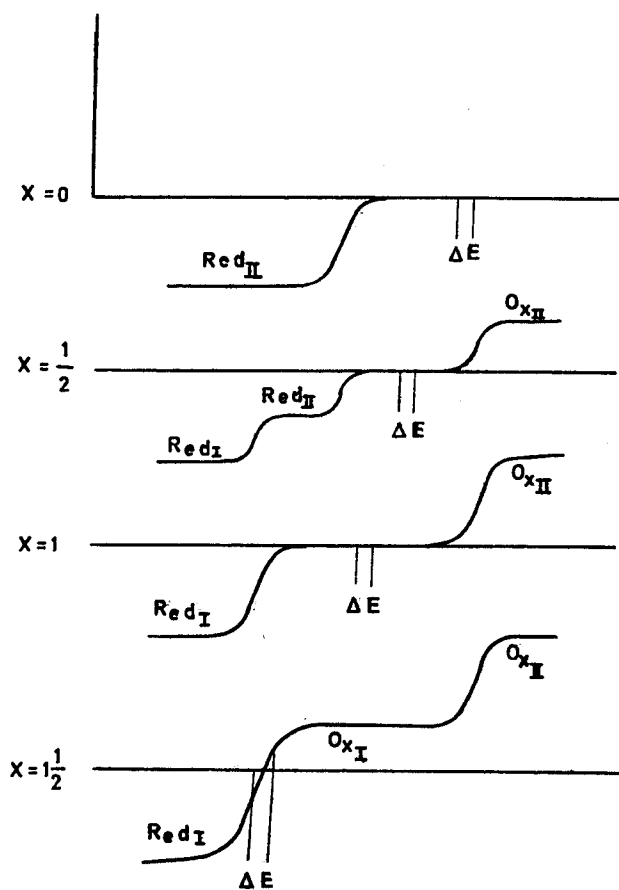
در ابتدای تیتراسیون وقتی که درجه خنثی شدن  $x=0$  است محلول فقط دارای  $\text{OX}_I$  یا  $\text{Red}_{II}$  است بسته باینکه کدامیک از معرف ها در ظرف تیتراسیون و کدامیک در بورت باشد وقتی بنقطه اکیوالان میرسیم ( $x=1$ ) محلول دارای مقادیر مساوی از  $\text{OX}_{II}$  و  $\text{Red}_I$  است . وقتی فعل و انفعال فقط تا نیمه عمل رسیده باشد نصف  $\text{OX}_I$  یا  $\text{Red}_{II}$  هنوز در ظرف تیتراسیون است و نصف دیگر آن با افزودن



شکل (۴)

Red<sub>II</sub> (یا OX<sub>I</sub>) به Red<sub>I</sub> (یا OX<sub>II</sub>) تبدیل شده است. غلظت این سه تشکیل دهنده نصف مقدار اکیوالان آنها خواهد بود و بنابراین جریانهای دیفوزیون آنها دارای نصف ارتفاع جریان دیفوزیون در موقع  $x=1$  و  $x=0$  خواهد بود.

بعد از نقطه اکیوالان در  $x=1.5$  محلول علاوه بر Red<sub>I</sub> و OX<sub>II</sub> دارای مقدار اضافی از معرف (OX<sub>I</sub> یا Red<sub>II</sub>) خواهد بود. منحنی های پلاریزاسیون این چهار نقطه در طی تیتراسیون OX<sub>I</sub> یا Red<sub>II</sub> یا تیتراسیون Red<sub>II</sub> با OX<sub>I</sub> در شکلهای ε، ο و η نمایش داده شده اند. در شکلهای ε و ο فرض شده است که زوج اکسید و احیاء OX<sub>I</sub>/Red<sub>I</sub> بازگشتی و زوج OX<sub>II</sub>/Red<sub>II</sub> بازگشتی است.

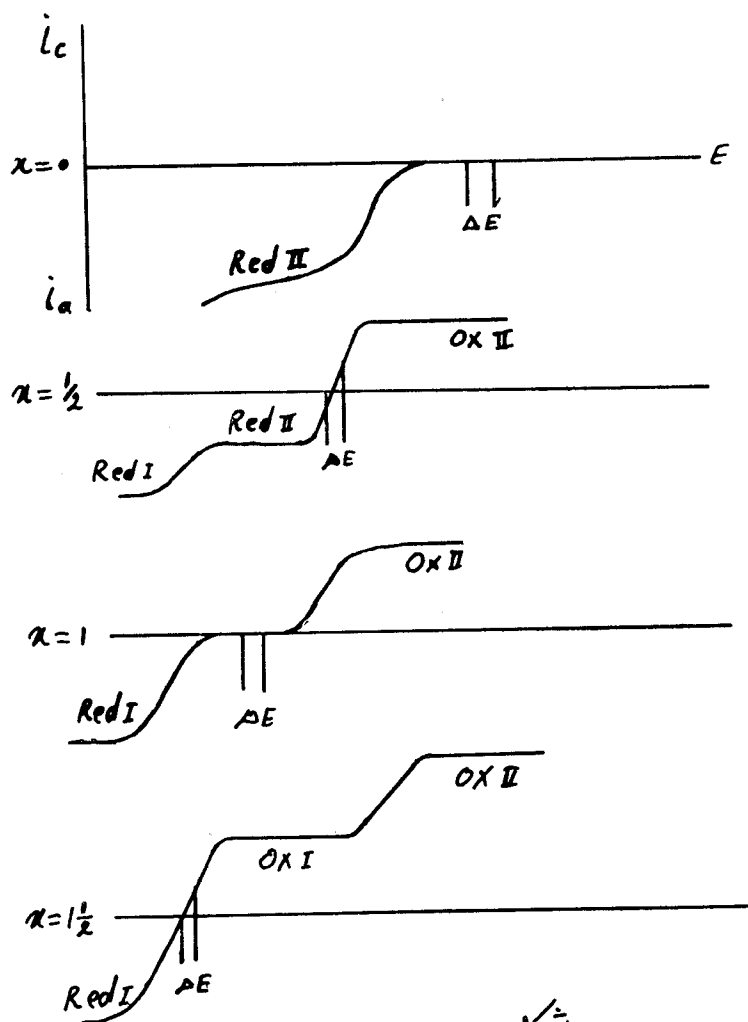


شکل (۵)

در شکل ε ظرف تیتراسیون دارای OX<sub>I</sub> است و Red<sub>II</sub> از بورت بآن اضافه میشود. اگر پتانسیل ثابت و کوچکی معادل  $\Delta E$  بین دو الکترود پلاتین برقرار شود ملاحظه میشود که در  $x=1$ ،  $x=0$  و  $x=1.5$  جریانی برقرار نخواهد شد ولی وقتی Red<sub>I</sub> و OX<sub>I</sub> هر دو در محلول وجود دارند جریان از سیستم عبور خواهد کرد. منحنی تیتراسیون در این حالت مانند شکل b خواهد بود. برای مثال این نوع تیتراسیون میتوان تیتراسیون ید را بوسیله تیوسولفات ذکر کرد.

در شکل ο ظرف تیتراسیون دارای Red<sub>II</sub> است و OX<sub>I</sub> از بورت بآن اضافه میشود. ملاحظه

میشود که در این حالت در وضع های  $x=0$  ،  $x=\frac{1}{2}$  و  $x=1$  یعنی قبل از نقطه اکیوالان جریان عبور نخواهد کرد ولی بعد از این نقطه وقتی هم  $OX_I$  و هم  $Red_I$  در محلول وجود دارند جریان برقرار خواهد شد. منحنی تیتراسیون در این حالت بوسیله شکل  $1-a$  نشان داده شده است و برای مثال این نوع تیتراسیون میتوان تیتراسیون (NaAsO<sub>2</sub>) را در محلول قلیائی با  $K_3Fe(CN)_6$  ذکر کرد. شکل  $1-b$  تیتراسیون  $Red_{II}$  را با  $OX_I$  وقتی که زوج Redox بازگشتی باشند نشان میدهد. ملاحظه میشود که در وضع های  $x=0$  و  $x=1$  جریانی برقرار نمیشود ولی در بقیه نقاط همیشه دو تشکیل دهنده



شکل (۶)

از زوج بازگشتی وجود دارند یعنی قبل از نقطه اکیوالان  $Red_{II}$  و  $OX_{II}$  و پس از این نقطه  $Red_I$  و  $OX_I$  دیده میشوند. در نتیجه منحنی تیتراسیون بصورت منحنی  $1c$  دیده خواهد شد و تیتراسیون یونهای آهن فرور را بوسیله یونهای  $Ce^{++++}$  میتوان بعنوان مثال از این دسته ذکر کرد:



موارد استعمال :

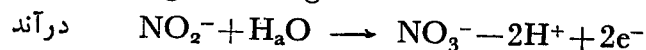
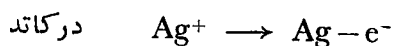
از آنچه ذکر شد دیده میشود که تیتراسیونهای DSEP در درجه اول برای تیتراسیونهای اکسید و احیاء که لااقل دارای یک زوج بازگشتی باشد میتواند بسیار مفید واقع شود.



نوع دیگر تیتراسیون که در آن نقطه انتهائی را میتوان از طریق DSEP مشخص کرد تیتراسیونهای است که در آن یکی از تشکیل دهنده‌های زوج Redox در رسوب یا تشکیل کمپلکس‌ها وارد شود. مثال ایندسته تیتراسیون یونهای روی بوسیله فروسیانور و افزودن مقدار جزئی سیانور فریک است. قبل از نقطه انتهائی هیچ جریانی برقرار نمیشود و پس از این نقطه که هر دو تشکیل دهنده کوپل Redox یعنی  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  و  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  در محلول وجود دارند جریان میتواند برقرار شود. بازهم بعنوان مثال میتوان تیتراسیون آرژانتومتری (Argentometric) را برای تعیین کلورها که بین دو الکترود Ag انجام میگیرد و اولین بار بوسیله Solomon انجام شد ذکر کرد. قبل از نقطه انتهائی بازهم جریانی وجود ندارد و پس از آن چون  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Ag}$  هر دو در محلول وجود دارد جریان میتواند برقرار شود شکل منحنی تیتراسیون در دو حالت فوق مانند شکل ۱-۲ است.

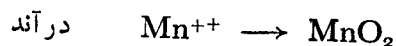
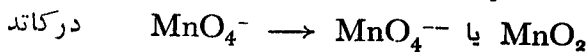
اگر تشکیل دهنده‌ای که در رسوب با تشکیل کمپلکس وارد میشود یکی از تشکیل دهنده‌های سیستم Redox بازنگشتنی باشد بازهم در بعضی حالات ممکن است که بعد از نقطه اکیوالان جریان را برقرار کرد یعنی با اضافه کردن معرفهای باصطلاح «الکترومتریک».

برای مثال میتوان افزودن نیتريت را در تیتراسیون آرژانتومتری کلورها بین الکترودهای پلاتین ذکر کرد. در این حالت پس از نقطه انتهائی یونهای نقره اضافی با یونهای  $\text{NO}_2^-$  تشکیل یک زوج الکترولیتی خواهند داد:

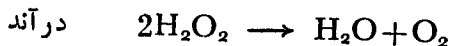
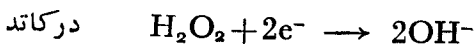


بعضی سیستم‌های بازنگشتنی Redox نیز وجود دارند که در آنها تشکیل دهنده‌ها میتواند زوج الکترولیتی بسازند. در این حالات فعل و انفعالات آند و کاتد عکس یکدیگر نیستند.

مثلاً: در حالت  $\text{KMnO}_4 + \text{MnSO}_4$ :



در حالت  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



روش DSEP برای تیتراسیون‌های اسید - باز خیلی مناسب نیست گرچه با بکار بردن الکترودهای تیدرژن و اضافه کردن کینیدرون یا آب اکسیژنه بمحلول نتایجی در این نوع تیتراسیون‌ها نیز بدست آمده است ولی این نتایج رضایت بخش نبوده است.

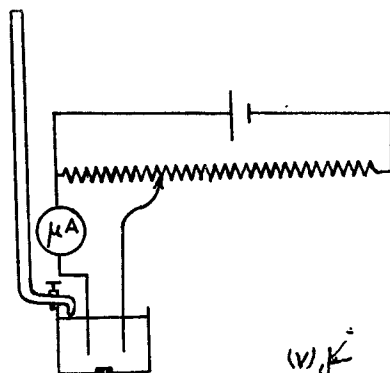
## محاسن و معایب این روش

حسن عمده روش DSEP سادگی وسائل کار است که اصول آن در شکل ۷ نشان داده شده است

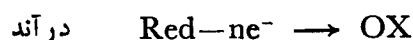
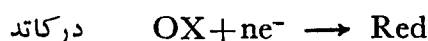
(استفاده از بهم‌زن مغناطیسی توصیه میشود).

در عمل برخلاف سایر روش‌های تجزیه الکتریکی بالکترود مبنا و پل نمک (Salt-bridge)

احتیاجی نیست.



بعلاوه تیتراسیون‌ها حتی در محلول‌های خیلی رقیق بسیار دقیق هستند. حسن دیگر این روش آنست که معمولاً در ضمن الکترولیز از مواد مورد آزمایش چیزی مصرف نمیشود زیرا طی الکترولیز زوج Redox بازگشتی فعل و انفعالات در آنند و کاتد کاملاً عکس یکدیگر هستند:



که مخصوصاً در مواقعی که نمونه‌ها خیلی کم و عیارها خیلی پائین است بسیار مفید میباشد.

عیب‌های عمده روش DSEP را میتوان در دو حالت زیر خلاصه کرد:

- ۱- وقتی فعل و انفعال Redox تا حد نهائی خود ادامه پیدا نمیکند. در این حالت منحنی تیتراسیون نزدیک بنقطه انتهائی گرد میشود و نقطه اکیوالان را باید از طریق اکستراپوله کردن قسمت خطی منحنی‌ها در دو طرف نقطه اکیوالان بدست آورد. این عمل باعث کم شدن دقت میگردد.
- ۲- وقتی که یک احیاء کننده یا اکسید کننده بصورت پارازیت در محلول وجود داشته باشد. در این حالت قاطعیت نقطه انتهائی کمتر میشود. توصیه میشود برای جلوگیری از این اشکال از تیتراسیون آمپرومتری (Amperometric) با یک الکتروود اندیکاتور استفاده شود زیرا در این وضع تأثیر احیاء کننده یا اکسید کننده پارازیتی کمتر خواهد بود.

## References

1. Salomon , E. ; Z. Elektrochem. **4** , (1897)
2. Nernst , W. & Merriam , E.S. : Z. physik. Chem. **53** , 235(1905)
3. Foulk , C. W. & Bawden , A. T. : J. Am. Chem. Soc. **48** , 2045 (1926)
4. Böttger , W. & Forsche , H. .E. : Mikrochemie **30** , 138 (1942)
5. Delahay , P. : Anal. Chim. Acta **4** , 635 (1950)
6. Stone , K. G. & Scholten , H.G. : Anal. Chem. **24** , 671 (1952)