

<https://doi.org/10.15255/KUI.2019.054>

KUI-13/2020

Stručni rad

Prispjelo 29. listopada 2019.

Prihvaćeno 21. siječnja 2020.

Puferi u nastavi. I. Mjerenje vrijednosti pH i osnove teorije pufera

D. Dabić* i D. Petrin

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Marulićev trg 19, 10 000 ZagrebOvo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License

Sažetak

Puferi su važni za mjerenje i održavanje vrijednosti pH koje je ključno u mnogobrojnim svakodnevnim znanstvenim i industrijskim djelatnostima. Stoga, cilj ovoga teksta je razjasniti fizikalno-kemijske parametre na kojima počivaju puferi. Obradeno je kako se i zašto provodi umjeravanje članka za mjerenje pH. Navedeno je koji se problemi mogu pojaviti tijekom mjerenja pH i kako te probleme riješiti. Rad se bavi primjenom stečenog znanja u nastavi, kao i njihovom provjerom kroz primjere i računске zadatke. Navedenim praktičnim primjerima olakšano je usvajanje temeljnih pojmova vezanih uz pH i puferu. Tako je obrađeno kako pravilno definirati pH, što je Henderson-Hasselbalchova jednadžba i koja su joj ograničenja, kako vizualno provjeriti djelovanje pufera, koja je povezanost Le Chatelirova načela i pufera, o čemu treba voditi računa prilikom mjerenja pH. Među ostalim, navedena je i važnost utjecaja temperature kod umjeravanja pH-članka, mjerenja pH uzorka, ali i iskazivanja vrijednosti pH. Na kraju, navedeno je kako unaprijediti stečena znanja i vještine kroz pitanja povezana s vrijednostima pH i puferima.

Ključne riječi

Puferi, pH, staklena elektroda, pH-metar, Henderson-Hasselbalchova jednadžba, nastava kemije

1. Uvod

Danas nam je od velike važnosti moći pouzdano mjeriti pH u znanstvene, industrijske, ali i kućne svrhe. Vrijednosti pH primjenjuju se za iskazivanje kvalitete vode, u poljoprivrednoj djelatnosti (za analizu tla, usjeva), u akvarijima, medicini, stomatologiji, koroziji, prehrambenoj industriji, zaštiti okoliša itd.¹⁻³ Sukladno tome zbog velike važnosti gotovo da nema kemičara ili kemijskog inženjera koji nije čuo za pojmove pH i pufer. Zašto onda pisati rad o tome? I to u današnje doba kada su informacije lako i brzo dostupne? Upravo zato jer postoji značajno neshvaćanje osnovnih fizikalnih principa koji opisuju puferske otopine. Naime, prva i jedina pomisao studenata kada čuju riječ pufer je da je to nešto što se opire promjeni pH i tu priča nažalost često puta staje. To je uočeno među studentima preddiplomskih, ali i diplomskih studija kemije te srodnih fakulteta. A čak niti studenti koji su položili sve temeljne kolegije kemije (opću, anorgansku, analitičku, fizikalnu, organsku, biokemiju) ne znaju izračunati i pripremiti otopinu pufera određene koncentracije. I to unatoč činjenici da svaki ozbiljniji srednjoškolski ili fakultetski udžbenik obrađuje puferu. Jedno je sigurno, to nije samo problem Sveučilišta u Zagrebu nego i šire rasprostranjen inozemni problem. To su primijetili M. K. Orgill i A. Sutherland⁴ te su u svojem radu dali prijedlog za bolje shvaćanje pojma

pufera. Stoga, cilj rada je prikazati osnove teorije pufera interdisciplinarnim pristupom. Počevši od definicije pH pa do mjerenja pH, od toga što su puferi po kemijskom sastavu i kako funkcioniraju. Čak je i opisan logaritam iako se očekuje od učenika/studenata da su to bili dužni naučiti na matematici. Isto vrijedi za terminologiju i pravopis. Zato je u zagradi ponekad naveden i krivi izraz jer su pravopisne pogreške svakodnevno prisutne⁵ (znači ne: titanov ili titanijev vijak nego titanijski vijak, ali da titanijev dioksid, isto tako ne ugljikove nanocjevčice već ugljične nanocjevčice, itd.). Nadalje, navedeni su i primjeri kako vizualno uočiti opiranje promjene vrijednosti pH pomoću indikatora. Važno je razvijati i oblik zapažanja (primjer s indikatorima, slike 3 i 4). Objašnjena je povezanost Le Chatelirova načela s puferima kao i to da je Henderson-Hasselbalchova jednadžba ništa drugo nego preuređeni izraz za konstantu disocijacije slabe kiseline.⁶ Osim toga, znanje se može vrlo lako provjeriti temeljnim zadacima navedenim u ovom radu (zadaci 1 – 4 u poglavljima 2 i 5).

2. Nedovoljno razumijevanje osnovnih koncepata vezanih uz pH

Najčešće se kao srednjoškolska definicija vrijednosti pH navodi da je to *negativni logaritam množinske koncentracije vodikovih iona*, što u principu nije točno.⁷⁻⁹ Umjesto negativni logaritam, ipak je ispravnije reći suprotni dekadski logaritam. Dakle, pH najčešće nije negativan po iznosu,

* Autor za dopisivanje: Dario Dabić, mag. chem.
e-pošta: ddabic@fkit.hr

pa ga ne treba kao takvog ni definirati, već kao suprotni logaritam $c(\text{H}^+)/1 \text{ mol dm}^{-3}$.^{10,11} Ni logaritmi nisu definirani za 0 i negativne vrijednosti. Osim toga, IUPAC-ova definicija kaže da je pH suprotni logaritam aktiviteta vodikovih iona.¹² Aktivitet se pojavljuje zbog međusobnih interakcija različitih vrsta koje su prisutne u realnim (neidealnim) sustavima. Tako da kod definicije vrijednosti pH aktivitet predstavlja djelotvornu, aktivnu koncentraciju H^+ iona. I to je točno, mjerenje pH ne temelji se na mjerenju koncentracije, već aktiviteta H^+ iona. No aktiviteti H^+ iona ne mogu se izmjeriti jer ne postoji samo otopina s H^+ ionima. A. L. Rockwood¹³ objašnjava značenje i mjerljivost aktiviteta pojedinih iona te povezanost s termodinamičkom definicijom pH. A u okviru ovoga rada neće se ulaziti u navedene detalje. Sljedećim izrazom (1) definirana je vrijednost pH:

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}^+) = -\log(b(\text{H}^+) \gamma_b(\text{H}^+)/b^\ominus) \quad (1)$$

Oznaka $a(\text{H}^+)$ predstavlja aktivnost H^+ u vodenoj otopini, $b(\text{H}^+)$ molalnost H^+ iona u otopini (mol kg^{-1}), $\gamma_b(\text{H}^+)$ je koeficijent aktiviteta za $\text{H}^+(\text{aq})$ (bezdimenzijska veličina) i $b^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ je standardna molalnost.¹² Inače, molalnost za razliku od množinskih i masenih koncentracija ne ovisi o temperaturi. U nastavku zbog jednostavnosti i lakše primjene umjesto molalnosti navodit će se množinska koncentracija.

Kao što se može uočiti (jedn. 1), koeficijenti aktiviteta povezuju aktivitet i molalnost (koncentraciju) budući da su koeficijenti aktiviteta približno jednaki 1 u otopinama koje su vrlo razrijeđene ($\lim_{c \rightarrow 0} \gamma_+ = 1$). Tada vrijedi da je $a(\text{H}^+) \approx c(\text{H}^+)$ pa je jedn. (2) najčešće primijenjena za definiranje vrijednosti pH:

$$\text{pH} = -\log c(\text{H}^+)/\text{mol dm}^{-3} \quad (2)$$

Koeficijenti aktiviteta ponajprije ovise o ionskoj jakosti otopine, veličini i naboju iona a mogu se procijeniti različitim teorijama.¹⁴ Prema tome, studente se uči da je točnije umjesto koncentracije izražavati aktivitet. Međutim, to i nije baš nužno potrebno jer se razlika između aktiviteta i koncentracije vodikovih iona odnosi na to da $[\text{H}^+]$ označava samo koncentraciju slobodnih H^+ iona. Budući da se u otopini odvijaju i drugi efekti poput kompleksacije ili protoniranja H^+ odnosno OH^- iona s ligandima prisutnim u otopini koji smanjuju koncentraciju stvarnih vodikovih iona, koeficijenti aktiviteta ne mogu pouzdano korigirati doprinos navedenog efekta. Stoga, nepotrebno je uključivati aktivitete za samo intuitivno razumijevanje pojma pH.¹⁵ Naravno, u sklopu fizikalne kemije ne treba nika-ko odbaciti aktivitete, ali na nastavniku je da procijeni, pa je tako možda bolje vrijeme iskoristiti za usvajanje drugih problematičnih i zapostavljenih, ali izrazito važnih pojmova, poput kemijskog potencijala.¹⁶ Nadalje, čemu uopće taj minus ispred logaritma i što označava slovo p? Za odgovor na to pitanje dovoljno je pogledati izraz za pH. Naime, većina otopina ima koncentraciju vodikovih, tj. oksonijevih iona (prije zvanih hidronijevih) manju od 1 mol l^{-1} . Kako je cilj izraziti pH kao pozitivan broj, razumljivo je odakle potječe minus, pa oznaku p možemo definirati kao $-\log$ (*power*, *Potenz*, *pondus*, *potence*). Bitno je napomenuti da navedeni izraz vrijedi u vodenim medijima, niske

ionske jakosti ($I_c < 0,1 \text{ M}$) i uz ograničen raspon pH od 2 do 12. Prema tome, pH se ponajprije odnosi na vodene otopine niske ionske jakosti. U suprotnom, ako otopina sadrži organska otapala, deuteriranu vodu i kod otopine većih ionskih jakosti, IUPAC je izdao posebne naputke.^{17,18} U posljednje vrijeme mnogo se radi na izradi i usvajanju jedinstvene ljestvice vrijednosti pH za vodene i nevodene otopine.^{19,20} Ponajviše zbog posljedica razlike u kontaktnim (graničnim) potencijalima (engl. *liquid junction potential*) između različitih otapala, nepouzdanim i značajnim difuzijskim potencijalima, različitom stupnju ionizacije analita između vodenih i nevodnih uzoraka, samim karakteristikama (ograničenjima) staklene elektrode. U konačnici to rezultira sporim odzivima pH-elektrode, nestabilnim očitajima i pogreškama u mjerenju, ali postiže se napredak i na tom polju.²¹ Vrijedi znati da s porastom nevodnog medija (metanola, acetonitrila) raste i vrijednost pH.²²

Nadalje, treba razlikovati oznake kojima se iskazuju pH i $p[\text{H}]$. Koncentracijski definiran pH može se navoditi i kao $p[\text{H}]$ u idealnim (vrlo razrijeđenim) otopinama ($I_c < 0,005 \text{ M}$; $\gamma \approx 1$)³ kada je otopina po svojem sastavu što sličnija standardnom puferu. Odstupanja mogu biti prilično velika ako je koncentracija prisutnih tvari u otopini veća od $0,01 \text{ M}$, ali i za niže koncentracije moguća su znatna odstupanja.²³ Ono što se mjeri i izražava su aktiviteti, a ne koncentracije, tako da ni $p[\text{H}]$ nije pravovaljani izraz. Zato se referentna vrijednost na skali iskazuje prema standardnim puferima. Na koji način umjeravati pH članaka te mjeriti pH uzoraka koji sadrže i nevodena otapala te u konačnici iskazivati odziv pH-elektrode, rasprostranjeno je i karakteristično pitanje za sve korisnike tekućinskog kromatografa.²² Prije nastavka čitanja ovoga teksta vrijedi prije odgovoriti na sljedeće lagano pitanje: što znači logaritam? Možda se čini trivijalno, kao što bi trebalo biti, ali često u procesu učenja izostanu temelji.²⁴ Zato vrijedi ponoviti što predstavlja logaritam. Iz izraza $a^x = b$ logaritam predstavlja x pa je $x = \log_a b$. To znači da je logaritam eksponent x s kojim treba potencirati bazu a da bi se dobio broj b . Iz zapisa $10^2 = 100$ slijedi da je $2 = \log_{10} 100$. Danski biokemičar Sørensen 1909. godine prvi je uveo pojam pH i to pri pokušaju poboljšanja kontrole kvalitete piva.²⁵ S obzirom na to da koncentracija oksonijevih iona može varirati do nekoliko redova veličine, što dovodi do nespretnosti u računima s velikim brojevima, uveden je logaritam. Također, vrijedi uočiti da pH nije pisan u kurzivu, već uspravnim slovima jer ni slova p ni H nisu fizikalne veličine.²⁶ Korisno je to upamtiti jer ponekad forma kazuje više od samog sadržaja i šteta je zbog toga pokvariti ukupni dojam.

Zadatak 1. Ako se pH otopine promjeni s 3 na 7, koliko se puta smanjila koncentracija oksonijevih iona?

Zadatak 2. Ako je pH otopine 5, kolika je koncentracija hidroksidnih iona? Koliki je pH otopine barijeve lužine množinske koncentracije $0,01 \text{ M}$?

To su neki od srednjoškolskih zadataka koji su jednostavni, ali često predstavljaju problem ako se zaborave osnovne logaritamske operacije tako da se u 1. zadatku koncentracija H^+ promjeni 10 000 puta (a ne 4), a u drugom zadatku u obzir treba uzeti da je koncentracija OH^- dvostruko veća od koncentracije barijeve lužine.

3. Od konstante ravnoteže do vrijednosti pH otopine

Općenito, konstanta neke ravnoteže je umnožak ravnotežnih aktiviteta (koncentracija, tlakova) svih sudionika reakcije potenciranih na njihove stehiometrijske koeficijente. Uz pretpostavku da je dobro poznat pojam konstante ravnoteže te njezina velika važnost i primjena, u nastavku je opisano kako su K_a i pH povezane (3-13). Jedna od vrlo praktičnih formula za izračunavanje je izraz (11-13), koji je poznatiji od samog naziva iste jednadžbe, Henderson-Hasselbalchove (H-H).⁶ Zašto je to tako, teško je reći, ali u svakom slučaju korisno je znati ime jednadžbe. Važno je napomenuti da se kod izraza za konstantu ravnoteže najprije napiše jednadžba kemijske reakcije i, ako se radi o slaboj kiselini, da strelica ne smije biti u samo jednom smjeru, već ravnotežna strelica (\rightleftharpoons) jer se radi o slaboj kiselini, tj. slabom elektrolitu. To je nešto na što treba obratiti pozornost te ne poistovjećivati sa strelicom u dva smjera (\leftrightarrow) koja predstavlja rezonancijski hibrid. Nadalje, u otopini octene kiseline vrijedi:



Pri čemu brzina disocijacije octene kiseline (k_1) ovisi o konstanti disocijacije (k_1) i o koncentraciji octene kiseline pa se to može zapisati ovako:

$$dc(\text{HOAc})/dt = k_1 c(\text{HOAc}). \quad (4)$$

Tako i brzina asocijacije acetatnih i vodikovih iona (nastajanje octene kiseline) ovisi o konstanti asocijacije (k_2) te koncentraciji acetatnih i vodikovih iona, što se također može napisati kao:

$$dc(\text{HOAc})/dt = k_2 c(\text{H}^+) c(\text{OAc}^-). \quad (5)$$

U ravnoteži se brzine disocijacije i asocijacije izjednačavaju

$$k_1[\text{HOAc}] = k_2[\text{H}^+][\text{OAc}^-] \quad (6)$$

te slijedi:

$$k_1/k_2 = [\text{H}^+][\text{OAc}^-]/[\text{HOAc}]. \quad (7)$$

Omjer konstanti brzine disocijacije i asocijacije rezultira novom konstantom, konstantom ravnoteže disocijacije (ionizacije) slabe kiseline u vodi (otapalu), K_a :

$$K_a = [\text{H}^+] \cdot [\text{OAc}^-]/[\text{HOAc}]. \quad (8)$$

Pa kada se iz toga izrazi koncentracija vodikovih iona:

$$[\text{H}^+] = K_a \cdot [\text{HOAc}]/[\text{OAc}^-]. \quad (9)$$

Matematičkim operacijama dolazi se do sljedećeg izraza:

$$-\log[\text{H}^+] = -\log K_a - \log[\text{HOAc}]/[\text{OAc}^-]. \quad (10)$$

Koji u konačnici prikazuje Henderson-Hasselbalchovu jednadžbu:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log[\text{HOAc}]/[\text{OAc}^-]. \quad (11)$$

To jest

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log[\text{OAc}^-]/[\text{HOAc}]. \quad (12)$$

Za baze (pOH i $\text{p}K_b$) vrijedilo bi da je:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log[\text{B}^+]/[\text{BOH}]. \quad (13)$$

Kod pripreve pufera pomoću H-H jednadžbe koncentracija pufera ne smije biti previše razrijeđena (ne manje od 10 mM), a pH i $\text{p}K_a$ između 3 i 11. U suprotnom, treba u obzir uzeti i disocijaciju vode. Osim toga, za vrijednosti $\text{p}K_a$ manje od 2,5 značajan je utjecaj disocijacije kiseline, pa su kod razrijeđenijih otopina prevelika odstupanja od H-H jednadžbe. To se može uočiti za CF_2HCOOH ; kada su dva atoma vodika u octenoj kiselini supstituirana s fluorom. U konačnici, ograničenja H-H jednadžbe²⁷ mogu utjecati na pH izračunatog pufera.

Glavni uzrok pogreške su nepoznata koncentracijska konstanta ravnoteže jer značajno ovisi o ionskoj jakosti. Iz tih razloga dodaje se inertni elektrolit kako bi I_c bila konstantna, a time i K_a . Osim toga, pogreška kod određivanja konstante disocijacije može varirati oko 5 %. Čistoća pufera u pravilu ne utječe više od 0,003 jedinice pH, a to su male vrijednosti odstupanja. Nadalje, anion slabe kiseline ili baze pretežno se ponaša i kao ligand jer se veže s metalima sa staklene površine. To je posebno karakteristično za često rabljene fosfatne pufere jer se u obliku kompleksa adsorbiraju na staklenu membranu čime povećavaju negativan naboj. Sukladno navedenim razlozima, nužno je provjeriti pH dobivenog pufera, a ne se samo oslanjati na teorijski izračun.

4. Kako djeluju puferi?

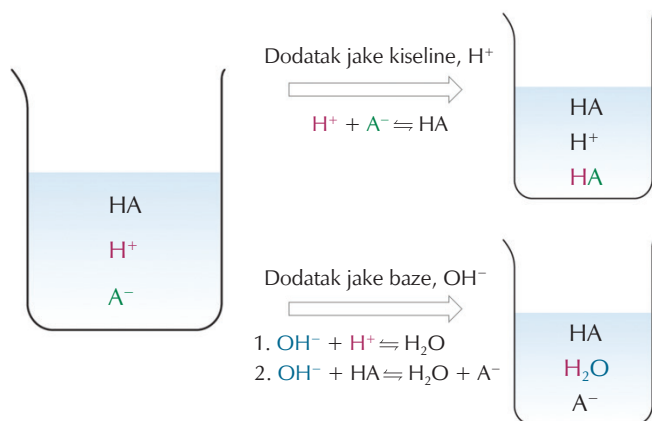
Kako studenti mogu zamisliti pufere? Figuratивно rečeno, poput gemišta (pola vina-pola mineralne vode). Djeluju i ugodno (alkohol) i neopasno (voda) samo kada su skupa. Ako jednoga ima previše, onda to više nije gemišt (pufer). Tako da, tko želi piti gemišt, oprezno s omjerima. Kemijski gledano, puferi se sastoje ili od slabe kiseline (HA) i njezine konjugirane baze (A^-) ili od slabe baze (BOH) i njezine konjugirane kiseline (B^+).⁴ Kada se u puferiranu otopinu koja se sastoji od HA i A^- doda kiselina, tada vodikovi ioni iz kiseline reagiraju s A^- (bazom) i prevode je u konjugiranu kiselina HA (slika 1). Međutim, što to vrijedi ako dio kiseline opet disocira i tako smanji pH otopine? Navest će se dva značajna razloga. Istina je da dio slabe kiseline opet disocira, ali to je puno manji dio H_3O^+ iona koji nastaje disocijacijom nego što bi nastalo dodatkom kiseline. Također, radi se o slaboj kiselini čija je slaba disocijacija ustvari još manja zbog utjecaja zajedničkog iona koji smanjuje i tako mali stupanj disocijacije. Naime, u prisutnosti A^- otežana je disocijacija HA, tj. ravnoteža je pomaknuta prema protoniranom obliku. Upravo zato često se primjenjuju sljedeće aproksimacije koje olakšavaju izračun i primjenu

H–H jednadžbe. Tako je $[HA] - x \approx [HA]$, a $[A^-] + x \approx [A^-]$ upravo iz navedenih razloga (konstanti disocijacije slabe kiseline/baze i efekta zajedničkog iona). U izrazu za konstantu ravnoteže sljedeći oblik (14):

$$K_a = [H_3O^+] \cdot ([A^-] + x) / ([HA] - x) \quad (14)$$

može se navesti kao izraz (15):

$$K_a = [H_3O^+] \cdot [A^-] / [HA]. \quad (15)$$



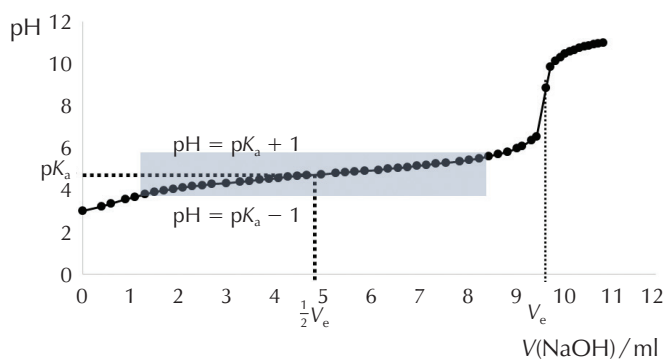
Slika 1 – Shematski prikaz djelovanja pufera u slučajevima dodatka jake kiseline ili baze

Fig. 1 – Scheme of buffer behaviour upon addition of a strong acid or base

Dakle, puferi djeluju tako da se dodatkom kiseline ili lužine pH otopine bitno ne mijenja. To je zato što se dodana kiselina ili lužina troši na protoniranje prisutne baze ili deprotoniranje kiseline. Može se reći da se princip rada pufera temelji na dvojakoj ulozi, ovisno je li dodana kiselina ili lužina. Kada bismo uzeli vrlo slabu kiselinu i njezinu konjugiranu bazu, npr. HCN i KCN, otapanjem u vodi dobili bismo bazični pufer zbog hidrolize cijanidnih iona. Ako se pogleda pK_a cijanovodične kiseline (koji iznosi 9,2), može se odmah zaključiti da je takav pufer najdjelotvorniji u području od pH 8,2 do 10,2. To je zato što se više hidroksidnih iona stvara hidrolizom CN^- ($K_b = 1,62 \cdot 10^{-5}$) nego što H^+ iona nastane disocijacijom HCN ($K_a = 6,17 \cdot 10^{-10}$).²⁸ Za kiseli pufer potrebno je otopiti slabu bazu i njezinu konjugiranu sol poput amonijaka i amonijeva klorida ($pK_a(NH_4^+) = 4,7$) ili pak natrijeva karbonata i natrijeva hidrogenkarbonata ($pK_a(H_2CO_3) = 6,3$). Napomena, kada se u otopinu HCN i KCN doda kiselina, cijanidni ioni se protoniraju s dodanom kiselinom i na taj način neutraliziraju dodanu kiselinu. A u slučaju da je dodana lužina, tada bi se HCN deprotonirao i nastao bi kalijev cijanid i voda. Vidi se kako se tvari koje čine pufer međusobno upotpunjuju. No, kada je pufer “najjači”, tj. kada ima najveći kapacitet? Upravo onda kada su koncentracije kiseline (HA) i njezine konjugirane baze (A^-) jednake. Ili ako je riječ o bazičnom puferu, onda kada su izjednačene koncentracije baze (BOH) i njezine konjugirane kiseline (B^+). Tada je njihov omjer 1 : 1 kao što se vidi iz H–H jednadžbe:

$$pH = pK_a + \log[A^-]/[HA]. \quad (16)$$

Tada izraz pod logaritmom iznosi 1, pa budući je $\log 1 = 0$, to ne doprinosi ukupnom rezultatu (vrijednosti pH). Vidljivo je da je to trenutak u kojem pH odgovara vrijednosti pK_a . Kao što je rečeno, tada pufer ima najučinkovitije djelovanje, pa dodatak neke druge baze ili kiseline najmanje utječe na promjenu vrijednosti pH. Dakle, ako se želi pripremiti pufer otopina octene kiseline i natrijeva acetata velikog kapaciteta, potrebno je namjestiti pH na 4,8 jer je $pK_a(CH_3COOH) \approx 4,75$. Također, korisno je znati da i pri jako niskim i jako visokim vrijednostima pH ista otopina pruža otpor promjeni pH. I to bez obzira što pH nije ni blizu vrijednosti (ma) pK_a . Radi se samo o tome da je stehiometrijski gledano dodatak kiseline ili baze bitno manji u odnosu na koncentraciju kiseline ili baze pri tim vrijednostima pH.



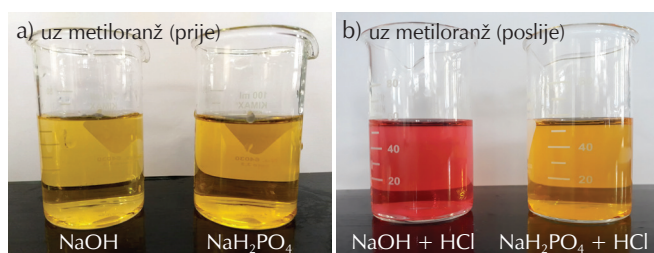
Slika 2 – Primjer krivulje potenciometrijske titracije octene kiseline s natrijevom lužinom i s naznačenim područjem djelovanja pufera

Fig. 2 – Example of a potentiometric titration curve for the titration of acetic acid with sodium hydroxide. The buffer area is emphasized in grey.

Vrlo važno Le Chatelierovo načelo može se primijeniti i na puferu. To se može uočiti na čestom primjeru acetatnog pufera. Što će se dogoditi kada se u otopinu natrijeva acetata i octene kiseline doda klorovodična kiselina ili natrijeva lužina? Kao što je prethodno navedeno, puferi djeluju na principu održavanja ravnoteže između slabe kiseline ili baze i njezine konjugirane baze ili kiseline. Tako se dodatkom klorovodične kiseline sustav odupire promjeni stanja u kojem se nalazi te acetatni ioni neutraliziraju dodatak vodikovih iona iz klorovodične kiseline kako bi se ravnoteža pomaknula u lijevo. U slučaju dodatka natrijeve lužine višak hidroksidnih iona neutralizira se octenom kiselinom koja prelazi u konjugiranu bazu, natrijev acetat. Također, slična analogija može se primijeniti i na to kakvu promjenu u vrijednosti pH može izazvati dodatak natrijeva formijata u otopinu mravlje kiseline, kalcijeva klorida u otopinu klorovodične kiseline te amonijeva nitrata u otopinu amonijaka. Do povećanja pH dolazi u slučaju dodatka natrijeva formijata u mravlju kiselinu te kalcijeva klorida u klorovodičnu kiselinu, dok u slučaju amonijeva nitrata u amonijak dolazi do smanjenja pH. Objasnjenje zašto je tome tako leži u pomaku ravnoteže pa, shodno tome, može se iz jed-

nadžbe za konstantu ravnoteže izraziti koncentracija H^+ iona. Osim toga, vrijedi uočiti da 1 mol kalcijeva klorida četiri puta povećava koncentraciju kloridnih iona u izrazu konstante disocijacije.

Često se od studenata na prvoj, drugoj godini preddiplomskog studija očekuje da dobro znaju kako djeluju puferi. Pritom se zanemaruje što su mnogi imali različite principe rada u srednjim školama, tako da ima studenata koji nika-da nisu ni vidjeli pipetu i sl. Baš zato su navedeni sljedeći kratki, ali važni pokusi. Ne proizlazi isti učinak ako se za pufer kaže da se opiru promjeni pH ili ako se to zaključuje iz vizualnog doživljaja (opaženog). Ukoliko se sve to složi u izazovnu priču i prikaže na predavanju, utoliko je veća vjerojatnost da studenti to zbilja i razumiju i zapamte za cijeli život. Prema tome, na slici 3 vizualno se može opaziti kako pufer utječe na to da otopina koja sadrži metiloranž ostane i dalje žuto obojena nakon dodatka HCl.



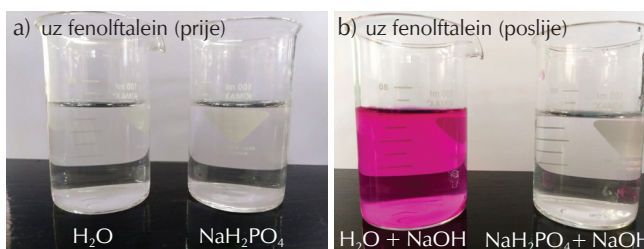
Slika 3 – a) Slabo lužnata otopina NaOH i puferirana otopina natrijeva dihidrogenfosfata. U obje čaše dodano je po 4 kapi otopine metiloranža, b) otopine nakon dodatka 5 ml 0,01 M HCl.

Fig. 3 – a) Weak basic solution of NaOH and a buffer solution of sodium dihydrogenphosphate. To each glass four drops of methylorange indicator solution were added. b) The same solutions after addition of 5 ml of 0.01 M HCl.

Do promjene boje dolazi uslijed smanjenja vrijednosti pH. Naime, metiloranž djeluje u području pH od 3,2 do 4,4 u kojem mijenja boju iz žute preko narančaste u crvenu. Kada se u slabo lužnatu otopinu natrijeve lužine (slika 3a) doda HCl, znatno se smanji pH, što rezultira promjenom boje metiloranža. A kod puferirane otopine natrijeva dihidrogenfosfata pH se nije znatno snizio, tako da je boja ostala nepromijenjena (slika 3b). Pufer u tom slučaju djeluje tako da se H^+ ioni iz klorovodične kiseline uklanjaju bazom, $H_2PO_4^-$, stvarajući molekule fosforne kiseline. Tako se otopina opire promjeni vrijednosti pH, što prikazuje sljedeća jednadžba kemijske reakcije:

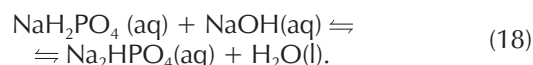


Može se vidjeti da se dodatkom NaOH u vodu (slika 4a) koja sadrži fenolftalein (H_2In) otopina obojila ljubičasto (In^{2-}) zahvaljujući indikatoru koji mijenja boju u pH-području od 8,2 do 10,0, dok se to nije dogodilo u drugoj čaši koja sadrži dihidrogenfosfatne ione (slika 4b). U puferiranoj otopini dodani hidroksidni ioni reagiraju s kiselinom, $H_2PO_4^-$, pri čemu nastaje otopina natrijeva hidrogenfosfata i voda:



Slika 4 – a) Destilirana voda i puferna otopina natrijeva dihidrogenfosfata. U obje čaše dodano je tri kapi fenolftaleina. b) Destilirana voda i otopina natrijeva dihidrogenfosfata s fenolftaleinom nakon dodavanja 5 ml 0,01 M NaOH.

Fig. 4 – a) Distilled water and a buffer solution of sodium dihydrogenphosphate. To each glass three drops of phenolphthalein indicator solution were added. b) The same solutions after addition of 5 ml of 0.01 M NaOH.



Ono što je ovdje zanimljivo jest da se daljnjim dodavanjem NaOH otopina ponovno obojila (slika 5). Tako je u jako lužnatom mediju ($pH > 12$) molekula fenolftaleina potpuno deprotonirana, $In(OH)^{3-}$ i ne apsorbira u vidljivom dijelu elektromagnetskog zračenja.



Slika 5 – Jako lužnata otopina s djelomično otopljenim granulama NaOH i fenolftaleinom

Fig. 5 – An extremely basic solution with partially dissolved NaOH granules and phenolphthalein

5. Mjerenje vrijednosti pH

Ono što je N. Tesla napravio za (izmjeničnu) struju, to je A. Beckman za mjerenje pH. Naime, on je 1936. izumio prvi komercijalni pH-metar (Model G).²⁹ Taj pH-metar bio je u drvenoj kutiji povezan sa staklenom i referentnom elektrodom u dva odvojena kućišta. Za razliku od danas kada su obje elektrode najčešće smještene u istom kućištu, čime se osigurava da dvije elektrode budu na istoj temperaturi. Zbog svog izgleda studenti koji se prvi puta susreću s njima često pomisle da se radi o samo jednoj elektrodi. Zanimljivo je i da tvrde da je moguće izmjeriti pH sa samo jednom elektrodom te da referentna elektroda, eto, ipak nije potrebna kada je ni "nema". pH-elektrode su najčešće staklene elektrode. Većina komercijalno dostupnih pH-elektroda uz staklenu sa-

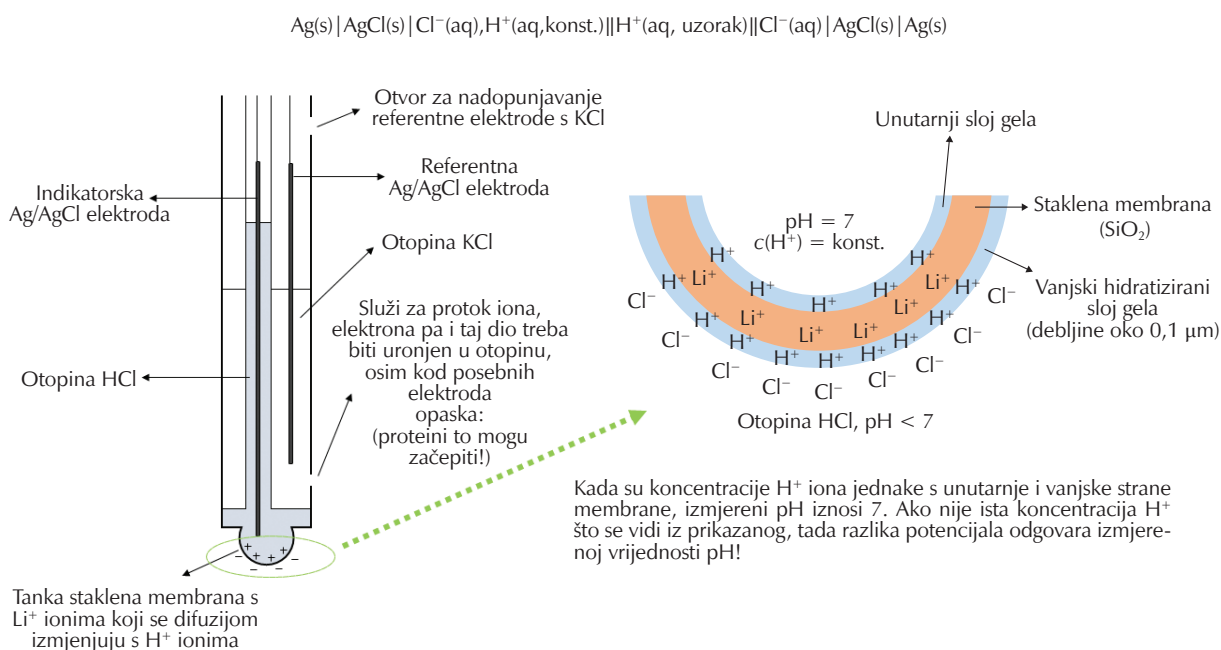
drži i referentnu elektrodu u istom kućištu. Takve elektrode nazivaju se pH kombinirane elektrode ili samo kombinirane elektrode. Staklene elektrode mogu se svrstati u grupu tzv. ion-selektivnih elektroda kod kojih potencijal selektivno ovisi o koncentraciji samo jedne vrste iona (u teoriji), u ovom slučaju H^+ . Pripadaju membranskim elektrodama, što znači da se na membrani uspostavlja ravnoteža reakcije izmjene iona između otopine i čvrste faze u membrani.

Staklena elektroda sastoji se od staklene membrane i srebrne žice presvučene slojem srebrova klorida te uronjene u otopinu HCl.^{30,31} Kao što je i navedeno na slici 6, nužan je protok naboja između između pH-metra te unutarnje referentne otopine i mjerne otopine. To se najčešće postiže keramičkim poroznim razdjelnikom/dijafragmom (engl. *ceramic porous junction*). Međutim, to može dovesti do kontaminacije referentne elektrode. Stoga se, ovisno o vrsti uzoraka, odabire i upotrebljava takva vrsta kombinirane elektrode koja zadovoljava potrebne kriterije. To je posebice uočljivo za uzorke različitih ionskih jakosti, viskoznosti, provodnosti (vodene i nevodene uzorke). Iako se pretežno kod mjerenja pH upotrebljava staklena elektroda, mogu se upotrebljavati i drugi tipovi elektroda.³²

Kada se pH-elektroda s referentnom elektrodom uroni u otopinu čiji pH se želi izmjeriti, tada dolazi do promjene potencijala (E_1) na vanjskom sloju staklene membrane. Mjerenje se zasniva upravo na određivanju tog potencijala. No, budući da je nemoguće izravno izmjeriti isključivo taj potencijal, rezultat mjerenja sadrži ukupni potencijal koji se sastoji od mnogo drugih potencijala (E_n) (npr. difuzijskog potencijala dijafragme, asimetričnog potencijala staklene membrane, itd.). Stoga, tada jedino preostaje držati druge potencijale stalnima, što se postiže sukladno svakom pojedinačnom potencijalu. Budući da se na vanjskom sloju stvara hidratizirani sloj, do razlike potencijala dolazi upra-

vo zbog izmjene iona između otopine kojoj mjerimo pH i hidratiziranog sloja stakla (slika 6). Radi boljeg shvaćanja zašto umjeravati pH-članak, vrijedi obratiti pozornost na utjecaj asimetričnog potencijala. Naime, potencijal na granici između dviju membrana s identičnim otopinama u praksi nije jednak nuli. Pojednostavljeno rečeno, unutarnje i vanjske membrane nisu potpuno iste ni kod novih neupotrijebljenih elektroda, pa i kod njih postoji asimetrični potencijal koji se učestalo mijenja (svakim danom).³³ Nadalje, pH-elektroda nije osjetljiva na samo jednu vrstu iona, tako da i koeficijent selektivnosti doprinosi izmjerenoj elektromotivnosti članka. Osim toga, nemoguće je proizvesti pH-članak koji će konstantno imati ukupni (mjereni) potencijal od 0 mV pri pH 7. Zato se prije mjerenja pH svaki dan ili nakon nekoliko sati umjerava pH-članak. Prema njemačkom institutu za standardizaciju (DIN-norma) zahtijeva se njegovo umjeravanje prije svakog mjerenja pH.³⁴ To dovodi do toga da se točka nultog potencijala pH-elektrode (engl. *zero potential point*) može mijenjati od -30 do 30 mV ili pak više od toga, ali najčešće se radi o negativnim vrijednostima.³⁵ Iz tih razloga potrebno je provesti umjeravanje pH-članka pomoću puferiranih otopina poznatih vrijednosti pH.

Za povezivanje tog gradiva sa solnim (elektrolitskim) mostom kod Daniellova članka vrlo je zanimljivo osvrnuti se na to što predstavlja difuzijski potencijal i kako nastaje. Prije toga, Daniellov članak je elektrokemijski članak sastavljen od elektrode cinka (anode) uronjene u otopinu Zn^{2+} iona i bakra uronjene u otopinu Cu^{2+} iona (katode). Kada se između tih iona nalaze elektroliti, dolazi do protoka elektrona. Uvjet je da su otopine razdvojene, ali da je strujni krug ipak zatvoren. To se postiže solnim mostom koji je ispunjen najčešće KCl, NH_4NO_3 jer imaju međusobne sličnije pokretljivosti iona (kationa i aniona) nego što imaju NaCl ili KNO_3 . Primjera radi, električni



Slika 6 – Shematski prikaz kombinirane staklene elektrode i uvećani prikaz staklene membrane
Fig. 6 – Scheme of a combined glass electrode with an enlarged scheme of the glass membrane

na pokretljivost iona u vodi pri 298 K ($u/10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) iznosi $u(\text{Na}^+) = 5,19$; $u(\text{K}^+) = 7,62$; $u(\text{NH}_4^+) = 7,63$, $u(\text{NO}_3^-) = 7,40$; $u(\text{Cl}^-) = 7,91$.³⁶ Umjesto navedene informacije studentima treba dati tablicu s električnim pokretljivostima iona. Ako je teško postići da na temelju eksperimenta dođu do novih spoznaja, onda barem da lakše upamte zašto je izabran KCl kao i to da primijete da bi se isto mogao upotrijebiti i litijev acetat. Dakle, rezultat opisanog galvanškog članka je proizvodnja električne struje (Daniellov članak zapravo je jednostavna baterija).

Vratimo se na to kako nastaje difuzijski potencijal. Dovoljno je znati da su vodikovi ioni vrlo pokretljivi pa se mogu kretati brže od kloridnih iona i to čak približno 5 puta. Termodinamički gledano, dolazi do pojave gradijenta kemijske potencijalne energije koji je posljedica gradijenta koncentracije. Rezultat toga je nastanak difuzijskog potencijala dijafragme kod referentne elektrode koji se može smanjiti upotrebom 3 M KCl, ali za vodene uzorke jer kod organskih uzoraka LiCl je bolji izbor (topljiviji je od KCl u nevodnim otapalima). Najčešće je upotrijebljena referentna elektroda Ag/AgCl zbog svojih karakteristika (zbog jednostavnosti proizvodnje, reproducibilnosti mjerenja, brzog uravnotežavanja, stabilnosti i točnosti u širokom temperaturnom području od -30 do 135 °C), ali mogu se upotrebljavati i druge elektrode poput kalomelove, Hg/Hg₂Cl₂.³⁵ Cilj je održavati koncentraciju kloridnih iona stalnom jer tada je potencijal i doprinos referentne elektrode ukupnoj elektromotivnosti stalan. To nije lagano postići, tako da referentna elektroda uvelike određuje točnost mjerenja. Što se vrijednosti odmiču od pH 7, to je veći difuzijski potencijal. To i je jedan od razloga zašto je potrebno provoditi umjeravanje pH-članka. Često razlog sporim odzivima i velikim pogreškama leži u zagađenju ili začepljenju referentne elektrode. U laboratorijima se često zna dogoditi da pH-elektroda bude dugo ostavljena na zraku jer korisnici na to zaborave. Ako se to dogodi, preporuka je pročitati upute od proizvođača, ali princip je da se elektroda uroini u otopinu 3 – 4 M KCl ili bolje komercijalno dostupnu otopinu (u kojoj je prethodno bila čuvana) na otprilike nekoliko sati i dulje. Nekad se upotrebljavao KCl, ali kako je to rezultiralo povremenim nastankom kristala što zahtjeva dodatno vrijeme za otapanje, danas se češće upotrebljava komercijalno dostupna otopina. Dodatna prednost takve otopine je što sadrži kemikalije koje čuvaju tu otopinu od stvaranja bakterija i algi. U svakom slučaju, važno je znati da se elektrodu nikako ne preporučuje čuvati u destiliranoj vodi jer referentna elektroda sadrži veliku koncentraciju soli (KCl), pa dolazi do difuzije vode u tu elektrodu. U slučaju da u laboratoriju nema takve otopine, može se upotrebljavati puferška otopina pH 4, ali ne za dugo razdoblje.

Zadatak 3. Na ekranu potenciometra umjesto vrijednosti pH prikazuju se izmjerene elektromotivnosti. Tako je za pH 4,0 elektromotivnost iznosila 185 mV, a za pH 7,0 10 mV. Kolika je vrijednost pH otopine neke tvari nepoznate koncentracije ako je elektromotivnost iznosila -105 mV? Koliko iznosi Nernstov nagib upotrijebljenog pH-članka? Postoji li tu potencijalni problem? Objasnite? (Rješenje: $a = -58,3$ mV; $\text{pH} = 8,9$; da, poželjno bi bilo upotrebljavati i pufer pH 10 kako bi i to radno područje bilo "pokriveno" što umanjuje nastanak pogreške mjerenja).

Često se dogodi da je napretkom tehnologije ubrzana i olakšana upotreba mnogih uređaja, posebno kada algoritmi odrade svoje, pa se u konačnici kao rezultat vidi samo izmjereni pH. U nastavku fokus će biti na razumijevanju kako funkcionira samo mjerenje. Prije toga zanimljivo je napomenuti kako samo vrlo mali broj studenata nakon položenih kolegija analitičke ili fizikalne kemije zna riješiti zadatak broj 3. Posljedica toga leži i u činjenici da neki profesori ne pokazuju, ne traže pa time i ne nude mogućnost usvajanja bitnih i praktičnih znanja koja bi jedan student trebao imati kada krene na tzv. tržište rada.

Najpoznatija, ne nužno i najprimjerenija jednadžba koja povezuje E i pH je ona Nernstova:

$$E = E^0 - \alpha \cdot (RT \ln(10)/F) \cdot \text{pH}, \quad (19)$$

gdje je $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, temperatura izražena u Kelvinima, α opisuje odstupanje od Nernstova izraza ($0,95 \leq \alpha \leq 1$).³¹ Iako je uvriježeno upotrebljavati Nernstov izraz u korelaciji s mjerenjem pH, važno je znati da postoje primjereniji izrazi koji bolje opisuju mehanizam membranskih elektroda (to rezultira točnijim vrijednostima "Nernstova" nagiba). Naime, prema modificiranoj Boltzmannovoj jednadžbi pokriveno je više faktora koji utječu na nagib pravca, pa se tako eto može dobiti i "Boltzmannov" nagib.³⁷ Kao što se iz izraza može vidjeti, Nernstova jednadžba daje vezu između elektromotivnosti članka, standardne elektromotivnosti i u ovom slučaju pH. Iako, njezin osnovni oblik sadrži aktivitet reducirane i oksidirane vrste. Učenjem toga napamet za posljedicu ima da se Nernstov izraz brzo zaboravi ili krivo navede. Zato je korisno povezivati gradivo pa studentima ne odmah dati gotov izraz koji uključuje pH, nego ga na seminaru/predavanju izvesti počevši od sljedećih jednadžbi (20–22):

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln K, \quad (20)$$

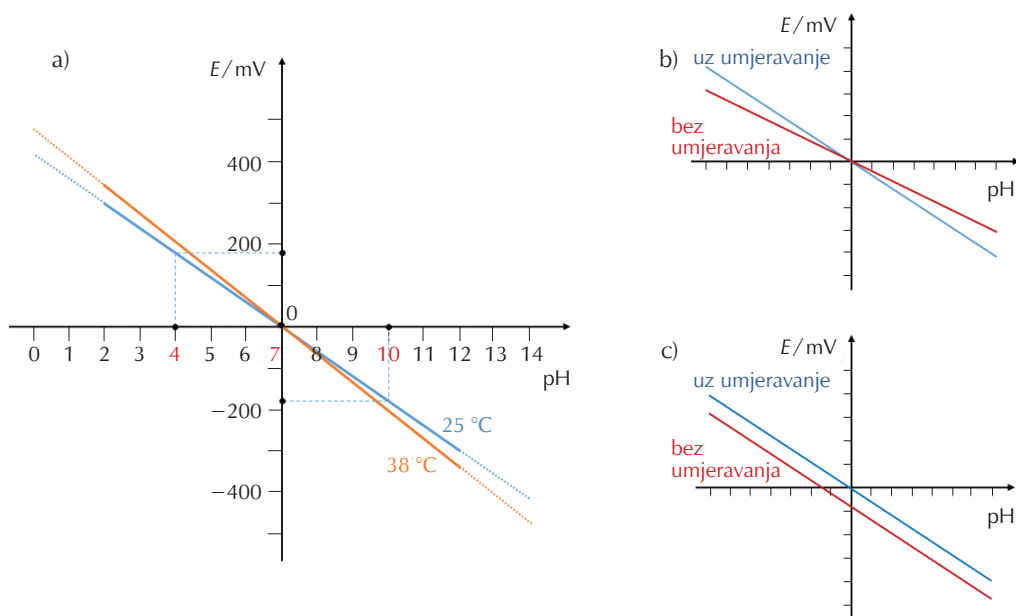
$$\Delta_r G = -zFE, \quad (21)$$

$$\Delta_r G^0 = -zFE^0. \quad (22)$$

Kod pisanja izvoda, može se postaviti pitanje kako povećanje temperature utječe na K ? Slično tome, kako bi i temperatura mogla utjecati na kapacitet pufera? Uz osnovne fizikalne veličine u Nernstovu izrazu, vrlo je važno razmotriti što je elektromotivnost (E) i standardna elektromotivnost članka (E^0). Standardna elektromotivnost predstavlja razliku standardnih redukcijskih potencijala katode i anode. Preporuka je i za svaki slučaj napomenuti da je $\ln(a_r/a_o) = -\ln(a_r/a_o)$. U izrazu umjesto K stavlja se Q (omjer aktiviteta oksidirane i reducirane vrste) jer se Nernstova jednadžba ne odnosi nužno na ravnotežne sustave kada je $K = Q$. Iako se i elektromotivnost naziva elektromotornom silom, to je u suštini krivo (bolje je upotrebljavati izraz elektromotivnost jer se ne radi ni o kakvoj sili).

$$E = U + I \cdot r. \quad (23)$$

Prema jedn. 23, E je elektromotivnost članka, U je napon (prema Ohmovu zakonu jednak je $I \cdot R$, pri čemu je R vanjski otpor), I je jakost struje, a r je unutarnji otpor. Elektromotivnost (može se nazvati kao unutarnji napon izvora) predstavlja ukupnu potencijalnu energiju sadržanu u naboju. Vanjski napon predstavlja energiju potrebnu da se na-



Slika 7 – Umjerni dijagram ovisnosti elektromotivnosti o pH pri više temperatura (lijevo) te moguće pogreške do kojih dolazi bez prethodnog umjeravanja kombinirane elektrode (desno)

Fig. 7 – Calibration diagram of the pH-dependence of electromotivity at different temperatures (left), and errors that can happen due to absence of calibration of the combined electrode (right)

boj pomakne s jedne na drugu točku i, u slučaju da nema gubitaka u izvoru, jednak je elektromotivnosti.³⁸ Drugim riječima, elektromotivnost je maksimalna razlika potencijala između dviju elektroda kada člankom ne teče ili teče zanemarivo mala struja (a to je onda kada je prisutan velik unutarnji otpor, npr. u pH-metrima). Stoga, pH-metar nije ništa drugo nego potenciometar (voltmetar),* koji je povezan s mjernom sondom (ion-selektivnom elektrodom i pripadajućom referentom elektrodom). U slučaju mjerenja pH staklena elektroda isto ima velik otpor i povezana je s pH-metrom.

Kao što je navedeno, pH-metar je poseban tip potenciometra.³⁹ Karakterizira ga visoka osjetljivost zahvaljujući dostupnim elektroničkim elementima s kojima je moguće postići ulaznu impedanciju $> 10^{12} \Omega$. U suprotnom se ne može pouzdano mjeriti potencijal običnim voltmetrom jer je njihova otpornost u rasponu 1–10 M Ω . A kako pH-elektroda ima unutarnji otpor u rasponu 10–100 M Ω , takav tip voltmetra ne može se upotrebljavati jer unutarnji otpor treba biti barem 100 puta veći.^{40,41} Ipak, pH-metri mogu biti oni s izravnim očitanjem (ne nužno onim analognima), tako da nije pogrešno ni reći da se radi o voltmetru. Upravo zato jer moderni voltmetri sadrže još i elektroničke elemente koji omogućavaju veću, primjerenu točnost mjerenja.⁴² Razliku između elektromotivnosti i napona te (konstrukcije) potenciometra i voltmetra može se protumačiti na kolegiju fizike. I u tom slučaju vidi se da je važan interdisciplinarni pristup. Stoga umjesto komercijalno poznatog naziva; pH-metra, može se reći da se radi

o potenciometru povezanom sa staklenom i referentnom elektrodom. Posebno jer potenciometar može mjeriti elektromotivnost i članaka koji ne sadrže staklenu elektrodu. Nadalje, u doticaju iona (naboja) s membranom stvara se elektrodni potencijal. Budući da taj stvarni potencijal staklene elektrode ni koeficijent α nisu poznati, pH-članak prije mjerenja važno je umjeravati. To se postiže puferskim otopinama točno poznate i stalne vrijednosti pH u radnom području koji obuhvaća očekivanu vrijednost pH uzorka.

Kao rezultat dobiva se umjerni dijagram, odnosno pravac (ne nužno za cijelo područje pH od 0 do 14) jer, kako vidimo iz Nernstova izraza, potencijal staklene elektrode je linearna funkcija pH (ako je α stalan). Nernstov nagib pravca $\Delta E/\Delta \text{pH}$ je stalan i iznosi 59,16 mV pri 25 °C i teorijski gledano vrijedi duž cijelog pH područja. Međutim, u praksi on ovisi o pH-području (slika 7), ali i mnogim drugim faktorima.³⁷ Stoga se i umjeravanje pH-članaka može provoditi na nekoliko načina. Upotrebu samo jedne puferske otopine treba izbjegavati i može poslužiti samo za grubu procjenu vrijednosti pH. Najčešće se upotrebljava umjeravanje s dvije puferske otopine, a može se umjeravati i s 3–5 pufera (ne više od 5 jer tada nema znatnog utjecaja pa ni smisla). Postavlja se pitanje kada umjeravati s 2, a kada s više pufera? Veći broj pufera je bolje upotrebljavati kada je umjerni pravac zbilja linearan u tom umjernom području, ali ako nije, onda je bolje upotrebljavati dva pufera u pH-području što je moguće bliže očekivanom pH (X) uzorka.⁴³ No kako onda odrediti pH primarnih i sekundarnih pufera, i dalje pomoću pufera? Ne. Za određivanje apsolutne vrijednosti pH i definiranje pH-ljestvice upotrebljava se Harnedova ćelija (bez prijenosa članaka), zbog čega nema difuzijskog potencijala.²⁶ Za vrijednosti oko 7 (između 6 i 8) postoje manja odstupanja uzrokovana najčešće sastavom stakla koji utječe na linearnost u tom području, iako to nije toliko

* Voltmetar je mjerni instrument kojim se mjere veći iznosi napona s manjom preciznošću i osjetljivošću. Potenciometar također mjeri napon, ali tako da uspoređuje potencijale dvaju izvora kada teče beskonačno mala struja sa znatno većom preciznošću i osjetljivošću.

sposobnost u udžbenicima. Prema navedenom, i umjerenje pH-članka može se temeljiti na umjernom pravcu u kiselom području za H^+ ione te na drugom umjernom pravcu u lužnatom području za OH^- ione.¹⁵ U jako lužnatom i jako kiselom području (iscrtkano na slici 7) veća su odstupanja od linearnosti. To je posljedica ograničenog broja dostupnih aktivnih mjesta na površini staklene membrane za adsorpciju H^+ ili OH^- iona. Ipak, postoje situacije kada se ne mora provesti umjerenje, primjerice za određivanje koncentracije kiseline kod potenciometrijske titracije, ali samo ako se ne određuje i konstanta ionizacije.

Nadalje, i za nove i optimalno hidratizirane elektrode može se u najboljem slučaju postići 99,8 % teorijske vrijednosti takve osjetljivosti (nagiba), ali s vremenom se ta vrijednost smanjuje. Umjerenje je zadovoljavajuće za nagibe koji su u području 95 – 102 % od teorijskog Nernstova nagiba (59,2 mV za 25 °C). Za manje vrijednosti od 95 % teorijskog nagiba potrebno je oprati elektrodu, ponovno provesti umjerenje pH-članka, ali i provjeriti ispravnost puferskih otopina. Međutim, ako su odstupanja veća od toga i nakon čišćenja elektroda i umjerenja s novim puferskim otopinama, elektrode bi trebalo zamijeniti. Inače, rezolucija izmjerenih vrijednosti pH može bez većih problema postići vrijednosti $\pm 0,01$ od jedinice pH, a za niže od 0,001, upitna je točnost zbog ograničenja staklene elektrode. Međutim, razvojem nanotehnologije te vrijednosti se smanjuju i postiže se sve veća točnost, razlučivost i osjetljivost.⁴⁴

U skladu s prethodno navedenim razlozima, općenito se može reći da je cilj umjerenja elektrokemijskog članka odrediti nagib pravca i odsječak jer se određeni oblik želi svesti najčešće na afinu funkciju. Zato se linearnom regresijom Nernstov izraz prevodi u sljedeću jedn. (24):

$$E_x = E_0 - S \cdot \text{pH}, \quad (24)$$

kod koje se pomoću pufera izračunava S (nagib) i E_0 (odsječak). Zatim, tada se lako iz izmjerene elektromotivnosti (E_x) izračuna traženi pH.

Prilikom iskazivanja izmjerene vrijednosti pH važno je definirati i pri kojoj temperaturi je izmjerena. Osim toga, budući da nagib u Nernstovoj jednadžbi sadrži temperaturu

(jedn. 19), također je važno znati da, ako se mjerenje pH provodi na 38 °C, prethodno je potrebno i pri umjerenju imati sličnu temperaturu (kako ne bi došlo do pogreške). Koliko sličnu, ovisi o pojedinom puferu i točnosti kojom se želi izmjeriti pH, ali općenito radi se o nekoliko °C. U tablici 1 može se uočiti o kakvim se utjecajima radi. Iako pH-elektroda pokraj indikatorske i referentne elektrode može sadržavati temperaturni senzor, što omogućuje upotrebu ručne ili automatske kompenzacije temperature.⁴⁵ Na taj način se smanjuje utjecaj temperature na nagib pH-članka kod upotrijebljenih pufera, ali je važno napomenuti da to ne vrijedi za uzorak. Naime, utjecaj vrijednosti temperature na pH uzoraka nije poznat, te zato treba samostalno voditi računa da temperature u oba slučaja (uzorka i pufera) budu približne. Ovisnost vrijednosti pH o temperaturi karakteristična je za pojedini sustav (a ne svaki). Stoga se u ovom tekstu izbjegavaju izvoditi općeniti zaključci kako temperatura utječe na pufer kada to ovisi o pojedinom puferu. Tako se, na primjer, u tablici 1 može vidjeti prikazana ovisnost vrijednosti pH standardnih pufera o temperaturi.⁴³ Slično tome, kako se uslijed porasta temperature može smanjiti pK_w , to ne znači da je ta otopina kiseliya jer je pH niži od 7. Tako pK_w pri 0 °C iznosi 14,938, pri 25 °C 13,995, a pri 50 °C 13,275. Zanimljivo je da deuterirana voda ima veće vrijednosti pK_w od obične vode pa primjera radi pri 25 °C za D_2O pK_w iznosi 14,951.²⁸

Osim utjecaja temperature treba voditi računa o tome i da sastav i koncentracija upotrijebljenih pufera za umjerenje pH-članka mogu dovesti do netočnih vrijednosti. Stoga je poželjno upotrebljavati svježe otopine standardiziranih pufera. Zanimljiv način upotrebe svježih puferskih otopina temelji se na otapanju tvari iz kupljenih kapsula u određenom volumenu (50, 100 ml vode). U tom slučaju ima manje brige oko pouzdanosti pufera jer se ta otopina baci. Međutim, mogu se kupiti komercijalne otopine s već pripremljenim puferima koje se onda preliju u manje bočice.

Tu se postavlja pitanje koliko su dugo takvi puferi pouzdani? Vjerojatno nema točnog odgovora, ali poželjno je puferne otopine pH 7,00 i 4,01 mijenjati barem svaka 2, 3 mjeseca, a za pH 9,21 i veće od toga potrebno je mijenjati i znatno prije. Dakako, to ovisi ponajviše o svrsi mjerenja, ali i o drugim uzrocima (neki puferi mogu jako dugo trajati). U svakom slučaju, nužno je biti siguran u isprav-

Tablica 1 – Vrijednosti pH otopina primarnih standardâ pri temperaturama između 0 – 50 °C⁴³
Table 1 – Values of pH for primary standards at 0–50 °C⁴³

| Puferske otopine primarnih standardâ Primary standards buffer solutions | 0 °C | 10 °C | 25 °C | 37 °C | 50 °C |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,05 mol kg ⁻¹ kalijev dihidrogencitrat 0.05 mol kg ⁻¹ potassium dihydrogencitrate | 3,863 | 3,820 | 3,776 | 3,756 | 3,749 |
| 0,05 mol kg ⁻¹ kalijev hidrogenftalat 0.05 mol kg ⁻¹ potassium hydrogenphthalate | 4,000 | 3,997 | 4,005 | 4,022 | 4,050 |
| 0,025 mol kg ⁻¹ dinatrijev hidrogenfosfat + 0,025 mol kg ⁻¹ kalijev dihidrogenfosfat 0.025 mol kg ⁻¹ disodium hydrogenphosphate + 0.025 mol kg ⁻¹ potassium dihydrogenphosphate | 6,984 | 6,923 | 6,865 | 6,841 | 6,833 |
| 0,01 mol kg ⁻¹ dinatrijev tetraborat 0.01 mol kg ⁻¹ disodium tetraborate | 9,464 | 9,332 | 9,180 | 9,088 | 9,011 |

nost upotrijebljenih otopina, pa je poželjno češće upotrebljavati svježije otopine. Općenito, najprije se umjerava s puferom vrijednosti pH 7,00 na kojoj se iskazuje doprinos asimetričnog potencijala, a zatim s drugim vrijednostima pH pufera. Između puferskih otopina upotrijebljenih za umjeravanje pH-članka ne treba zaboraviti da se kućište elektrode ispire destiliranom (ultračistom) vodom. Pritom je korisno znati da pH destilirane vode znatno varira uslijed stajanja na zraku (često studenti kažu da vrijednosti "plešu" te da se neće ustaliti). U tom slučaju upotrebljavaju se posebni puferi. Nije rijetkost da čak i studenti viših godina odgovaraju da bi pH 96 % sumporne ili 50 % dušične kiseline izmjerili tako da bi uronili kombiniranu elektrodu u te kiseline. Nužno je spomenuti da bi takvo što utjecalo na ispravnost pH-elektrode vrijedne nekoliko tisuća kuna. A ne treba čekati fizikalno-organsku kemiju i sl. kolegije da se sazna da se njihova kiselost kao i kiselost superkiselina može isto izraziti, ali Hammetovom funkcijom kiselosti (H). Za 100 % sumpornu kiselinu H iznosi -12 , a sve vrijednosti niže od toga vrijede za superkiseline.⁴⁶ No tu nije kraj. Do pogreške još dolazi kod upotrebe pufera proizvoljne vrijednosti pH koja nije u skladu s programiranim vrijednostima pH kod upotrijebljenog uređaja (najčešće se radi o sljedećim pH-vrijednostima: 2,00; 3,06; 4,01; 7,00; 9,21; 10,01; 11,00). Također, "podivljali" magnetič na magnetskoj miješalici zna biti razlog nabavke nove elektrode (zbog puknuća staklene membrane). Stoga se za takve uvjete u nastavi mogu nabaviti tzv. "studentske" elektrode čije je kućište napravljeno od epoksidnog materijala. Nadalje, do stvarne pogreške prikazanog rezultata vrijednosti pH u principu dolazi pri pH većim od 12 i manjim od 2. Na što treba obratiti pozornost prilikom mjerenja i interpretacije rezultata.

No i za ekstremnije uvjete mogu se nabaviti posebne elektrode za takve svrhe. Osim toga, iako se podrazumijeva, korisno je naglasiti da je prilikom umjeravanja pH-članka i mjerenja različitih uzoraka nužno isprati pH-elektrodu vodom (po mogućnosti ultračistom) kako ne bi došlo do neželjene kontaminacije. Ako je potrebno čišćenje elektrode, to je moguće napraviti na nekoliko načina. Najbolje je pogledati upute proizvođača jer to ovisi i o tipu elektrode i drugim utjecajima. Za kraće čišćenje dovoljno je uroniti elektrodu u 0,4 M HCl na desetak minuta. Nakon toga treba ju isprati destiliranom vodom. Drugi način je uranjanjem elektrode na 1 h u 4 M otopinu KCl zagrijanu na 50 °C koja se nakon hlađenja ispere vodom. Za uklanjanje proteina s elektrode može se upotrijebiti čak i otopina za leće. Takva otopina sadrži enzime koji služe za uklanjanje proteina, pa se elektroda može preko noći očistiti od nataloženih proteina.⁴⁷ Ako se nakon ispiranja elektrode vodom upotrebljava toaletni papir za brisanje staklene elektrode, tada treba oprezno obrisati ne dirajući sam vrh staklene membrane kako ne bi došlo do nastanka statičkog naboja. A kako bi se to izbjeglo, može se upotrebljavati papir od antistatičkog materijala.

6. Zaključak

Izvođenje eksperimenata temelj je usvajanja znanja i vještina. Stoga, kao što je u članku i navedeno, mogu se izvesti vrlo jednostavni pokusi s indikatorima. Cilj je da učenici i studenti sami uoče i zaključče kako puferi djeluju. Tako obrada ovog gradiva može početi s primjerom koji će zaoкупiti maštu i usmjeriti na razmišljanje te aktivnije slušanje. Na primjer, u svezi s mirisom bazena može se postaviti pitanje kako to da se upotrebljava klor iako nagrizava sluznicu očiju, dišne organe? Što onda utječe da se smanji takvo djelovanje klora? Odgovor koji se priželjkuje je pH. Danas se za čas može saznati koliko je pH bitan ili kako utječe na dezinfekciju vode u bazenima.

Dakle, ovim radom razmatrano je i kako raditi sa studentima na praktičnijim znanjima i primjerima. A da bi to bilo ostvarivo, nužno je prethodno temeljito razumijevanje fundamentalnih principa što je bolje postizati iz knjiga, nastavnih tekstova, a ne na toliko korištenim prezentacijama. Rad u velikim grupama otežava provjeru usvojenih znanja studenata kroz usmene ispite. A rad na instrumentima otežan je kada na samo jednom instrumentu (HPLC-kromatografu) treba raditi preko 30 studenata. Stoga želimo potaknuti veće usmjeravanje pažnje praktičnim znanjima na predavanjima, pismenim i usmenim ispitima. Možda je bolje usmjeriti pažnju na manji dio gradiva, ali to napraviti kvalitetnije. Također, nije nepoznato da se ispiti kod nekih kolegija učestalo ponavljaju (stalno ista pitanja), pa je lako zapamtiti osnovne zadatke koji se pojavljuju. To dovodi do neusvajanja temeljnih znanja. Osim toga, nije rijetkost da se na nekim ispitima pojavljuju isključivo zadatci koji ne zahtijevaju praktično znanje. Tako su naravno, metodički gledano, poželjna pitanja teorijskog tipa: napišite Nernstovu jednadžbu, što je pH, kako se dijeli kromatografija. No ne smije se zanemariti usmjeravanje pažnje na primjenjivije principe. U suprotnom je takvo (ne)znanje upitno i ograničeno. Isti problem se pojavljuje i za shvaćanje svrhe umjeravanja pH-članka. Unatoč radu u velikim grupama nužno je osigurati da ishodi učenja zaista budu ostvareni, tako da se ne dogodi da niti jedan student druge godine diplomskog studija, nakon položenih svih temeljnih kolegija kemije, ne zna pripremiti pufer. Ili još gore da pri kraju svojeg studija ne zna ni to da je koncentracija 0,1 M otopine neke tvari ista u 100 ml i u 1 ml te otopine. Naime, na takvom zadatku upotrebljavaju se izrazi za razrijeđenje ($c_1V_1 = c_2V_2$), pa se može reći da je došlo do "polupanih lončića". Pozitivno je što je većina diplomanada, kad uoče propuste u određenim dijelovima kemije ili kemijskog inženjerstva, voljno raditi na tome i to dodatno nakon što "zvona odzvene", što je pozitivan pokazatelj. Na kraju, često se može čuti od studenata da imaju problema s nedostatkom zadataka koji uključuju pufer. U tu svrhu ovdje su dani zadatci. Kako bi se olakšalo učenje u tekstu su prikazani primjeri s rješenjima, ali kroz zadnje poglavlje (u nastavku, II. dijelu ovoga rada) nisu dana rješenja iz pedagoških/metodičkih razloga. Ističemo važnost poznavanja is-

pravne nomenklature i terminologije, pa se u tekstu može primijetiti da se kiseline navode kao dušična, sumporna, a ne sulfatna, nitratna kiselina.⁴⁸ S obzirom na to da se taj dio ne uči preko noći, potrebno je obratiti pozornost i na te sitne detalje. Zaključno, sve prethodno je relativno lako rješivo, ali potrebno je naglasiti pristup na obrađenim pojmovima i pratiti jesu li zadovoljeni upravo ti ishodi učenja.

ZAHVALA

Zahvaljujemo dr. sc. Martini Biošić, čiji su savjeti oko teksta i poticaji doveli do pisanja ovoga rada. Hvala Kristini Kučandi, mag. chem. na pročitanoj radu i akademiku Tomislavu Cvitašu na uputama oko fizikalnih veličina koje su učinile rad preglednijim.

Literatura References

1. R. Gentili R, R. Ambrosini, C. Montagnani, S. Caronni, S. Citerio, Effect of soil pH on the growth, reproductive investment and pollen allergenicity of *ambrosia artemisiifolia*, L. *Front. Plant. Sci.* **9** (2018) 1335, doi: <https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01335>.
2. K. Kulthanan, P. Nuchkull, S. Varothai, The pH of water from various sources: An overview for recommendation for patients with atopic dermatitis, *Asia Pac. Allergy* **3** (2013) 155–160, doi: <https://doi.org/10.5415/apallergy.2013.3.3.155>.
3. E. T. Urbansky, M. R. Schock, Understanding, deriving and computing buffer capacity, *J. Chem. Ed.* **77** (2002) 1640–1644, doi: <https://doi.org/10.1021/ed077p1640>.
4. M. Orgill, A. Sutherland, Undergraduate chemistry students' perceptions of and misconceptions about buffers and buffer problems, *Chem. Educ. Res. Pract.* **9** (2008) 131–143, doi: <https://doi.org/10.1039/B806229N>.
5. T. Portada, V. Stilinović, Što treba znati o hrvatskoj kemijskoj nomenklaturi?, *Kem. Ind.* **56** (2007) 209–215.
6. Nj. Radić, L. K. Modun, Uvod u analitičku kemiju, Školska knjiga, Zagreb, 2016., str. 130–133.
7. D. N. Hus, M. Herak, F. Novosel, Opća kemija 2, Školska knjiga, 2015., str. 187.
8. A. Petreski, F. Novosel, Repetitorij kemije za srednje škole s riješenim primjerima i zbirkom zadataka, Školska knjiga, Zagreb, 2010., str. 115.
9. M. Kaštelan-Macan, Enciklopedijski rječnik analitičkoga nazivlja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., str. 136.
10. F. M. Brückler, Matematika 1 i 2 za kemičare, Zagreb, 2019., str. 75.
11. F. M. Brückler, Logaritmi - matematika u kemiji ili kemija u matematici?, Pula, 2013, str. 14.
12. URL: <https://goldbook.iupac.org/terms/view/P04524> (26. 11. 2019.)
13. A. L. Rockwood, Meaning and measurability of single-ion activities, the thermodynamic foundations of pH, and the Gibbs free energy for the transfer of ions between dissimilar materials, *ChemPhysChem* **16** (2015) 1978–1991, doi: <https://doi.org/10.1002/cphc.201500044>.
14. J. Kielland, Individual activity coefficients of ions in aqueous solutions, *J. Am. Chem. Soc.* **59** (1937) 1675–1678, doi: <https://doi.org/10.1021/ja01288a032>.
15. K. L. Cheng, D. M. Zhu, On calibration of pH meters, *Sensors* **5** (2005) 209–219, doi: <https://doi.org/10.3390/s5040209>.
16. L. Q. Chen, Chemical potential and Gibbs free energy, *MRS Bull.* **44** (2019) 520–523, doi: <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.162>.
17. S. Rondinini, pH measurements in non-aqueous and aqueous-organic solvents - definition of standard procedures, *Anal. Bioanal. Chem.* **374** (2002) 813–816, doi: <https://doi.org/10.1007/s00216-002-1455-z>.
18. P. R. Mussini, T. Mussini, S. Rondinini, Reference value standards and primary standards for pH measurements in D₂O and aqueous organic solvent mixtures: new accessions and assessments (technical report), *Pure Appl. Chem.* **69** (2009) 1007–1014, doi: <https://doi.org/10.1351/pac199769051007>.
19. URL: https://iupac.org/who-we-are/committees/committee-details/?body_code=504 (15. 1. 2020.)
20. D. Himmel, S. K. Goll, I. Leito, I. Crossing, A unified pH scale for all phases, *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** (2010) 6885–6888, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201000252>.
21. A. Suu, L. Jalukse, J. Liigand, A. Kruve, D. Himmel, I. Crossing, M. Rosés, I. Leito, Unified pH values of liquid chromatography mobile phases, *Anal. Chem.* **87** (2015) 2623–2630, doi: <https://doi.org/10.1021/ac504692m>.
22. X. Subirats, M. Rosés, E. Bosch, On the effect of organic solvent composition on the pH of buffered HPLC mobile phases and the pK_a of analytes—a review, *Sep. Purif. Rev.* **36** (2007) 231–255, doi: <https://doi.org/10.1080/15422110701539129>.
23. T. Ozeki, Y. Tsubosaka, S. Nakayama, N. Ogawa, T. Kimoto, Study of errors in determination of hydrogen ion concentrations in rainwater samples using glass electrode method, *Anal. Sci.* **14** (1998) 749–756, doi: <https://doi.org/10.2116/analsci.14.749>.
24. D. J. Watters, J. J. Watters, Student understanding of pH: “I don't know what the log actually is, I only know where the button is on my calculator”, *Biochem. Mol. Biol. Educ.* **34** (2006) 278–284, doi: <https://doi.org/10.1002/bmb.2006.494034042628>.
25. S. Sørensen, Enzymstudien II: Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen, *Biochem. Zeit* **21** (1909) 131–200.
26. K. Kovač, Pisanje simbola mjernih jedinica i fizičkih veličina, Osvježimo znanje, *Kem. Ind.* **66** (2017) 419–420.
27. N. Po Henry, N. M. Senozan, The Henderson–Hasselbalch equation: its history and limitations, *J. Chem. Educ.* **78** (2001) 1499–1503, <https://doi.org/10.1021/ed078p1499>.
28. D. R. Lide, CRC Handbook of chemistry and physics, 84th edition, CRC Press 2003–2004, str. 1240–1281.
29. URL: <https://digital.sciencehistory.org/works/ff365573w> (28. 12. 2019.)
30. URL: https://www.globalspec.com/learnmore/sensors_transducers_detectors/analytical_sensors/ph_orp_electrodes (28. 12. 2019.)
31. T. Cvitaš, I. Planinić, N. Kallay, Rješavanje računskih zadataka u kemiji II. dio, Zagreb, 2008, str. 158–159.
32. K. L. Cheng, Counterion triple layer in solid/solution interface: stirring and temperature effects on pH measurements, *J. Coll. Interface. Sci.* **239** (2001) 385–390, doi: <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7580>.
33. S. Perveen, S. Mohiuddin, Practical pH measurement and theoretical approach: acid-base system, *J. Chem. Educ.* **6** (2018) 218–222, doi: <https://doi.org/10.12691/wjce-6-5-3>.
34. DIN 19263-5:2007, *pH-measurement – pH measuring chains*.

35. E. K. Springer, pH measurement guide, Hamilton Bonaduz AG, 2014, str. 8.
36. P. Atkins, J. de Paula, Atkins' physical chemistry, 9th edition, Oxford University Press, 2010, str. 939.
37. K. L. Cheng, Explanation of misleading Nernst slope by Boltzmann equation, Microchem. J. **59** (1998) 457–461, doi: <https://doi.org/10.1006/mchj.1998.1624>.
38. C. H. Page, Electromotive force, potential difference, and voltage, Am. J. Phys. **45** (1977) 978–980, doi: <https://doi.org/10.1119/1.10862>.
39. W. G. Pye, Co. Ltd, Potentiometric pH meter, J. Sci. Instrum. **39** (1962) 323–323, doi: <https://doi.org/10.1088/0950-7671/39/6/442>.
40. URL: <https://circuitglobe.com/difference-between-potentiometer-and-voltmeter.html> (17. 12. 2019.).
41. C. A. Burtis, D. E. Bruns, Tietz fundamentals of clinical chemistry and molecular diagnostics, 7th edition, Elsevier Health Sciences, 2014, str. 152.
42. C. Y. Chen, T. P. Sun, H. L. Hsieh, CMOS Sigma $\Sigma\Delta$ ph-to-Digital Converter, IEEE Sens. J. **10** (2010) 363–364, doi: <https://doi.org/10.1109/jsen.2009.2027408>.
43. R. P. Buck, S. Rondinini, A.K. Covington, F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camões, M. J. T. Milton, T. Mussini, R. Naumann, K. W. Pratt, P. Spitzer, G. S. Wilson, Measurement of pH definition, standards, and procedures, Pure Appl. Chem. **74** (2002) 2169–2220, doi: <https://doi.org/10.1351/pac200274112169>.
44. N.H. Al-Hardan, M.A. Abdul Hamid, N. M. Ahmed, A. Jalar, R. Shamsudin, N. K. Othman, L. Kar Keng, W. Chiu, H. N. Al-Rawi, High sensitivity pH sensor based on porous silicon (PSi) extended gate field-effect transistor, Sensors **16** (2016) 839–851, doi: <https://doi.org/10.3390/s16060839>.
45. URL: <https://www.labdepotinc.com/articles/pH-temperature-compensation.html> (29. 12. 2019.).
46. R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, Hammett acidity function for some super acid systems. I. systems H₂SO₄-SO₃, H₂SO₄-HSO₃F, H₂SO₄-HSO₃Cl, H₂SO₄-HB(HSO₄)₄, J. Am. Chem. Soc. **93** (1971) 5083–5087, doi: <https://doi.org/10.1021/ja00749a021>.
47. URL: <https://www.chromservis.eu/i/cleaning-reconditioning-ph-electrodes/g/physical-properties-measurement-hints-and-tips> (26. 10. 2019.).
48. N. Raos, T. Portada, V. Stilinović, Anionic names of acids – an experiment in chemical nomenclature, Bull. Hist. Chem. **38** (2013) 61–66.

SUMMARY

Buffers in Education. I. Measuring the pH and the Fundamentals of Buffer Theory

Dario Dabić* and Damjan Petrin

Buffers are of high importance for pH measurement and control, which is crucial in many everyday scientific and industrial activities. The aim of this article was to elucidate the physicochemical parameters of buffers. Explained are the process and background of pH electrode calibration, as are described the problems that may arise in pH measurement, and their solutions. The focus of this article is the application and assessment of this knowledge in education through examples and numerical problems. The practical examples facilitate the learning of basic concepts related to pH and buffers. We clarify the correct definition of pH value, the Henderson-Hasselbalch equation and its limitations, the use of visual indicators with buffers, the connection between Le Chatelier's principle and buffers, and what is important in pH measurement. A special mention is given to the influence of temperature in pH electrode calibration, pH measurement, and expressing the pH value. Finally, we suggest how to further improve the students' knowledge and skills through questions on problems related to pH value and buffers.

Keywords

Buffers, pH, glass electrode, pH meter, Henderson-Hasselbalch equation, chemical education

Faculty of Chemical Engineering and
Technology, University of Zagreb
Marulićev trg 19
10 000 Zagreb, Croatia

Professional paper
Received October 29, 2019
Accepted January 21, 2020