

ELEKTROANALYTICKÉ METODY

- metody založené na měření elektrických vlastností vzorku
 - dielektrimetrie
 - konduktometrie
- metody založené na sledování elektrochemického děje
 - proud je nulový
 - potenciometrie
 - proud není nulový
 - polarografie a voltamperometrie (voltametrie)
 - amperometrie a amperometrické titrace
 - biamperometrické titrace
 - potenciometrické titrace za konstantního proudu
 - bipotenciometrické titrace
 - coulometrie
 - elektrogravimetrie
 - další metody

Základní veličiny

Potenciál E

Napětí U

Proud (I střední hodnota, i okamžitá hodnota)

Odpor R

Vodivost G

KONDUKTOMETRIE

metoda založená na měření vodivosti roztoků elektrolytů

$$\text{Vodivost } G = 1/R \quad [S] \equiv [\Omega^{-1}]$$

Měrná vodivost

$$\gamma = (l/A) \cdot G = k \cdot G \quad [S \text{ m}^{-1}], [S \text{ cm}^{-1}]$$

k je konstanta vodivostního čidla

Molární vodivost

Měrná vodivost roztoku elektrolytu je dána vztahem

$$\gamma = \Lambda \cdot c \cdot 10^{-3} \quad [S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}]$$

Λ je molární (ekvivalentová) vodivost látky (elektrolytu)
c molární koncentrace látky (elektrolytu) [mol/l]

Λ závisí na koncentraci látky, největší hodnotu má pro $c \rightarrow 0$
(molární vodivost při nekonečném zředění Λ_0)

Pro roztok obsahující ionty B^+ a A^- vzniklé elektrolytickou disociací sloučeniny BA platí

$$\Lambda_0 = \lambda_0(B^+) + \lambda_0(A^-)$$

$\lambda_0(B^+)$ a $\lambda_0(A^-)$ jsou iontové vodivosti kationtu a aniontu při nekonečném zředění

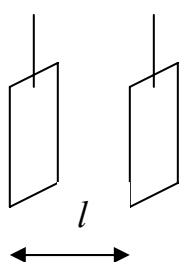
Ve zředěných roztocích silných (tj. úplně disociovaných) elektrolytů je měrná vodivost (i vodivost změřená za daných podmínek) přímo úměrná koncentraci elektrolytu.

Iontové vodivosti při nekonečném zředění ve vodných roztocích při 25°C

Kation	λ_0 [S cm ² mol ⁻¹]	Anion	λ_0 [S cm ² mol ⁻¹]
H ₃ O ⁺	349,82	OH ⁻	198,0
K ⁺	73,52	F ⁻	55,4
NH ₄ ⁺	73,4	Cl ⁻	76,34
Na ⁺	50,11	Br ⁻	78,14
Ag ⁺	61,92	I ⁻	76,8
1/2 Pb ²⁺	73	NO ₃ ⁻	71,44
1/2 Ca ²⁺	59,5	ClO ₄ ⁻	68,0
1/2 Sr ²⁺	59,46	CH ₃ COO ⁻	40,9
1/2 Ba ²⁺	63,64	HCO ₃ ⁻	44,5
1/2 Mg ²⁺	53,06	1/2 CO ₃ ²⁻	69,3
1/2 UO ₂ ²⁺	51	1/2 SO ₄ ²⁻	79,8

Měření vodivosti

Vodivostní čidlo (vodivostní nádobka): 2 Pt elektrody o ploše A ve vzdálenosti l



Analytické využití konduktometrie

Přímá konduktometrie

- měření koncentrace roztoků
- kontrola jakosti čisté vody pro laboratorní a technologické účely

Konduktometrické titrace

měří se vodivost titrovaného roztoku v závislosti na objemu přidaného odměrného roztoku (graf = titrační křivka)

bod ekvivalence se projeví zlomem na titrační křivce

- neutralizační titrace
 - titrace silné kyseliny silnou zásadou a naopak
 - titrace slabé kyseliny silnou zásadou
 - titrace směsi silné a slabé kyseliny silnou zásadou
- srážecí titrace
- komplexometrické titrace

POTENCIOMETRIE

je metoda založená na měření rovnovážného napětí článku, který je tvořen elektrolytem a dvojicí elektrod. Slouží ke stanovení iontů.

Elektrolyt: roztok analyzovaného vzorku

Elektrody

- 1) indikační (měrná): potenciál indikační elektrody je závislý na složení elektrolytu, do kterého je elektroda ponořena (*Nernstova rovnice*)
- 2) referentní (srovnávací): má konstantní potenciál; vzhledem k tomuto potenciálu se měří potenciál indikační elektrody jako napětí

Druhy elektrod používaných v potenciometrii

Elektrody prvního druhu

kovová elektroda (kov M) ponořená do roztoku vlastních iontů (M^{z+})

potenciál elektrody je řízen aktivitou iontů M^{z+}

$$E = E^0_{M^{z+}/M} + (RT/zF) \cdot \ln a(M^{z+})/a(M)$$

Příklad: stříbrná elektroda

$$E = E^0_{Ag^+/Ag} + (RT/F) \cdot \ln a(Ag^+)$$

pro 25°C:

$$E = 0,80 + 0,059 \cdot \log a(Ag^+) \approx 0,80 + 0,059 \cdot \log c(Ag^+)$$

Jiný příklad: standardní vodíková elektroda (SHE)

$$E_{\text{SHE}} = 0$$

Elektrody druhého druhu

se používají jako referenční elektrody, jejich potenciál je konstantní

složení elektrody druhého druhu: kov M pokrytý vrstvou málo rozpustné soli vlastních iontů M^{z+} s aniontem X^- a ponořený do roztoku soli BX

- argentschloridová elektroda: Ag/AgCl/KCl
nasycená argentschloridová el.: Ag/AgCl/ sat KCl: $E = 0,197 \text{ V}$
- kalomelová elektroda: Hg/Hg₂Cl₂/KCl
nasycená kalomelová elektroda (SKE): $E = 0,241 \text{ V}$

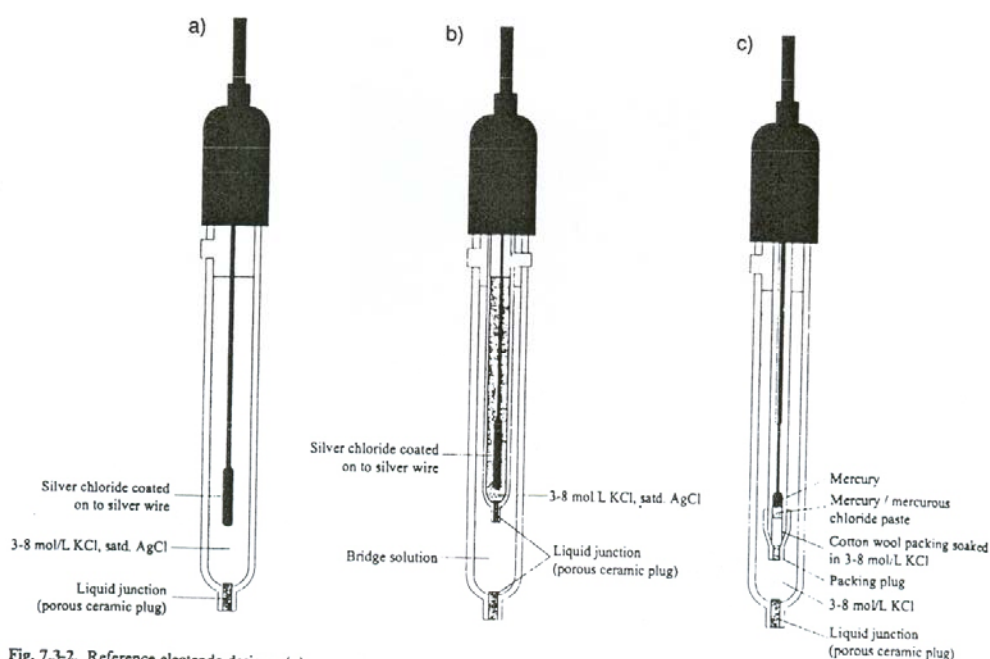


Fig. 7.3-2. Reference electrode designs. (a) Silver/silver chloride electrode. (b) Double junction silver/silver chloride electrode. (c) Calomel electrode

Oxidačně redukční elektrody

Pt elektroda ponořená do roztoku obsahujícího redoxní pár, např. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + (RT/F) \cdot \ln a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+})$$

$$E = E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \cdot \log a(\text{Fe}^{3+})/a(\text{Fe}^{2+}) \approx$$

$$\approx 0,77 + 0,059 \cdot \log c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$$

tyto elektrody se používají při indikaci bodu ekvivalence titrací založených na oxidačně-redukčních reakcích

Iontově selektivní elektrody

potenciál ISE je řízen aktivitou iontu, pro jehož stanovení je elektroda určena, mění se přibližně o 59/z milivoltů při změně koncentrace iontu o jeden řád (*Nernstova rovnice*)

typy ISE podle konstrukce

- skleněné ISE
- ISE s tuhou membránou
- ISE s kapalinovou iontoměničovou vrstvou

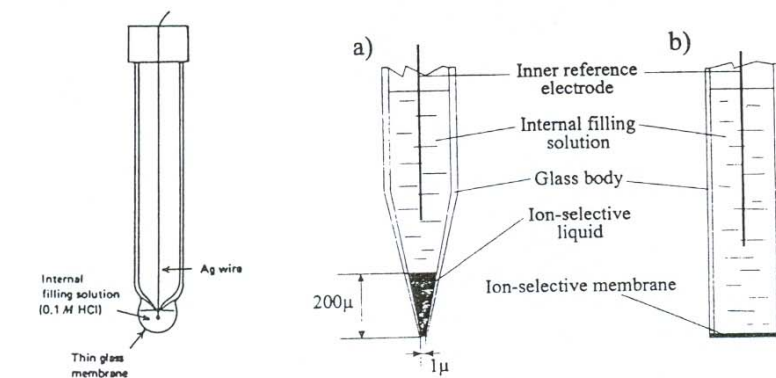


Fig. 7.3-5. Ion-selective electrodes. (a) Micro-electrode design. (b) Membrane type of macro-electrode arrangement

Analytické využití potenciometrie

Přímá potenciometrie

- měření pH (skleněná elektroda)
- měření koncentrace iontů iontově selektivními elektrodami

Potenciometrické titrace

měří se potenciál indikační elektrody (resp. napětí) ponořené do titrovaného roztoku nebo se měří pH titrovaného roztoku v závislosti na objemu přidaného odměrného roztoku (grafický záznam = *titrační křivka*)

Experimentální uspořádání

Titrační metody

- neutralizační titrace (ind. el. skleněná)
- argentometrické titrace (ind. el. stříbrná)
- oxidačně – redukční titrace (ind. el. platinová)

POLAROGRAFIE A VOLTAMETRIE

Voltametrie (voltamperometrie) je elektrochemická metoda založená na měření křivek závislosti proudu na potenciálu pracovní elektrody při elektrolýze analyzovaného roztoku. Při měření se potenciál pracovní elektrody mění s časem podle určité funkce (při stejnosměrné voltametii nebo polarografii jde o lineární změnu potenciálu s časem). Polarografie je voltametrická metoda, při které jako pracovní elektroda používá rtuťová elektroda s obnovovaným povrchem.

Pracovní elektrody

rtuťová kapková elektroda RKE, DME	polarografie
statická RKE, SMDE	polarografie
visící RKE, HMDE	voltametrie
tuhé elektrody (Au, Pt, skelný uhlík)	voltametrie
tuhé elektrody se rtuťovým filmem	voltametrie

Polarograf

- pracovní elektroda
- referentní elektroda (např. SKE nebo Ag/AgCl/KCl)
- (pomocná Pt elektroda)
- nádobka na roztok vzorku
- zařízení pro generování napěťové funkce a měření proudu

Podmínky pro použití polarografie (voltametrie)

- analyt musí být elektroaktivní látka (tj. musí být schopen elektrochemické přeměny – oxidace nebo redukce na pracovní elektrodě v příslušném intervalu potenciálů)
- analyt musí být rozpuštěn v roztoku tzv. *základního elektrolytu*. Základní elektrolyt může být 0,01-1M roztok
 - kyseliny (HCl, HNO₃, CH₃COOH...)
 - hydroxidu (NaOH, KOH)
 - soli (KCl, CaCl₂, KNO₃, NaClO₄, K₂SO₄, KCN, KSCN...)
 - tlumivý roztok (octanový, amoniakální, vinanový...)
- z roztoku je nutné před měřením odstranit kyslík

Parametry polarografického (voltametrického) měření

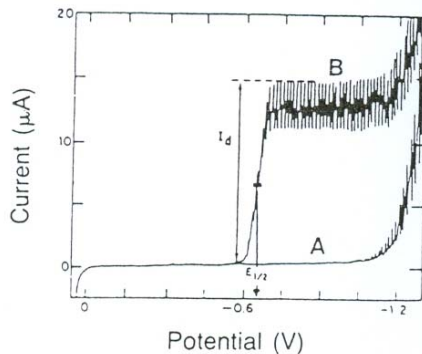
1) chemické

- pracovní elektroda
- druh základního elektrolytu

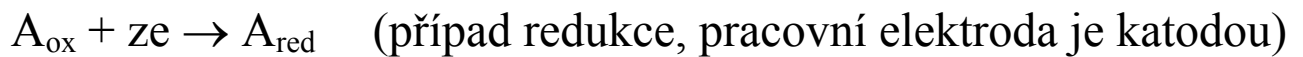
2) přístrojové

- potenciálový interval (počáteční a koncový potenciál) – závisí na druhu elektrody a elektrolytu: pro Hg elektrodu je použitelný rozsah +0,2 až -1,0V (proti SKE) v kyselých elektrolytech a +0,2 až -1,8V (proti SKE) v neutrálních nebo alkalických elektrolytech (počáteční potenciál se určí jako cca o 200 mV „menší“, než *půlvalnový potenciál* první látky a konečný potenciál jako o cca 200 mV „větší“, než *půlvalnový potenciál* poslední látky).
- směr nárůstu potenciálu:
(-) při stanovení analytu na základě redukce na elektrodě
(+) při stanovení analytu na základě oxidace na elektrodě
- rychlost nárůstu potenciálu: 2-20 mV/s
- způsob měření (DC, DPP)

Podstata polarografie (resp. voltametrie)



Přeměna elektroaktivní látky na elektrodě



Elektrolytický proud

$$i = z \cdot F \cdot (dn_A/dt) \quad (\text{Faraday})$$

Transport elektroaktivní látky k elektrodě

- *migrace* – potlačena základním elektrolytem
- *konvekce* – v nemíchaném roztoku je zanedbatelná
- *diffuse* – v polarografii a voltametii limitní děj zajišťující transport látky a převod elektrického náboje (*difusní proud*)

Difusní proud

- okamžitá hodnota
- střední hodnota

Ilkovičova rovnice pro střední limitní difusní proud na RKE:

$$I_{dl} = 0,629 \cdot z \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot c \quad [\text{mA}]$$

m je průtok rtuti kapilárou [g s^{-1}]

D je difusní koeficient látky [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$]

t je doba kapky [s]

c je molární koncentrace látky [mol l^{-1}]

Zjednodušení Ilkovičovy rovnice

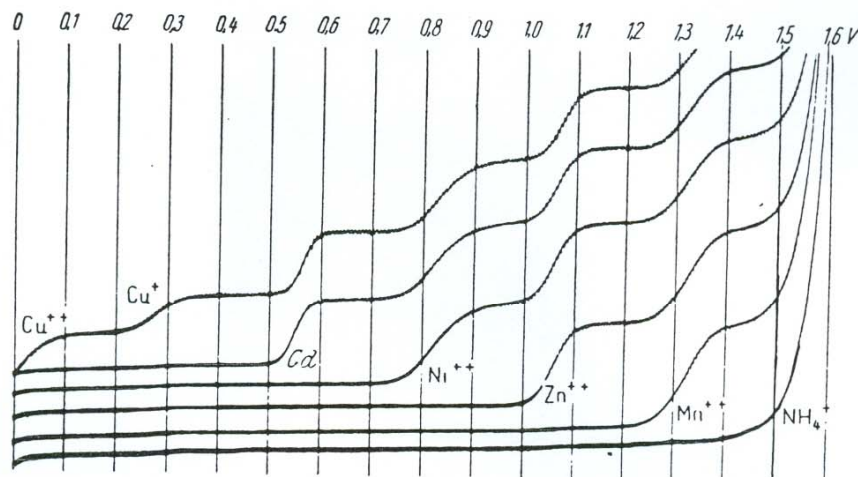
$$I_{dl} = \kappa \cdot c$$

$$h = k \cdot c$$

Limitní difusní proud (výška polarografické vlny) je přímo úměrný (úměrná) koncentraci elektroaktivní látky.

Půlvlnový potenciál

- symbol $E_{1/2}$
- potenciál odečtený na křivce v polovině výšky vlny
- je kvalitativní charakteristikou elektroaktivní látky (různé látky mají vlny v různých pozicích)
- při polarografickém měření v různých elektrolytech se hodnota $E_{1/2}$ pro konkrétní látku může lišit



Polarografické spektrum

0,5M NH_3 , 0,5M NH_4Cl se siřičitanem, 0,005% želatiny, přidáno (zprava do leva): 0; 0,0002M Mn^{2+} ; 0,0002M Zn^{2+} ; 0,0002M Ni^{2+} ; 0,0002M Cd^{2+} a 0,0002M Cu^{2+} . Křivky od 0,0 V, Hg-dno, 100 mV/absc., siřičitan

Kvantitativní vyhodnocení polarografické analýzy

Koncentrace analytu se v polarografii určuje z výšky polarografické vlny analytu. Pro výšku vlny (nebo polarografického píku) platí $h = k c$.

1) **metoda kalibrační křivky:** kalibrační graf je přímka procházející počátkem souřadnic, směrnice přímky může být ovlivněna přítomností matričních složek ve vzorku \Rightarrow možnost vzniku soustavné chyby

2) **metoda standardního přídávku:** existuje ve dvou variantách

Standardní přídavek se dvěma roztoky

V_0 ml vzorku o hmotnostní koncentraci analytu c_w se odpipetuje do odměrné baňky o objemu V_1 [ml], přidá se základní elektrolyt, případně činidla nutná pro derivatizaci analytu a odstranění kyslíku a roztok se doplní rozpouštědlem po značku. Do druhé odměrné baňky o objemu V_1 [ml] se odpipetuje stejně velký alikvotní podíl vzorku V_0 a navíc V_S ml standardního roztoku analytu o hmotnostní koncentraci c_{wS} [$\mu\text{g ml}^{-1}$] a dále elektrolyt a ostatní činidla a baňka se rovněž doplní rozpouštědlem po značku. Oba připravené roztoky se polarografují zvlášť. Měřením prvního roztoku je získána vlna o výšce h_1 [mm], měřením druhého vlna o výšce h_2 [mm]. Hmotnostní koncentrace analytu v roztoku vzorku je dána vztahem

$$c_w = (1/V_0) h_1 c_{wS} V_S / (h_2 - h_1) = (1/V_0) h_1 m / (h_2 - h_1) \quad [\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}]$$

m je hmotnost přidaného standardu [μg].

Standardní přídavek s jedním roztokem

Do polarografické nádoby se odpipetuje V_0 ml roztoku vzorku, objem se případně upraví přídavkem elektrolytu nebo činidel na hodnotu V_1 [ml]. Po odstranění rozpuštěného kyslíku se roztok polarografuje (výška vlny h_1). Následuje přídavek V_S ml standardního roztoku analytu o hmotnostní koncentraci c_{wS} [$\mu\text{g ml}^{-1}$]. Po promíchání směsi se měření opakuje (výška h_2). Hmotnostní koncentrace analytu v roztoku vzorku se vypočítá ze vztahu

$$c_w = (V_1/V_0) h_1 c_{wS} V_S / (h_2 V_2 - h_1 V_1) = (V_1/V_0) h_1 m / (h_2 V_2 - h_1 V_1) \quad [\mu\text{g ml}^{-1}]$$

$$V_2 = V_1 + V_S$$

m je hmotnost přidaného standardu [μg].

Moderní polarografické a voltametrické metody

- umožňují stanovení nižších koncentrací elektroaktivních látek (10^{-8} - 10^{-12} mol/l)
- využívají periodického diskrétního vzorkování proudu a/nebo nahromadění analytu na pracovní elektrodě elektrolýzou za konstantního potenciálu před vlastním měřením
- hlavní metody
 - *diferenční pulsní polarografie (voltametrie)*
 - *rozpouštěcí voltametrie*
- polarografické (voltametrické) křivky mají tvar píků: výška píku je úměrná koncentraci

Analytické využití polarografie a voltametrie

- stanovení prvků Zn, Cu, Cd, Pb, Sn, Ni...
- stanovení organických látek
 - aldehydy přímo nebo po oximaci
 - dikarboxylové sloučeniny po kondenzaci s *o*-fenylendiaminem
 - chinony (tokoferylchinony, vitamin K...)
 - askorbová a dehydroaskorbová kyselina
 - nitrosloučeniny
 - sírné sloučeniny
 - některé pesticidy

AMPEROMETRIE

Podstata metody

- měření difusního elektrolytického proudu procházejícího článkem při konstantním potenciálu pracovní elektrody
- difusní proud je přímo úměrný koncentraci elektroaktivní látky

Uspořádání

- pracovní elektroda
 - RKE
 - uhlíková elektroda
 - Pt elektroda
 - membránové elektrody
- referentní elektroda (obvykle Ag/AgCl/KCl)
- (pomocná elektroda)
- roztok vzorku

Analytické aplikace amperometrie

- přímá amperometrie:
 - měření koncentrace rozpuštěných plynů (kyslík)
 - měření koncentrace látek, které reagují s kyslíkem nebo chemickou reakcí generují kyslík
- amperometrické titrace

AMPEROMETRICKÉ A BIAMPEROMETRICKÉ TITRACE

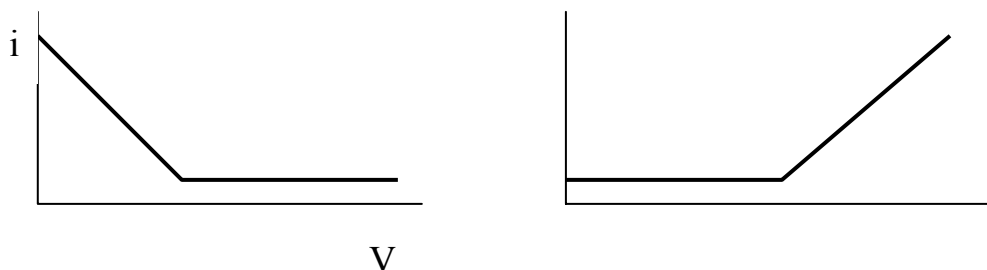
patří k voltamerometrickým titracím (titracím s polarizovatelnými elektrodami)

Indikace ekvivalenčního bodu je založena na měření změny intenzity proudu v závislosti na objemu přidaného odměrného roztoku při konstantní hodnotě

- potenciálu pracovní elektrody vzhledem k referenční elektrodě (amperometrické titrace)
- napětí mezi dvojicí pracovních (indikačních) elektrod (biamperometrické titrace)

Amperometrické titrace

Titrační křivky



Aplikace

- chelatometrické titrace
- srážecí titrace
- jodometrie...

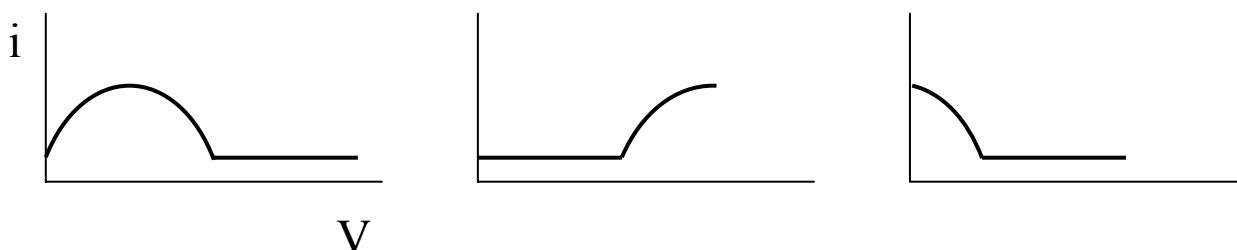
Výhody: titrace zředěných roztoků (do 10^{-4} mol/l)
velmi malé chyby

Nevýhody: rušivé vlivy jiných elektroaktivních látek

Biamperometrické titrace

na dvojici indikačních Pt elektrod se vkládá konstantní napětí (desítky mV) a měří se intenzita proudu

Titrační křivky



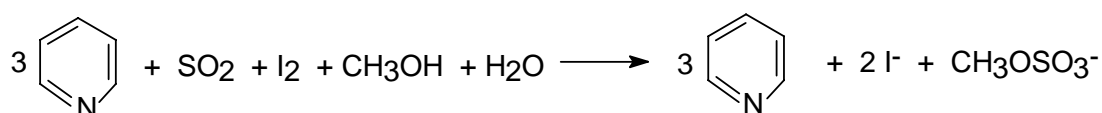
Aplikace

- jodometrie
- stanovení vody podle K. FISCHERA
- srážecí titrace
- komplexometrie

Hlavní výhoda: lze titrovat velmi zředěné roztoky (až 10^{-5} mol/l)

Titrační stanovení vody podle K. FISHERA

- extrakce vody ze vzorku bezvodým methanolem
- titrace vody FISCHEROVÝM činidlem ($\text{SO}_2 + \text{I}_2 + \text{pyridin} + \text{CH}_3\text{OH}$):



biamperometrická indikace je založena na detekci jodu v titrovaném roztoku