

Elektrogravimetrie Coulometrická analýza

Faradayovy zákony

- Množství látek, které zreagovaly na elektrodách, je přímo úměrné prošlému náboji
- Množství látek, které se přeměnily stejným nábojem, jsou v poměru jejich elektrochemických ekvivalentů

$$\eta = \frac{Q_{reakce}}{Q_{prošlý\ článkem}}$$

1 mol chem. ekvivalentů = F Coulombů

Elchem. ekvivalent = $M / n F$

proudový výtěžek – současný průběh více elchemických reakcí

Definice

- První $n = f(Q)$

$$\frac{m}{M} = \frac{I \times t}{|z| F}$$

- Druhý $Q_1 = Q_2$

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\frac{m_1}{M_1}}{\frac{m_2}{M_2}} = \frac{\frac{Q_1}{|z_1| F}}{\frac{Q_2}{|z_2| F}} = \frac{|z_2|}{|z_1|}$$

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{|z_2| \times M_1}{|z_1| \times M_2}$$

$$F = N_A e$$

Elektrodový proces

- **Transport elektroaktivní složky** k povrchu elektrody (*difúze, migrace nebo konvekce*)
- **Elektrodová reakce** s polarizovanou elektrodou (*depolarizace elektrody*)
- **Transport produktů** elektrodové reakce od elektrody, pokud se produkt nestane její součástí a nemění její charakter (*vytlačení kovu, tvorba amalgámy kovu nebo sraženiny*)

Základní pojmy

- **Elektroda** – kovová, Hg, Pt, C, druhého druhu
- **Katoda** – katodický proud
- **Anoda** – anodický proud
- **Polarizovatelná elektroda** – malý povrch (Pt, Hg, skelný uhlík) s vloženým stejn. napětím – nedochází k elektrochem. reakci
- **Nepolarizovatelná elektroda**
- **Polarizace** – v důsledku malé rychlosti elektrodového děje

koncentrační vs. aktivační

Základní pojmy

- ***Polarizační napětí*** – napětí nutné k překonání, aby došlo k elektrochem. reakci – indikace vznik proudu – záznam $i = f(E)$ – ***polarizační křivka***
- ***Rozkladné napětí*** – minimální vnější napětí, aby došlo k rozkladu elektrolytu

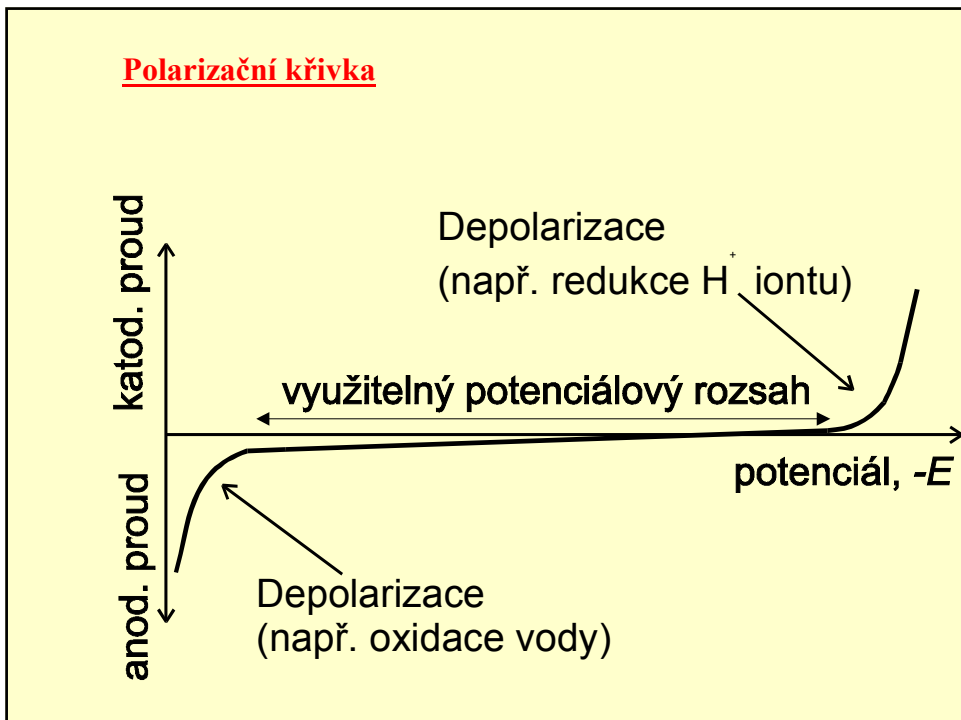
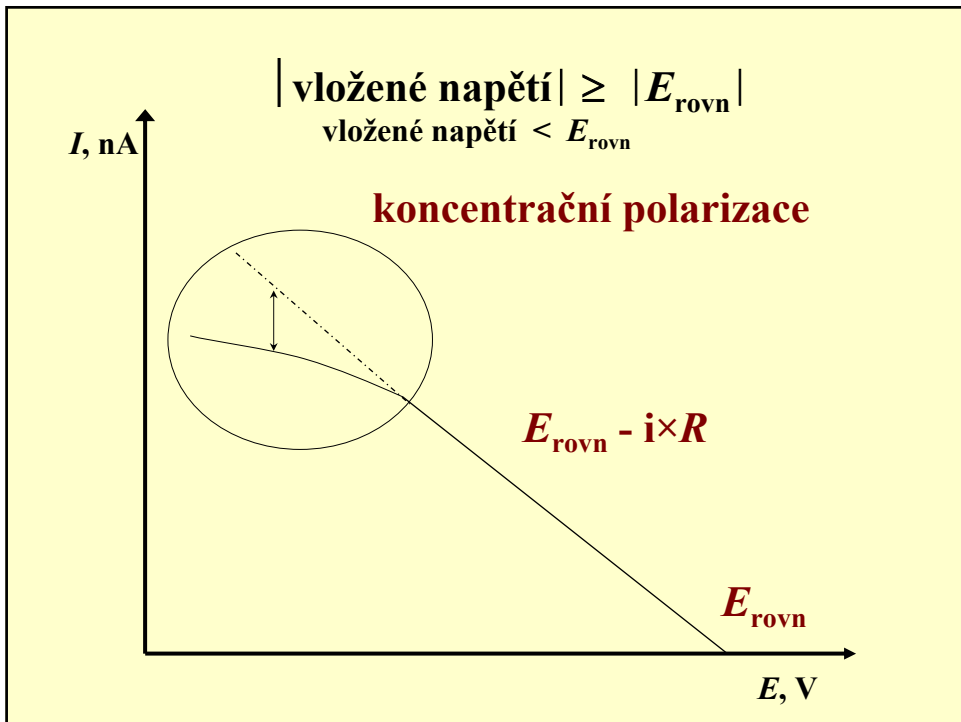
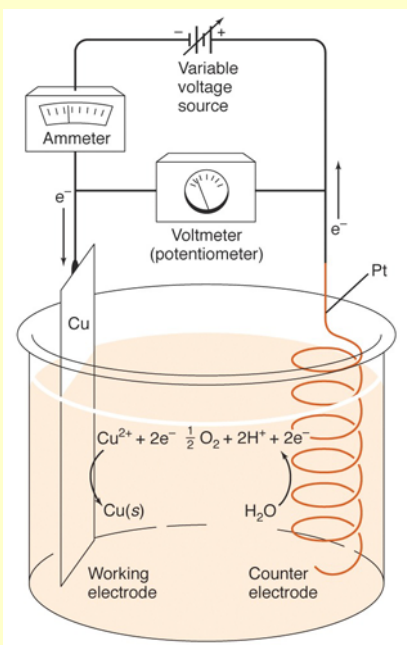


Table 14-1 Ordered redox potentials

	Oxidizing agent	Reducing agent	E° (V)
↑ Oxidizing power increases	$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$		2.890
	$O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$		2.075
	⋮		
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$		1.507
	⋮		
	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$		0.799
	⋮		
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$		0.339
	⋮		
	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$		0.000
↓ Reducing power increases	⋮		
	$Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$		-0.402
	⋮		
	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$		-2.936
	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$		-3.040



Koncentrační polarizace

(koncentrace látky není stejná ve všech částech roztoku)- difuze

$$\Delta G = -nFE$$

$$E = E_{\text{katody}} - E_{\text{anody}} - i \times R \text{ přepětí}$$

Koncentrační polarizace

Ohmický příspěvek – snížení
přidavkem depolarizátoru

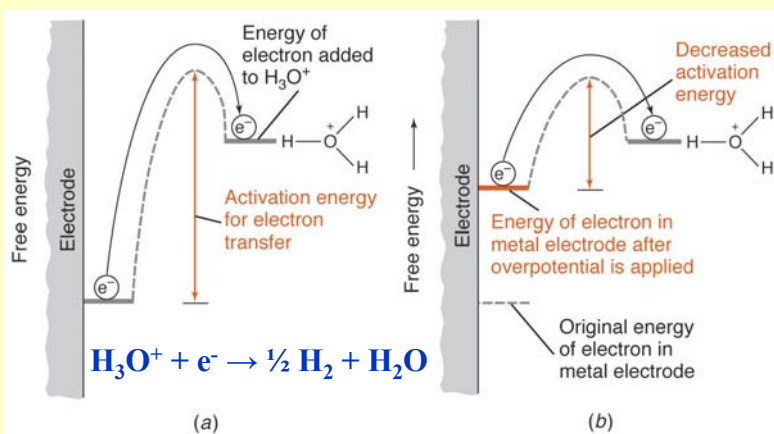
Koncentrační polarizace

- snižuje napětí galvanického článku
- zvyšuje hodnotu polarizačního resp. rozkladného napětí

Eliminace

- zvýšení teploty roztoku
- zvýšení intenzity míchání
- zvýšení plochy elektrod
- změna iontové síly roztoku –
(*elstatické interakce eloda – reagující ion*)

Aktivační depolarizace



Rychlejší reakce – aplikace vyššího rozkladného napětí

Table 17-1 Overpotential (V) for gas evolution at various current densities at 25°C

Electrode	10 A/m ²		100 A/m ²		1 000 A/m ²		10 000 A/m ²	
	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂	O ₂
Platinized Pt	0.015 4	0.398	0.030 0	0.521	0.040 5	0.638	0.048 3	0.766
Smooth Pt	0.024	0.721	0.068	0.85	0.288	1.28	0.676	1.49
Cu	0.479	0.422	0.584	0.580	0.801	0.660	1.254	0.793
Ag	0.475 1	0.580	0.761 8	0.729	0.874 9	0.984	1.089 0	1.131
Au	0.241	0.673	0.390	0.963	0.588	1.244	0.798	1.63
Graphite	0.599 5		0.778 8		0.977 4		1.220 0	
Pb	0.52		1.090		1.179		1.262	
Zn	0.716		0.746		1.064		1.229	
Hg	0.9		1.0		1.1		1.1	

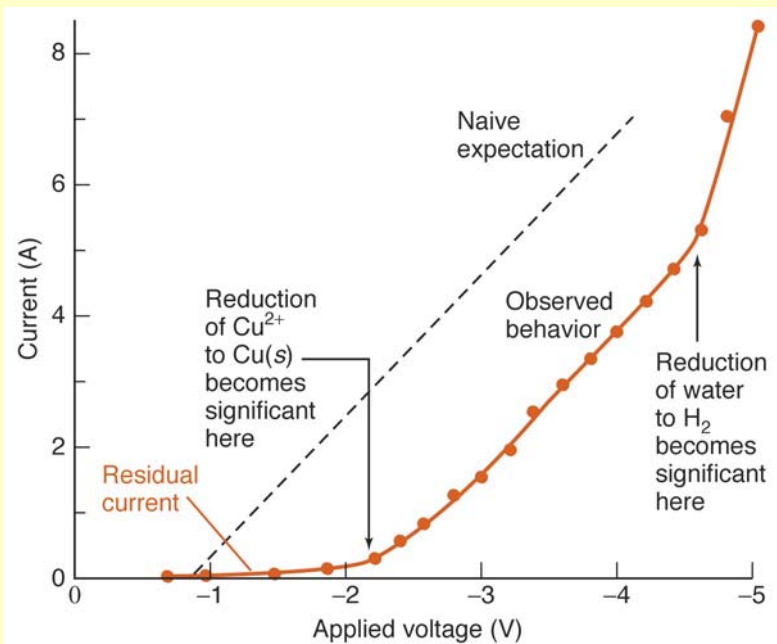
SOURCE: *International Critical Tables* 1929, 6, 339. This reference also gives overpotentials for Cl₂, Br₂, and I₂.

Tafelovy rovnice *přepětí = a + b * log(i)*

Přepětí = f (materiál, proudová hustota)

Elektrogravimetrie

- aplikace Faradayových zákonů
- **absolutní metoda** – kombinace elektrolýzy a gravimetrie
- **analyt – elektroaktivní složka**, která podléhá elektrochemické reakci
- charakter elchem. reakce – závisí na polaritě elektrod (pomocné elektrody – anodická oxidace, katodická redukce), složení roztoku



**There is a micro working electrode, a reference electrode, and an auxiliary electrode.
 Current flows between the working and auxiliary electrodes.
 The voltage between the working and reference electrodes is recorded.**

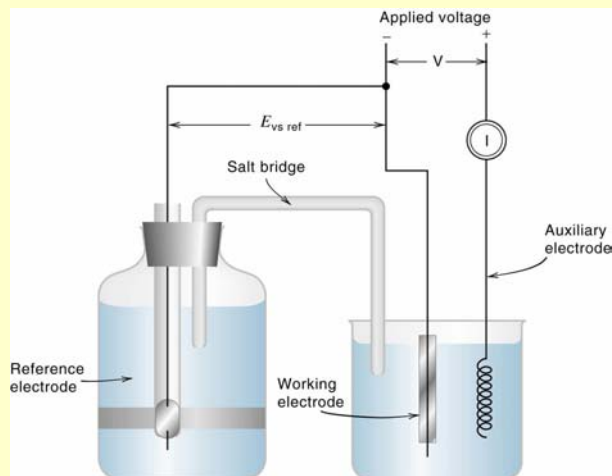
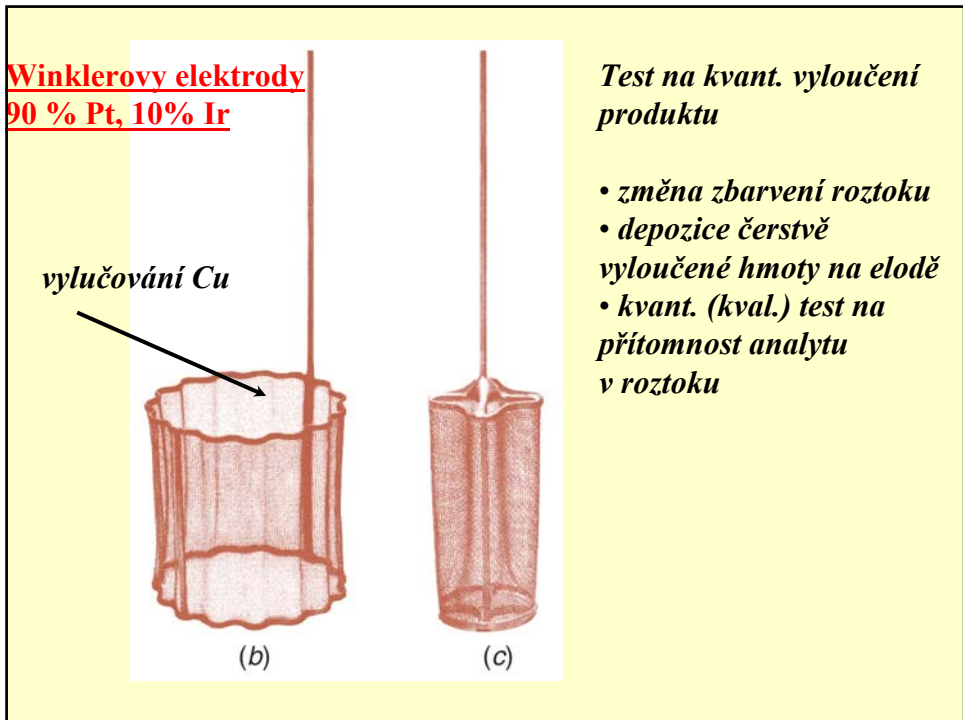
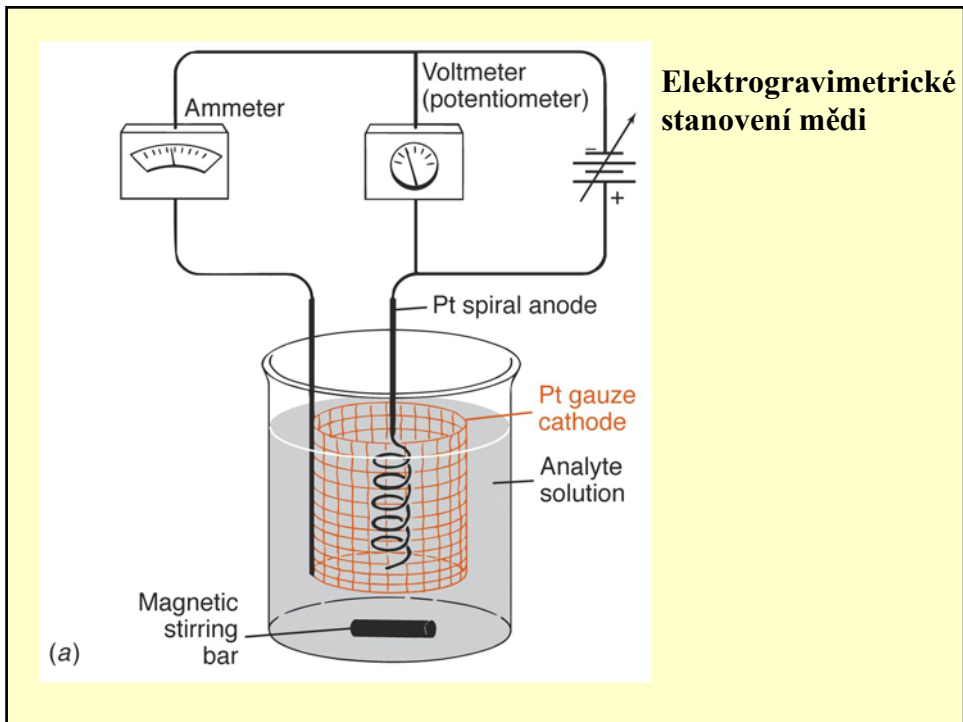
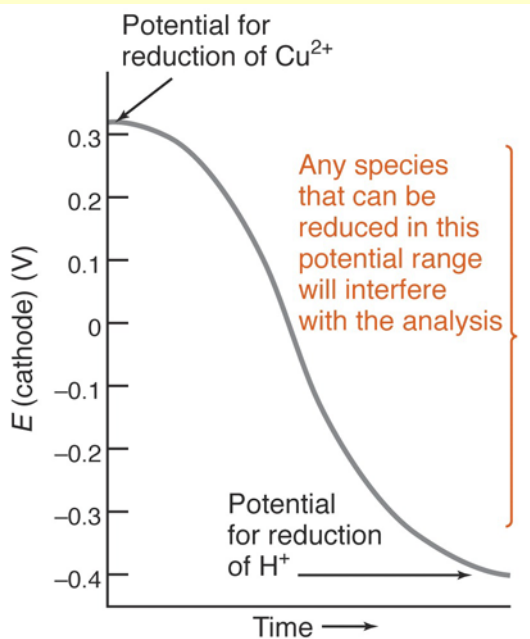


Fig. 15.1. Setup for voltammetric measurements.





Elektrogravimetrie

za $E = \text{const}$

-není selektivní, protože
možnost vylučování i
jiných kovů (Co, Ni, Sn)
nebo redukce rozpouštědla
resp. nečistot

KONTROLA E_{katody} !!!

Katodická depolarizace

- analyt

Anodické depolarizátory

- hydrazin, hydrolylamin

zabraňují redukci

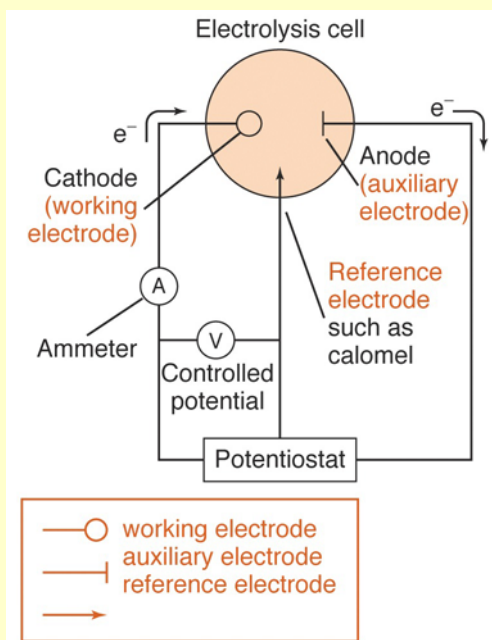
dusičnanů a dusitanů na NH_3

Elektrogravimetrie

za $i = \text{const}$

není selektivní – snižování

ΔE



Potenciostatické

3-elektrodové

zapojení

Pracovní elektroda

probíhá elchem. reakce

Pomocná elektroda

pro průchod proudu

Ref. elektroda

měření U vzhledem
k prac. elektrodě

Elektrogravimetrické stanovení

- **kovů na katodě:**

- iontů ušlechtilých kovů (Ag^+ , Cu^{2+} , Hg_2^{2+} , Pd^{2+} , aj.) z kyselých roztoků
- iontů méně ušlechtilých kovů (Cd^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} , aj.) z méně kyselých roztoků
- iontů přechodných kovů (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , aj.) z amoniakálních roztoků
- iontů přechodných kovů (Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , aj.) z roztoků komplexotvorných činidel (kyanidy - Ag^+ , Au^{3+} , oxaláty - Fe)

- **oxidů na anodě:**

- $\text{Pb}(\text{PbO}_2)$, $\text{Mn}(\text{MnO}_2)$, $\text{Tl}(\text{Tl}_2\text{O}_3)$ z kyselého prostředí

- **organických sloučenin**

Vlastnosti povlaku:

- hladký, hustý, pevně ulpělý na elektrodě
- vliv vylučování plynu
- vliv proudové hustoty (optimum $5-10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)
- vliv povrchově aktivních látek
- vliv komplexujících činidel – posun E_{rovn}
- možnost vedlejších reakcí na anodě – vylučování kyslíku (voda), chloru (chloridy) – rozpouštění elektrod v prostředí $\text{HCl}\text{-NH}_3$

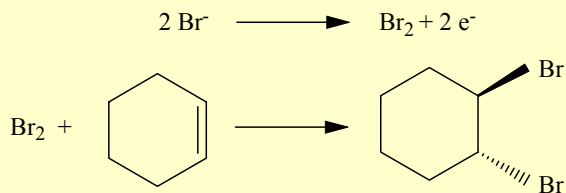
Analyt	Reakce na pracovní elektrodě
--------	------------------------------

Elektrogravimetrie

Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ příklad stanovení kovů po jejich vyredukování na Pt elektrodě
Pb^{2+}	$\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^-$ $\text{Pb}^{4+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}^+$ příklad stanovení kovů vylučujících se po oxidaci na Pt elektrodě ve formě povlaku nerozpustné sloučeniny
Br^-	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$ $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}$ příklad stanovení analytu, který se vylučuje na Ag anodě ve formě nerozpustné sloučeniny tvořící se reakcí s ionty vznikajícími jejím anodickým rozpouštěním

Coulometrická analýza

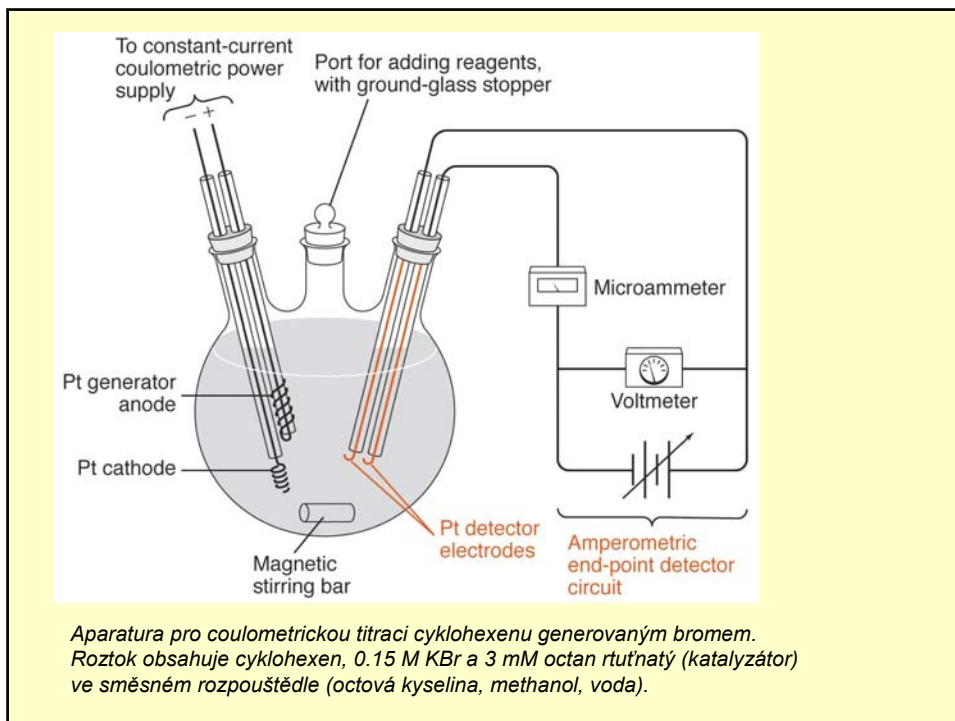
Měření počtu elektronů, které se zúčastňují chemické reakce (acidobazické, redoxní)



Detektorová anoda $2 \text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2 \text{e}^-$

Detektorová katoda $\text{Br}_2 + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Br}^-$

Jiný způsob $\text{BrO}_3^- + 5 \text{Br}^- + 6 \text{e}^- \rightarrow 3 \text{Br}_2$



Coulometrická analýza

- za konstatního proudu

$$Q = \int_0^{\infty} i_0 \times t = i_0 \times t$$

- za konstatního potenciálu

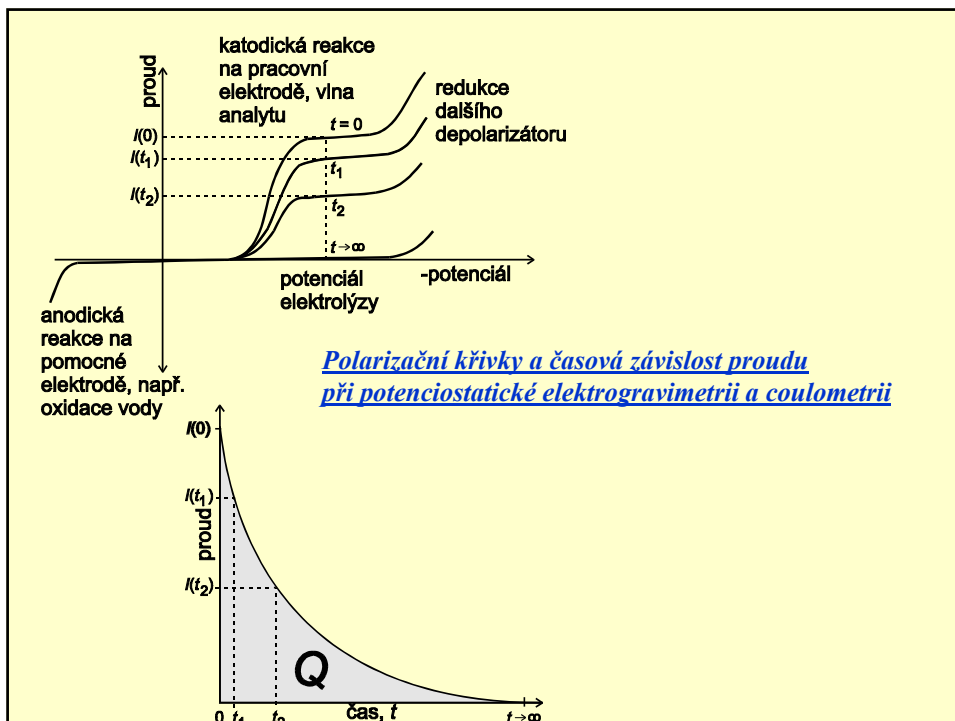
$$Q = \int_0^{\infty} i_0 \times 10^{-kt} = \frac{i_0}{\ln(10) \times k}$$

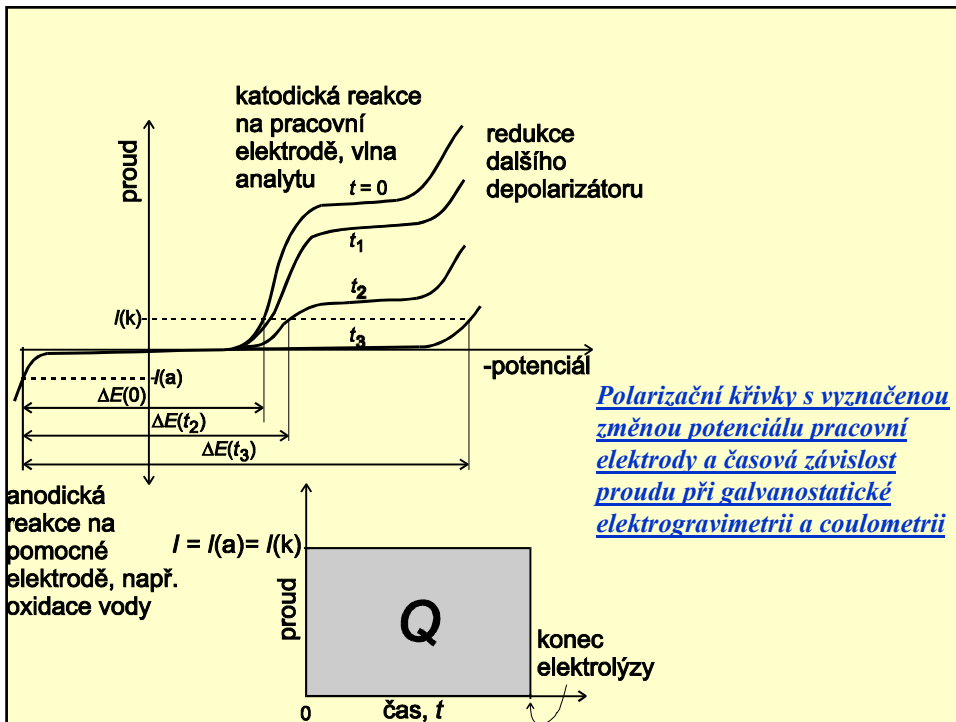
Generace H⁺ resp. OH⁻

Generace redoxního činidla

Separace anodové a katodové reakce – v případě, kdy produkty reakce ruší vlastní reakci

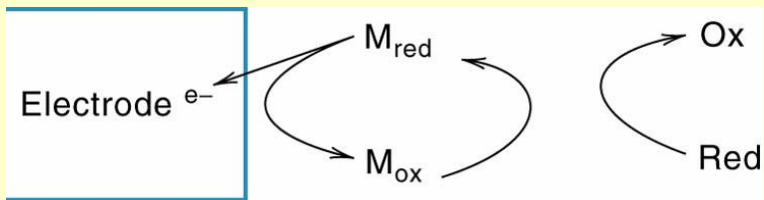
Coulometrická titrace – V → t, detekce *amperometrická*





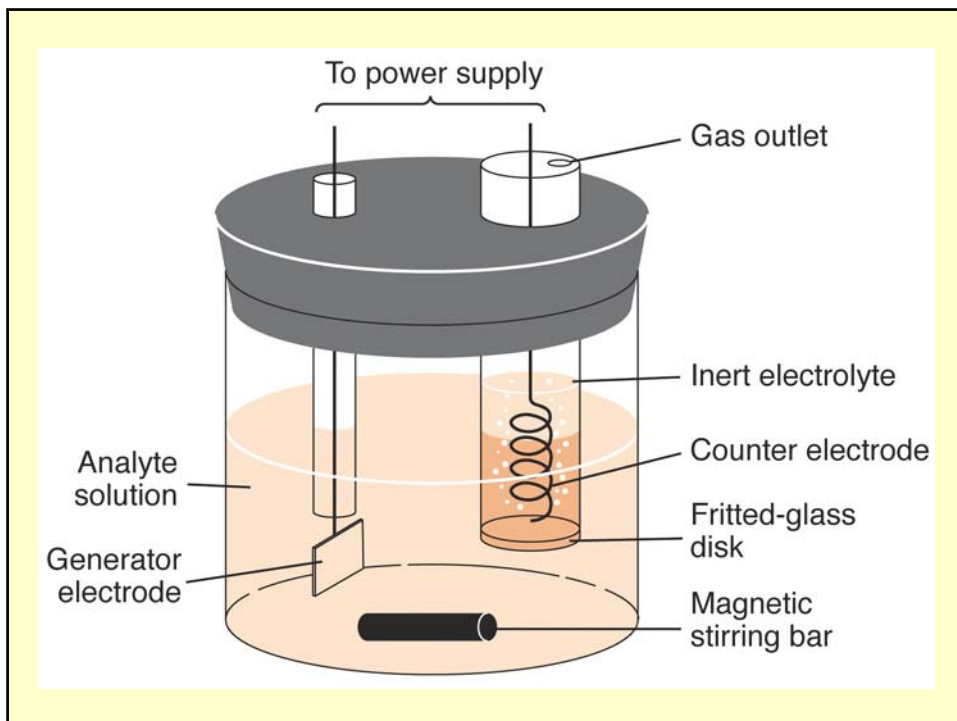
Analyt	Reakce na pracovní elektrodě
Coulometrie	
Cd^{2+}	$Cd^{2+} + 2e \rightarrow Cd$ redukce na Hg elektrodě; příklad stanovení kovů tvořících amalgam.
As^{3+}	$As^{3+} \rightarrow As^{5+} + 2e$ oxidace na Pt elektrodě; příklad stanovení iontů vyskytujících se v různých oxidačních stavech.
nitrolátky	$-NO_2 + 6e \rightarrow -NH_2$ redukce na Hg elektrodě; příklad stanovení organických látek redukcí.
hydrochinon	hydrochinon \rightarrow chinon oxidace na Pt elektrodě; příklad stanovení organických látek oxidací.

The mediator layer, M_{ox} , acts as an electrocatalyst for the electrooxidation of an analyte with slow electron transfer.
 So a smaller potential needs to be applied, giving better selectivity.



Redox modified electrode. Red is the analyte being measured, in the reduced form.

Mediátor – látka, která přenáší kvantitativně elektrony mezi analytem a pracovní elektrodou, ale nezúčastňuje se vlastní elchem. reakce odstraňováním produktů vedlejších reakcí
 např. ferrocen nebo Ce^{3+} při coulometrickém stanovení Fe^{2+}



Coulometrické titrace

- na pracovní elektrodě se z pomocné látky P galvanostaticky se 100% proudovou účinností generuje činidlo X, s nímž analyt A reaguje na produkt Y:

reakce na elektrodě: $P \pm ne \rightarrow X$

reakce v roztoku: $A + X \rightarrow Y$

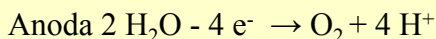
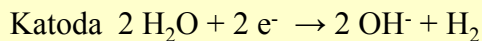
- činidlo je generováno tak dlouho, aby s ním analyt právě kvantitativně zreagoval, tj. byl jím ztitrován;
- v elektrochemické cele musí být vhodný indikační systém (např. elektrody pro potenciometrickou indikaci);
- obsah analytu se určí z množství činidla vygenerovaného nábojem $Q = I \cdot t$ a ze známé stechiometrie chemické reakce v roztoku;

Výhody coulometrie

- snadná titrace i málo stálými a těžkými činidly (Br_2 , Ti^{3+})
- činidla není nutno standardizovat
- ve srovnání s klasickou volumetrií lze stanovovat nižší koncentrace analytů („blank“ titrace – nečistoty v činidlech)
- metodu lze snadno automatizovat

Příklady coulometrických titrací

- redoxní titrace – stanovení Fe^{2+} ionty Ce^{4+} generovanými z Ce^{3+}
- acidobazická titrace slabých a silných kyselin



Nutnost oddělení prostorů membránou

- bromometrické stanovení fenolů, aminů, amoniaku, Sb(III)

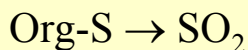
titrační stanovení (čínidlo vyznačeno tučně)

Analyt	Reakce na generační elektrodě
kyseliny	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$
zásady	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
Cl^- , Br^- , I^- (argentometrie)	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$
As^{3+} , Sb^{3+} , fenoly, merkaptany, olefiny....	$2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$
As^{3+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2S , H_2O^* , kys. askorbová....	$2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$
Fe^{3+} , V^{5+} , U^{6+}	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$
Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} (chelatometrie)	$\text{HgY}^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg(l)} + \text{H}_2\text{Y}^{2-}$

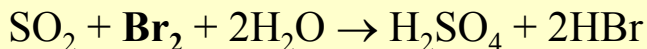
^{*}) stanovení dle K.Fischera

stanovení celkového obsahu analytu:

a) analyt je převeden do jedné formy (pyrolýzou):



b) produkt je kvantitativně absorbován v coulometrické cele, kde zreaguje s galvanostaticky generovaným činidlem:



Výhody coulometrické analýzy

- **přesnost**
- **citlivost**
- **generace nestabilních reagentů *in situ***
- **absolutní**

Titrační mód

Indikace bodu ekvivalence – vizuální

- instrumentální (potenciometricky)

- skl. elektroda – acidobazické titrace
- Pt elektroda – redoxní titrace
- Hg resp. ISE – komplexotvorné titrace

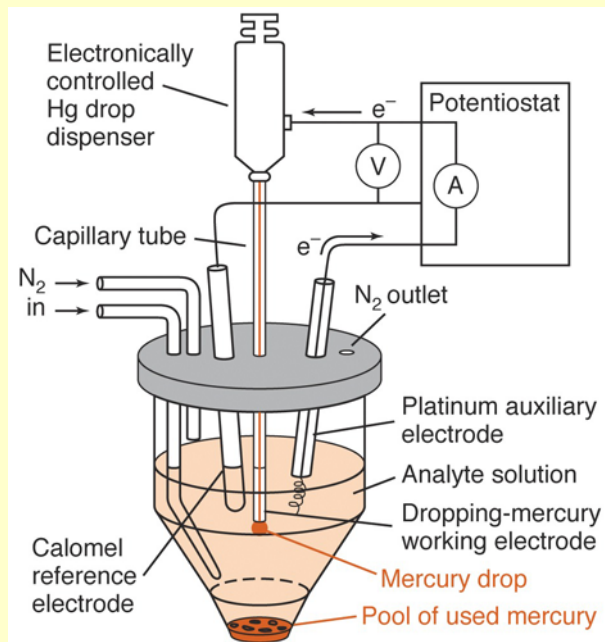
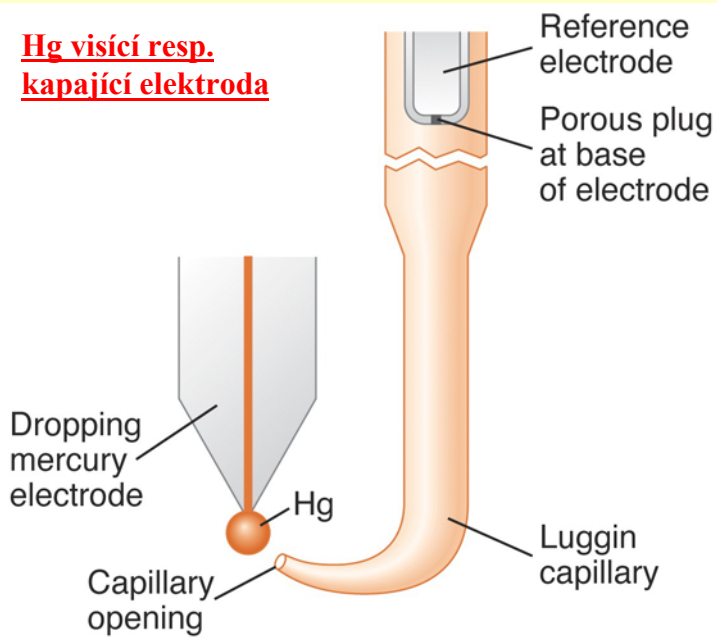
Voltamperometrie (Voltametrie) Polarografie

- kapková Hg elektroda (polarografie)
- ostatní (voltametrie)

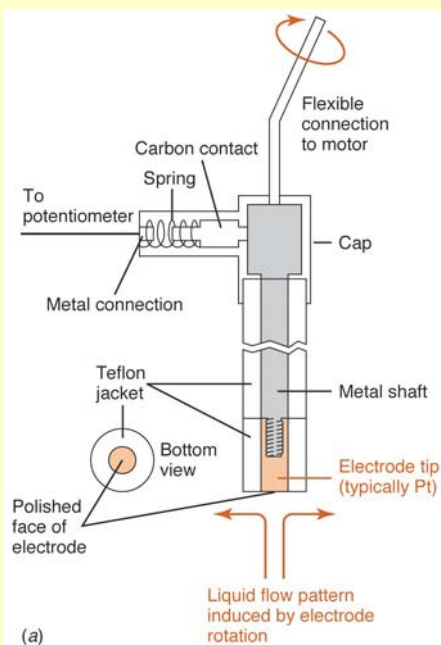
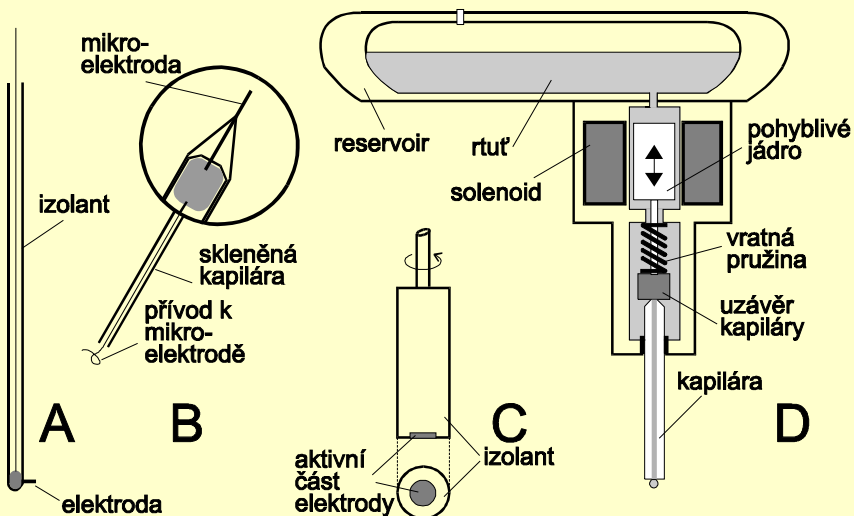
Charakteristika polarografie

- kvalitativní + kvantitativní objemová analýza
- analýza v malém objemu (0,005 ml) – tribopolarograf
- rychlý čas analýzy
- minimální spotřeba chemikálií
- jednoduchá příprava vzorku
- velmi přesná analýza
- dobrá reprodukovatelnost měření
- mez detekce – 10^{-4} M a níže – instrument. uspořádání
- detekce bodu ekvivalence – titrační nebo coulometrický mód

**Hg visící resp.
kapající elektroda**



Typy polarizovatelných elektrod



Rotující resp. vibrující Pt drátková elektroda

Pracovní rozsah elektrod vs. SCE v 1 M H₂SO₄

Pt -0.2 - 0.9 V

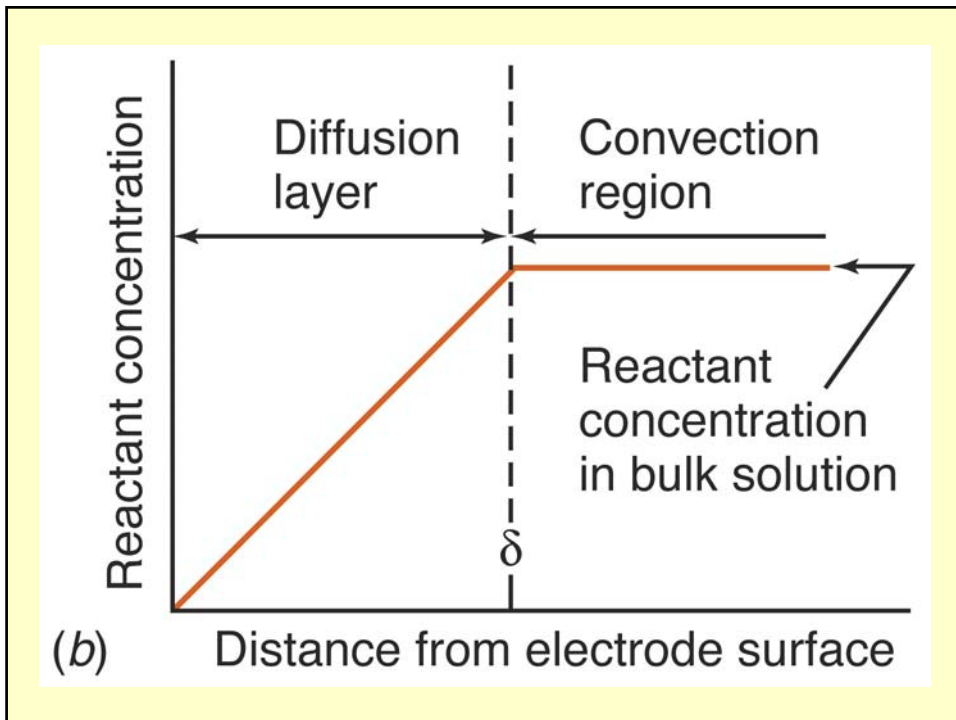
Au -0.3 - 1.4 V

Hg -1.3 - 0.2 V

uhlík(skelný)
-0.8 - 1.1 V

B-dopovaný diamant

-1.5 - 1.7 V



Transfer hmoty k elektrodě

- **difúze** – koncentrační gradient
(Fickovy zákony) - žádoucí
- **vedení** – míchání, var roztoku
- eliminace
- **migrace** – iontová síla
roztoku - eliminace

$$J = -D \frac{dc}{dx} = -D \frac{dc}{\delta}$$

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \frac{(\partial c / \partial x)}{\partial x}$$

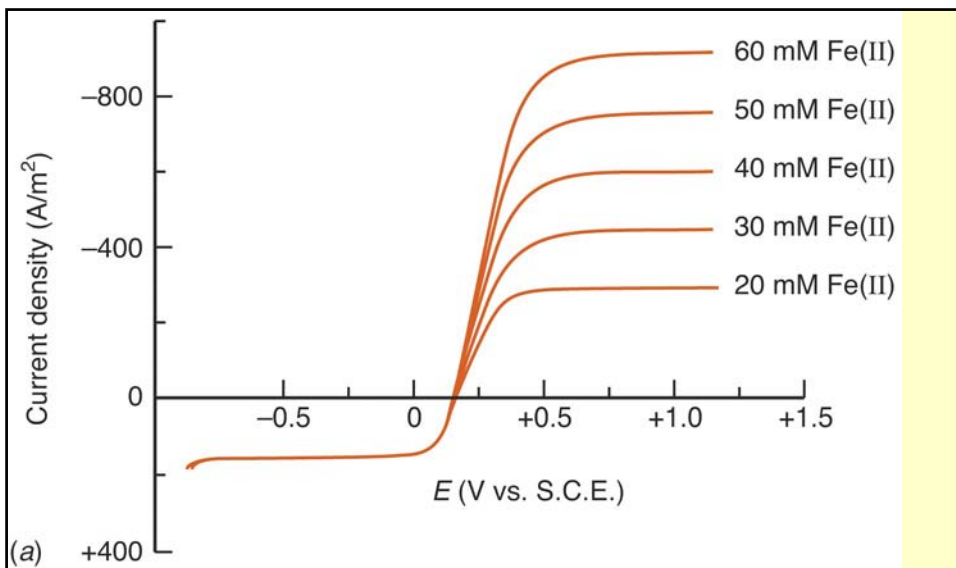
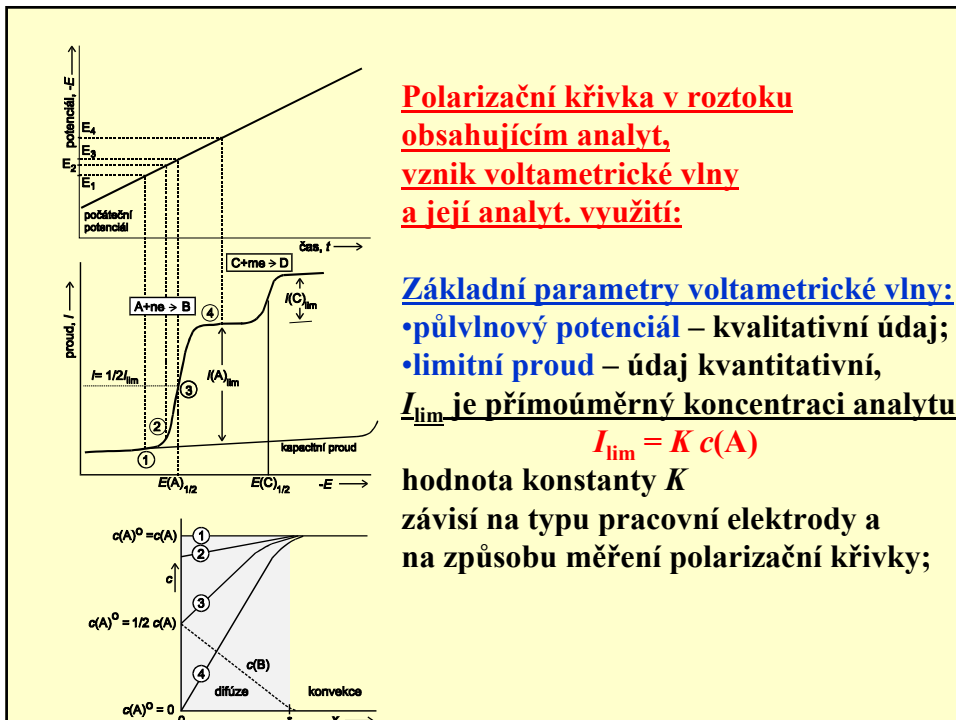
$$\text{difúzní proud} \propto J \propto [C]_0 - [C]_s$$

$$[C]_0 \gg [C]_s$$

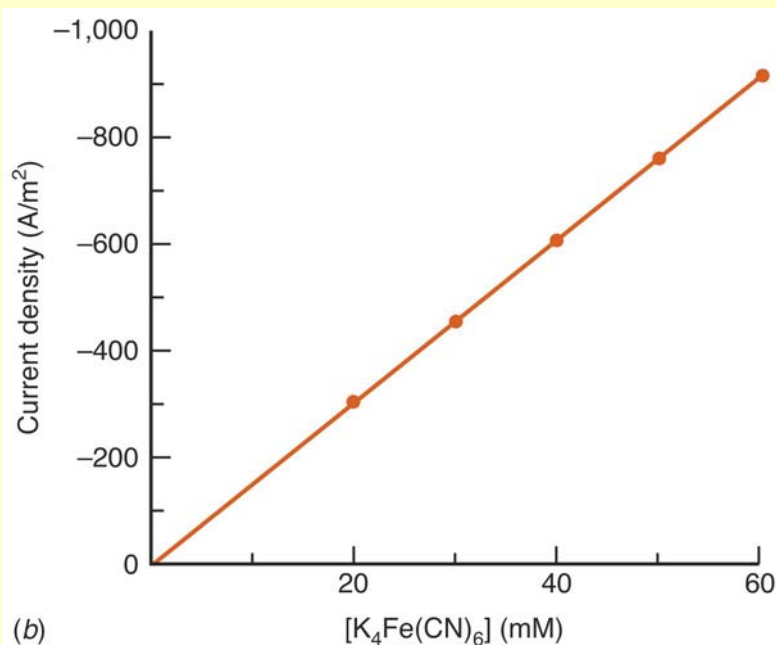
limitní difúzní proud $\propto [C]_0$

Cottrelova rovnice

$$i = n \times F \times S \times j = \frac{n \times F \times S \times \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \times [C]_0 = k \times [C]_0$$



Směs 10 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ a 20-60 mM $K_4[Fe(CN)_6]$ v 0.1 M roztoku síranu sodného na rotující elektrodě ze skleného uhlíku, rotace = 2000 ot.min⁻¹, E rampa = 5 mV.s⁻¹



Ilkovičova rovnice

Cottrelova rovnice

$$i = n \times F \times S \times j = \frac{n \times F \times S \times \sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \times [C]_0 = k_c \times [C]_0$$

řešení pro $S = f(t)$ – narůstající povrch kapkové elektrody

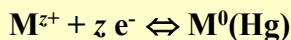
$$i = 0.627 \times n \times F \times \sqrt{D} \times \sqrt[3]{m^2} \times \sqrt[6]{t} \times [C]_0 = k_1 \times [C]_0$$

Limitní difúzní proud

- lineární funkcí koncentrace depolarizátoru
- lineární funkcí \sqrt{h}
- je funkcí teploty (D)

Heyrovského-Ilkovičova rovnice

$$i = k \times [C]_0$$



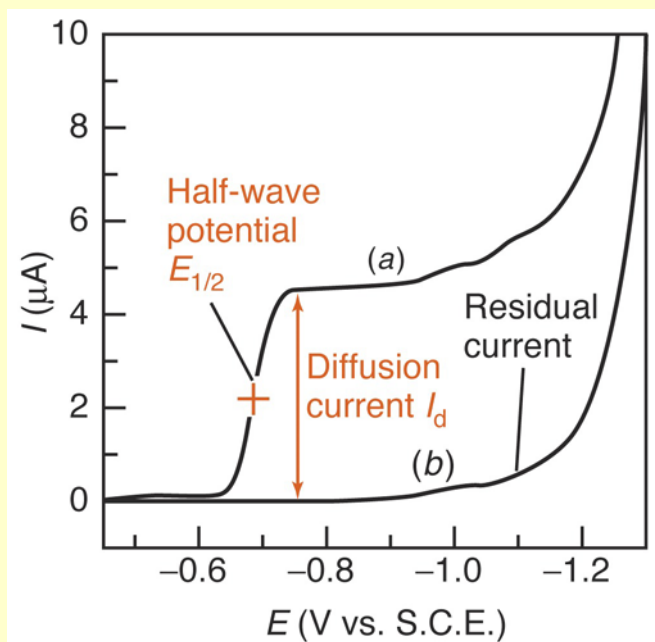
$$E = E_0 + \ln(10) \frac{RT}{nF} \times \log \frac{[\text{Ox}]_0}{[\text{Red}]_0} = E_0 + \ln(10) \frac{RT}{nF} \times \log \frac{[M^{z+}]}{[M(\text{Hg})]_0}$$

$$E = E_0 + \ln(10) \frac{RT}{nF} \times \log \sqrt{\frac{D_{\text{RED}}}{D_{\text{OX}}}} + \ln(10) \frac{RT}{nF} \times \log \frac{i_{\text{lim}} - i}{i}$$

$$E = E_{1/2} + \ln(10) \frac{RT}{nF} \times \log \frac{i_{\text{lim}} - i}{i}$$

$i = \frac{1}{2} i_{\text{lim}}$ $E = E_{1/2}$ **půlvlnový potenciál**

obvykle aktivita kovu v amalgamě konst. $\Rightarrow E_{1/2} = E^0$



5 mM Cd^{2+} v 1 M HCl

Jiné procesy předřazené elektrodové reakci

- kinetika chemické reakce – *kinetický proud*
- adsorpce reaktantu na elektrodě – *adsorpční proud*
- kombinace různých jiných efektů – analýza limitního difúzního proudu
rychlost elchem. reakce
- *reverzibilní* – $E_{1/2}$ není funkcí depolarizátoru
- *irreverzibilní*

$$\log \frac{i_{\text{lim,k}} - i}{i - i_{\text{lim,a}}} = f(E) \quad \begin{array}{l} \text{Směrnice } 0,059 / n \\ \text{Výsek } E_{1/2} \end{array}$$

When the decomposition potential for reduction or oxidation of the analyte is reached, electrolysis begins.

A limiting current is reached when the rate of electrolysis equals the rate of diffusion.

In an unstirred solution, the diffusion layer extends further into the solution with time, so the limiting current decreases exponentially.

Stepwise electrolysis occurs for species with different oxidation states, or for mixtures.

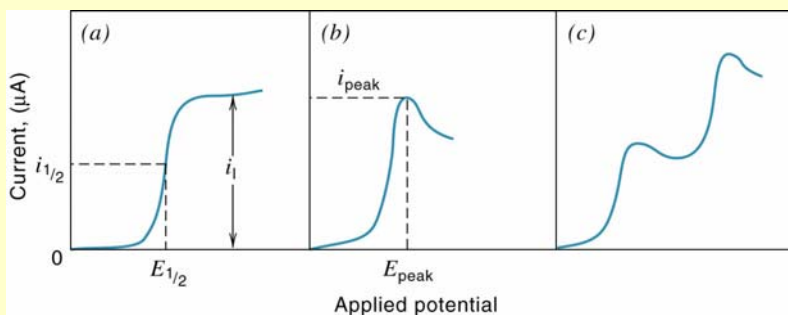
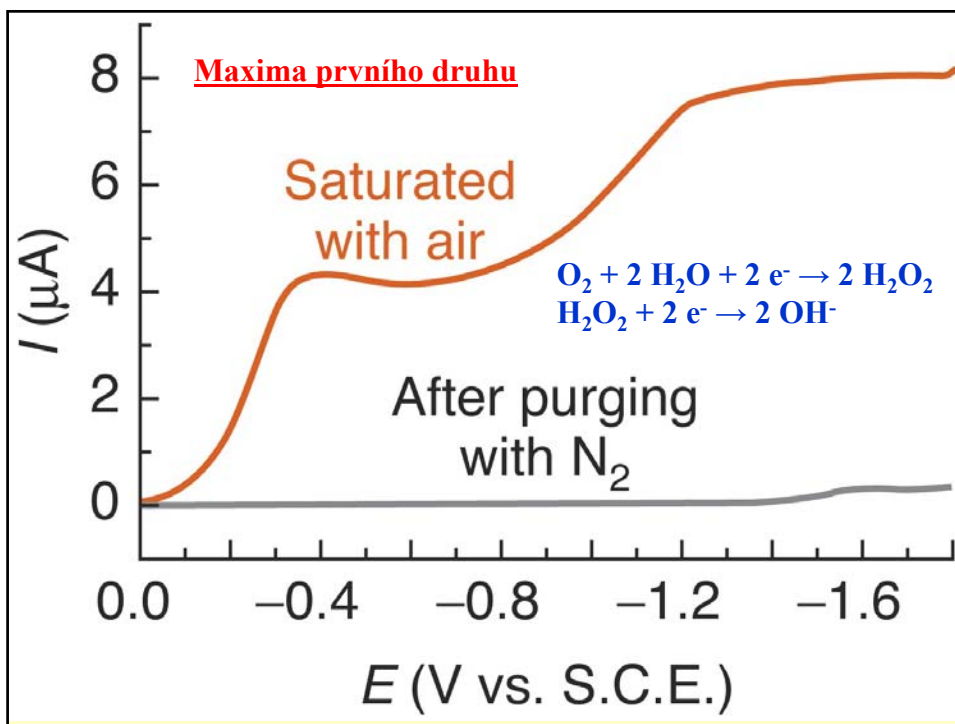


Fig. 15.2. Different types of voltammetric curves. (a) Stirred solution or rotated electrode. (b) unstirred solution, and (c) stepwise reduction (or oxidation) of analyte or of a mixture of two electroactive substances (unstirred solution).



Příprava roztoku k analýze

- přidavek indiferentního elektrolytu
- odstranění rozpuštěného vzdušného kyslíku

Využití voltametrie

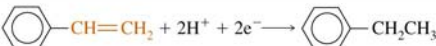
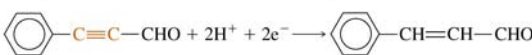
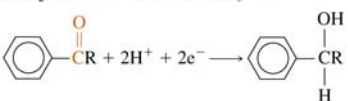
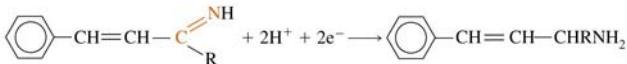
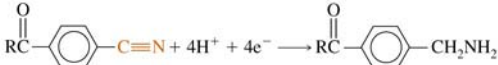
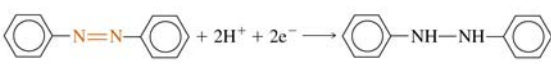
- vícesložková simultánní kvalitativní a kvantitativní analýza iontů kovů (přímá) aj. iontů (nepřímá) a organických sloučenin s aktivní skupinou

metoda kal. křivky

metoda stand. přídavku

metoda vnitřního standardu

Table 17-2 Polarographic behavior of various functional groups

Group	Reaction
C=C	
C=C	
C-X	$RCH_2-Br + H^+ + 2e^- \rightarrow RCH_3 + Br^-$
C=O	
C=N	
C≡N	
N=N	
N=O	$R-NO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow RNHOH$
NO ₂	$RNO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow RNHOH + H_2O$

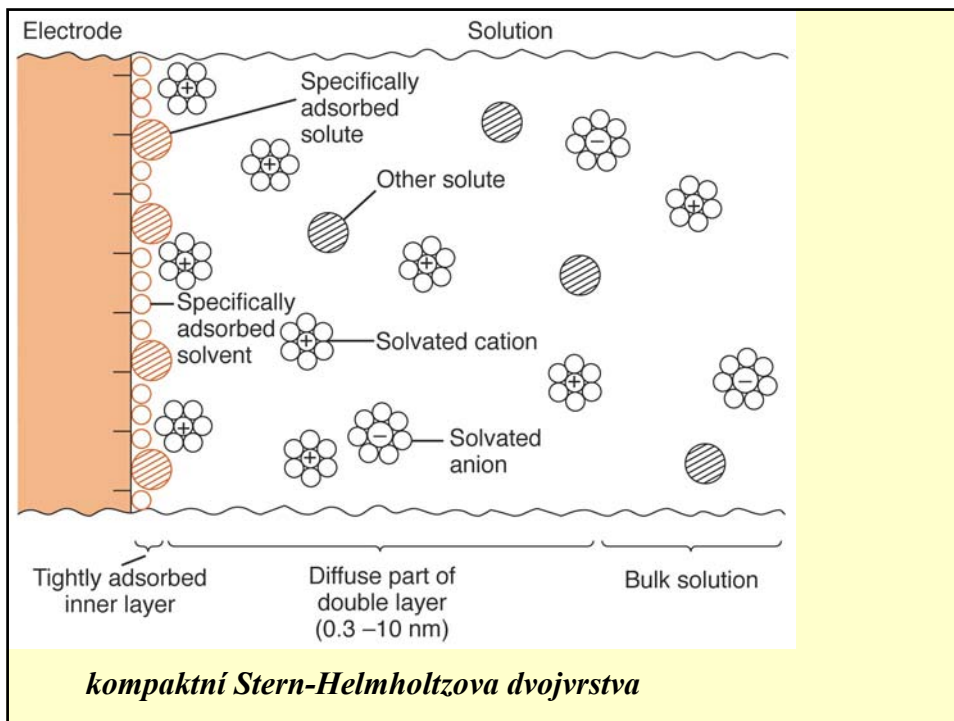
Nové voltametrické metody

- **faradayický proud** – vzniká elektrochemickou reakcí na elektrodě, je funkcí koncentrace analytu

$$i_F = f(t^{1/6})$$

- **nabíjecí (kapacitní) proud** – vzniká nabíjením kapky, která se chová jako kondenzátor – ruší viz zbytkový proud

$$i_C = f(t^{2/3})$$



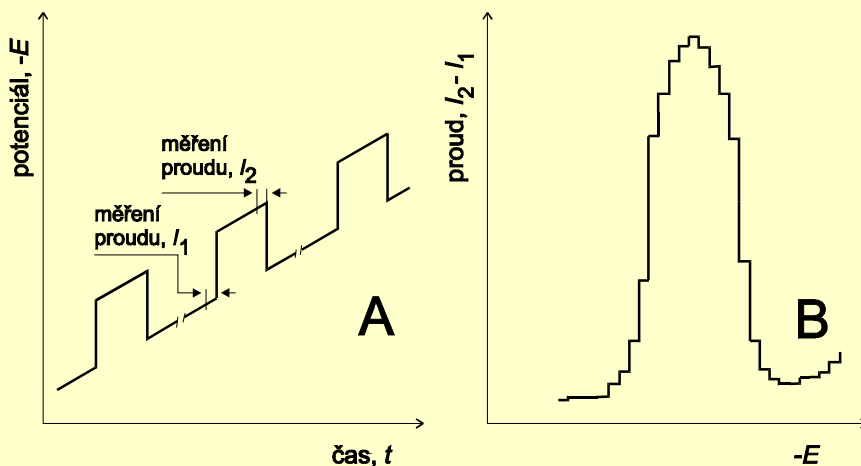
Varianty polarografie

- DC voltametrie (polarografie)
- AC voltametrie (oscilační polarografie)
- Diferenčně pulsní polarografie (DPP)
- Square-wave polariografie

Použití voltametrie a polarografie:

stanovení anorganických a organických látek, které lze oxidovat či redukovat.

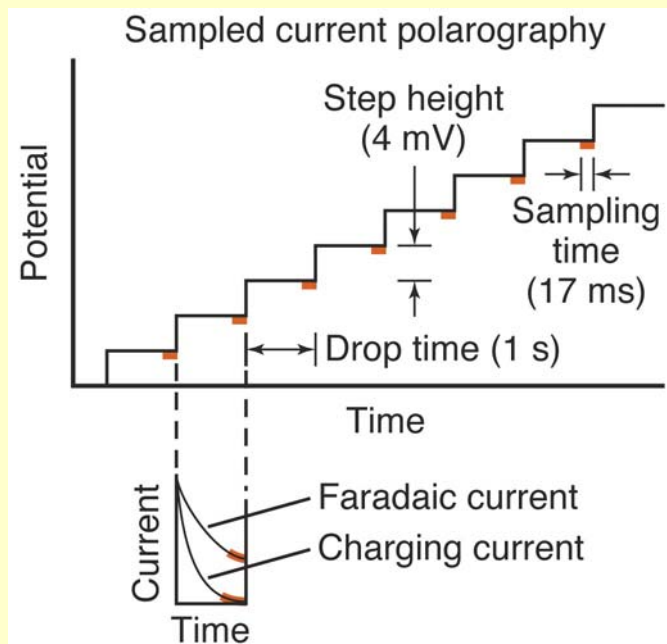
DPP



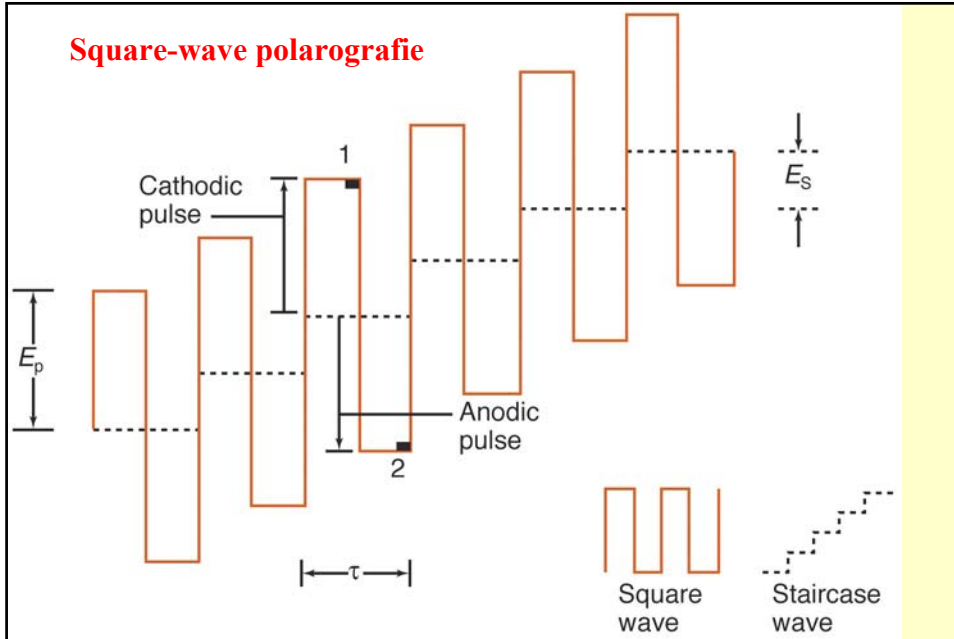
Square-wave polarografie a jiné její módy

- eliminace kapacitního proudu - zvýšená citlivost signálu – nižší mez detekce
- eliminace nežádoucích vlivů (kyslíková maxima, aj.)
- derivace signálu umožňuje lepší rozlišení sousedních signálů
- rychlejší měření – detektor u separačních metod resp. kombinace s optickými metodami

DPP modifikace

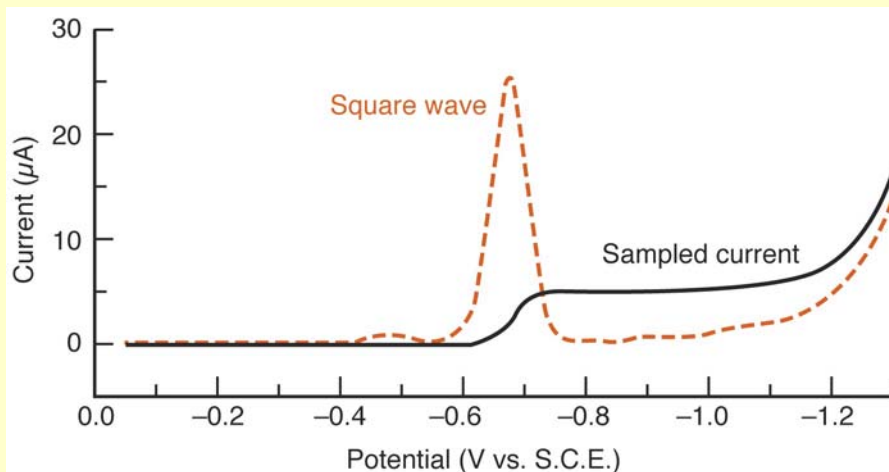


Square-wave polarografie



$$E_p = 25 \text{ mV}, E_s = 10 \text{ mV}, \tau = 5 \text{ ms},$$

$$\text{Optimální podmínky: } E_p = 50 / n \text{ mV}, E_s = 10 / n \text{ mV}$$



5 mM Cd^{2+} v 1 M HCl

doba kapky 1 s, pot. rampa = 4 mV, vzorkovací čas 17 ms

doba kapky 1 s, pot. rampa = 4 mV, perioda pulsu 25 mV,

výška pulsu 25 mV, vzorkovací čas 17 ms

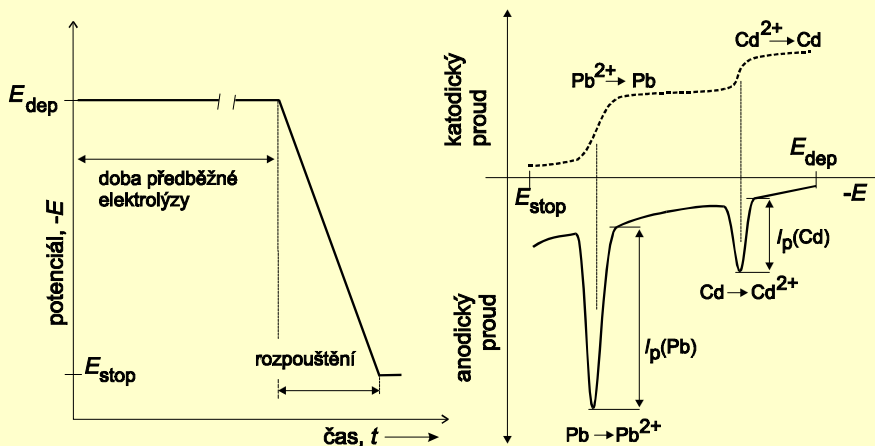
Stripping (obohacovací) analýza Elchem. rozpouštěcí analýza

2 kroky

- **koncentrační fáze** – redukce analytu (koncentrace) na elektrodě za daných exp. podmínek (doba, potenciál)
- **rozpouštěcí fáze** – oxidace analytu (rozpuštění) z elektrody lineární změnou potenciálu

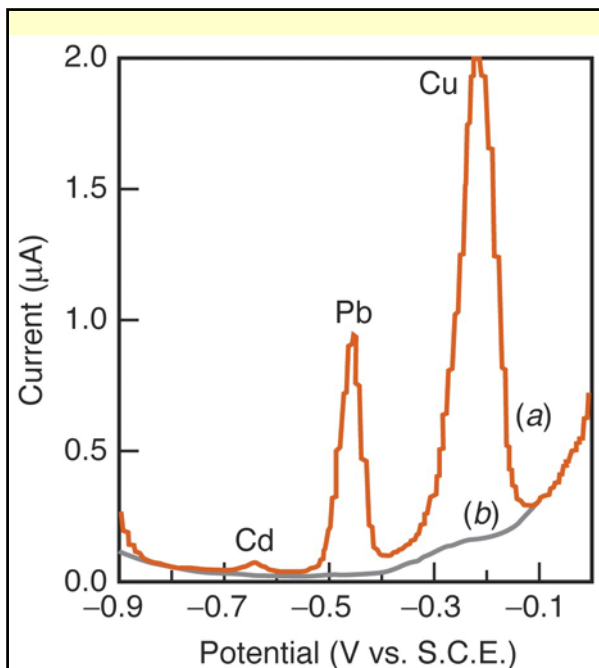
Elektroda – visící Hg kapka

Stripping (obohacovací) analýza Elchem. rozpouštěcí analýza



Výhody

- přesnost 1-5%
- správnost max. 30%
- simultánní stanovení více analytů ve vzorcích ŽP – aplikace komplexujících činidel
- nízká mez detekce



Stanovení v medu

pH 1.2 (HCl)
koncentrování
5 min -1.4 V
Hg kapka

Cd ... 7 ppb
Pb ... 27 ppb

Přesnost 2-4 %

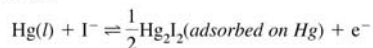
Table 17-3 Detection limits for stripping analysis

Analyte	Stripping mode	Detection limit
Ag ⁺	Anodic	$2 \times 10^{-12} \text{ M}^a$
Testosterone	Anodic	$2 \times 10^{-10} \text{ M}^b$
I ⁻	Cathodic	$1 \times 10^{-10} \text{ M}^c$
DNA or RNA	Cathodic	2–5 pg/mL ^d

a. S. Dong and Y. Wang, *Anal. Chim. Acta* **1988**, 212, 341.

b. J. Wang, "Adsorptive Stripping Voltammetry," EG&G Princeton Applied Research Application Note A-7 (1985).

c. G. W. Luther III, C. Branson Swartz, and W. J. Ullman, *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1721. I⁻ is deposited onto the mercury drop by anodic oxidation:



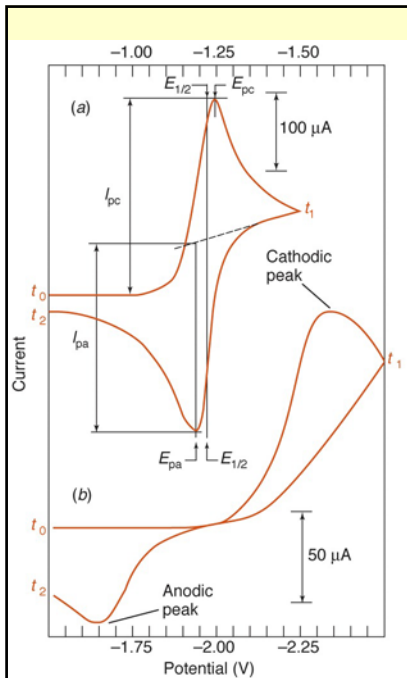
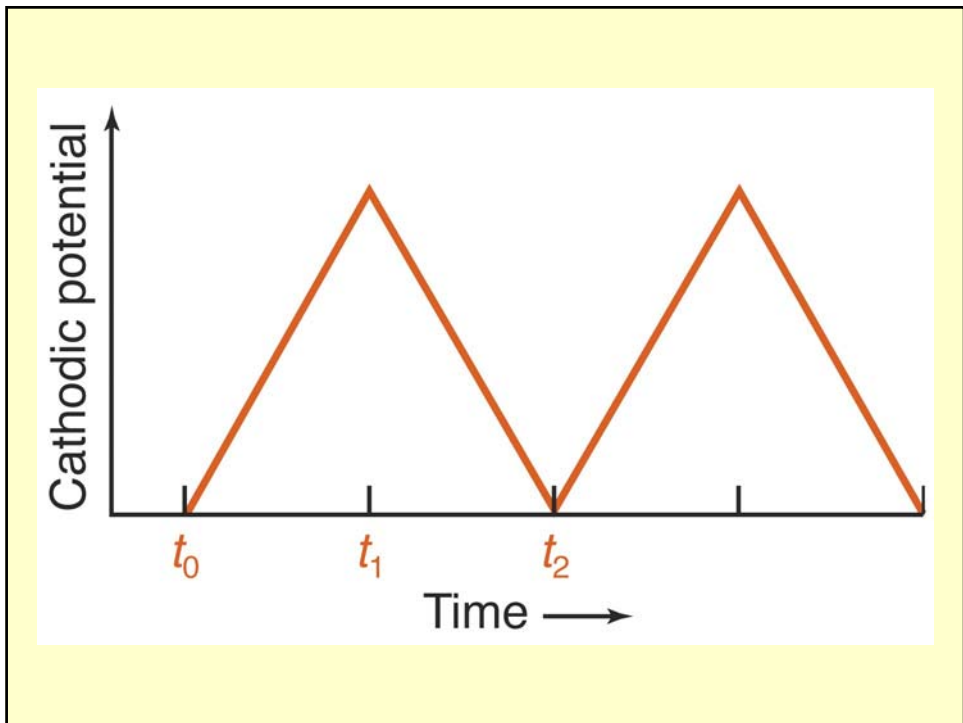
d. S. Reher, Y. Lepka, and G. Schwedt, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, 368, 720.

Metoda	Limit detekce a $\Delta E_{1/2}$
DC voltametrie	10^{-5} mol/l , $\Delta E_{1/2} > 200 \text{ mV}$
Diferenční pulsní voltametrie	10^{-8} mol/l , $\Delta E_{1/2} > 50 \text{ mV}$
Rozpouštěcí voltametrie	10^{-10} až 10^{-12} mol/l

Cyklická voltametrie

$$E = f(v)$$

- charakteristika redoxních vlastností analytu (studium mechanismu redoxních reakcí) – stanovení počtu a rychlosti vyměňovaných e⁻
- kombinace s optickými metodami – identifikace nestabilních produktů



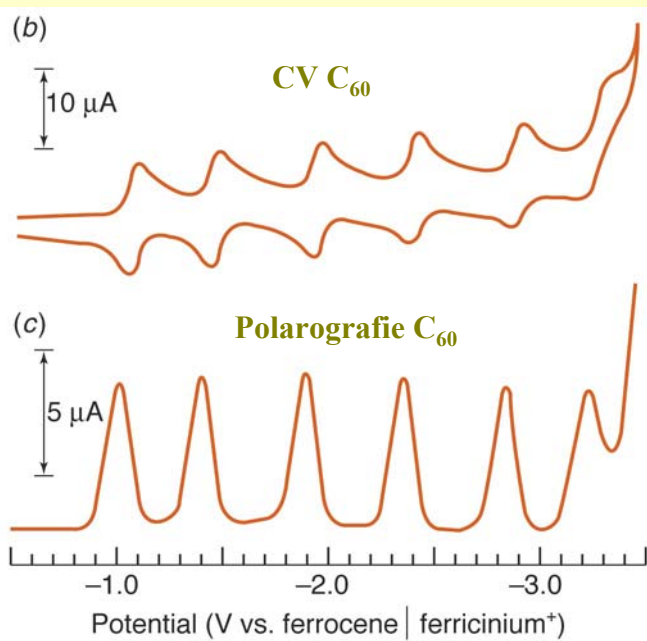
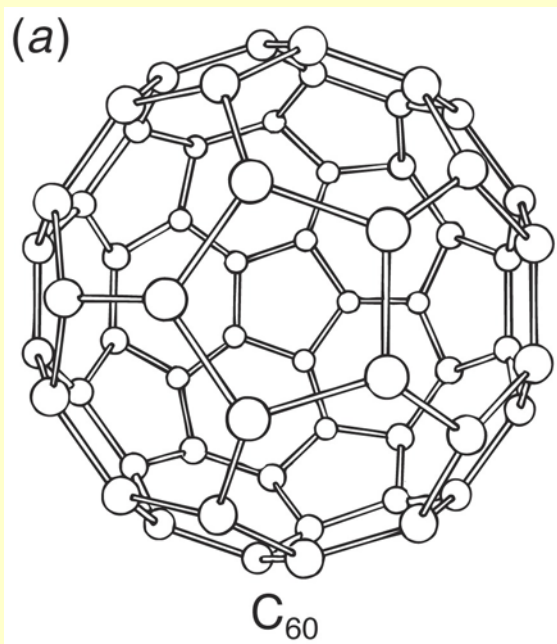
**Randles – Ševčíkova rovnice
reverzibilní vlny**

$$E_{pa} - E_{pc} = \frac{2.22 \times R \times T}{n \times F} = \frac{57.0}{n} (25^\circ \text{C}, \text{mV})$$

$$I_{pc} = (2.69 \times 10^8) \times n^{3/2} AD^{1/2} \nu^{1/2} C$$

1 mM O₂ v acetonitrilu

0.060 mM nitropropan v acetonitrilu



Výhody použití ultramikroelektrod

- umístění v malých prostorech (objemech) – buňky
- měření v prostředích o vysokém odporu (např. nevodná prostředí) – malý ohmický příspěvek
- vysoká skanovací rychlost – malá el. dvojvrstva – studium krátce žijících redoxních intermediátů
- zvýšená citlivost o několik řádů – nízký kapacitní proud

The microdisk electrode is about 5-30 μm .

This smaller than the diffusion layer thickness.

This results in:

enhanced mass transfer

independence on flow

increased signal-to-noise ratio

S-shaped curve in an unstirred solution

can measure in nonaqueous solvents

$$i_l = 2nFDCd$$

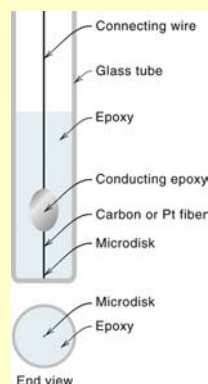
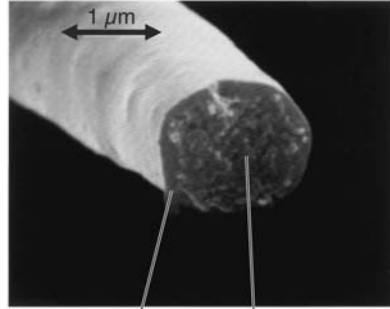
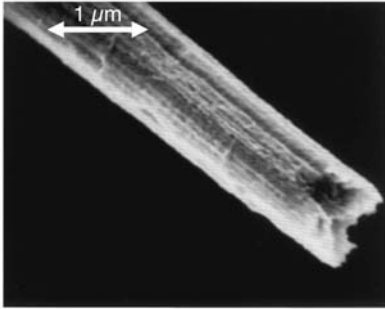
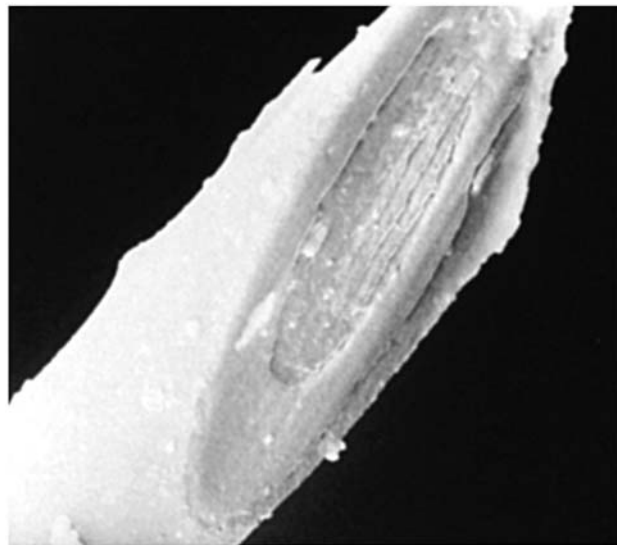


Fig. 15.6. Ultramicro electrode.



Polymer coat Exposed carbon



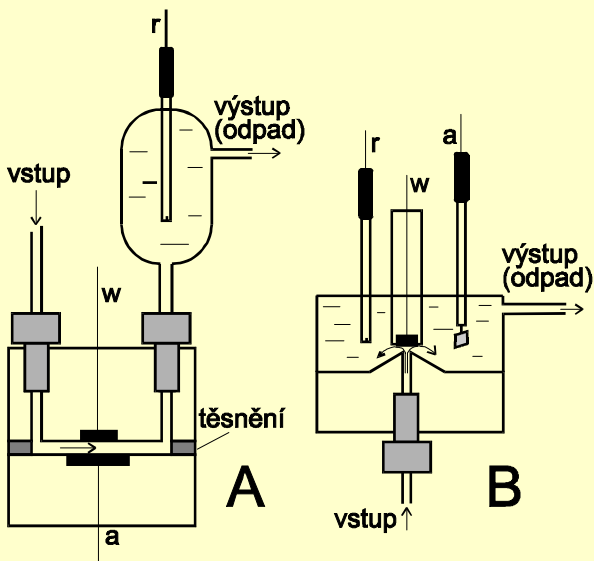
4 μm

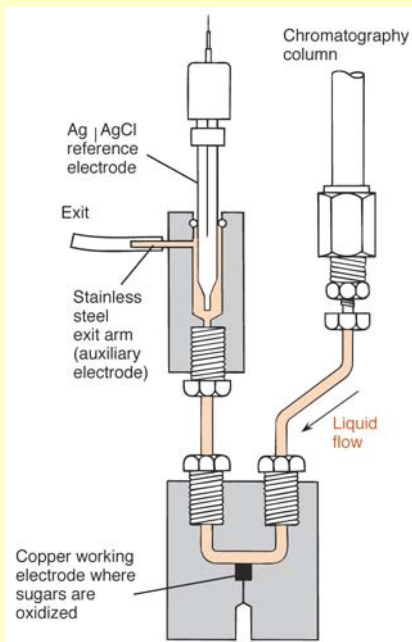
Amperometrie

- metoda, při níž je na pracovní elektrodu vložen **konstantní potenciál** a měří se proud jí tekoucí v závislosti na čase; velikost tohoto proudu v přítomnosti analytu (depolarizátoru) je mírou jeho koncentrace \Rightarrow **Ilkovičova rovnice**. Jde o metodu odvozenou od metod voltametrických a polarografických, lze při ní použít stejné instrumentace.
- stanovení bodu ekvivalence – **polarometrie**
- **amperometrické detektory**
- **Clarkova elektroda**
 - detekce kyslíku v kapalinách/plynech
 - detekce kyslíku při procesech, při kterých se kyslík uvolňuje/spotřebovává - biosensory

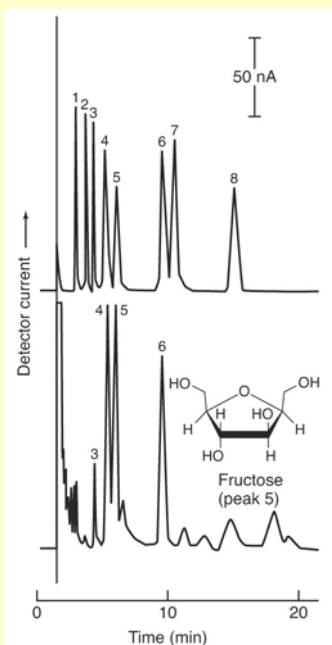
Speciální konstrukce detektorů

thin-layer (A) a wall-jet (B) uspořádání ampérometrických detektorů





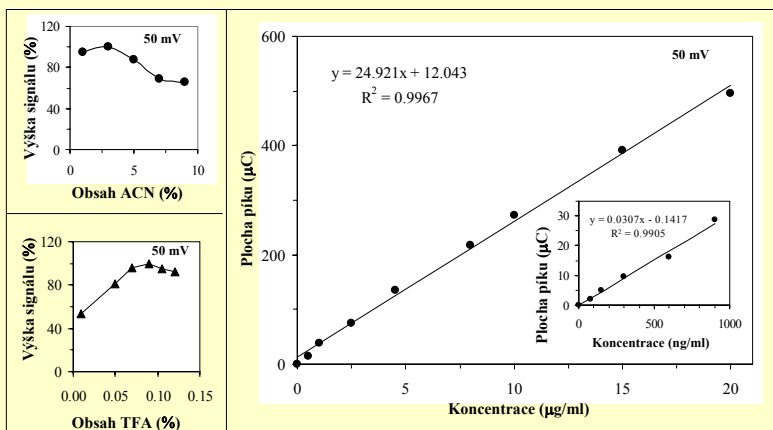
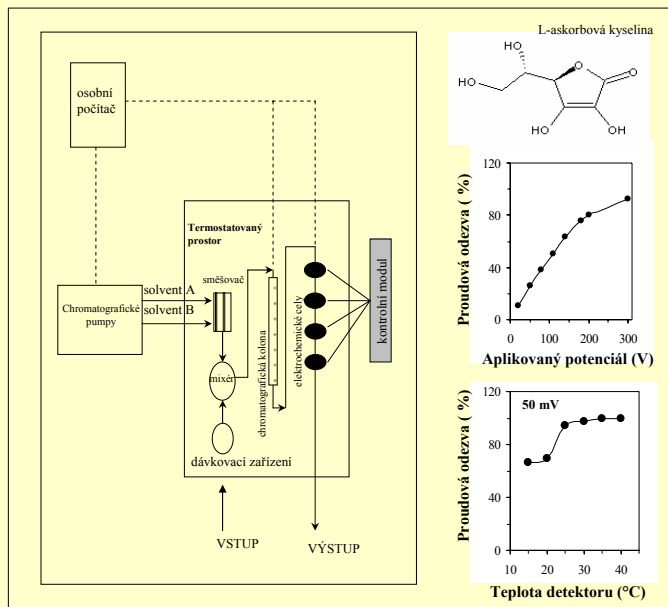
Elektrochemický detektor

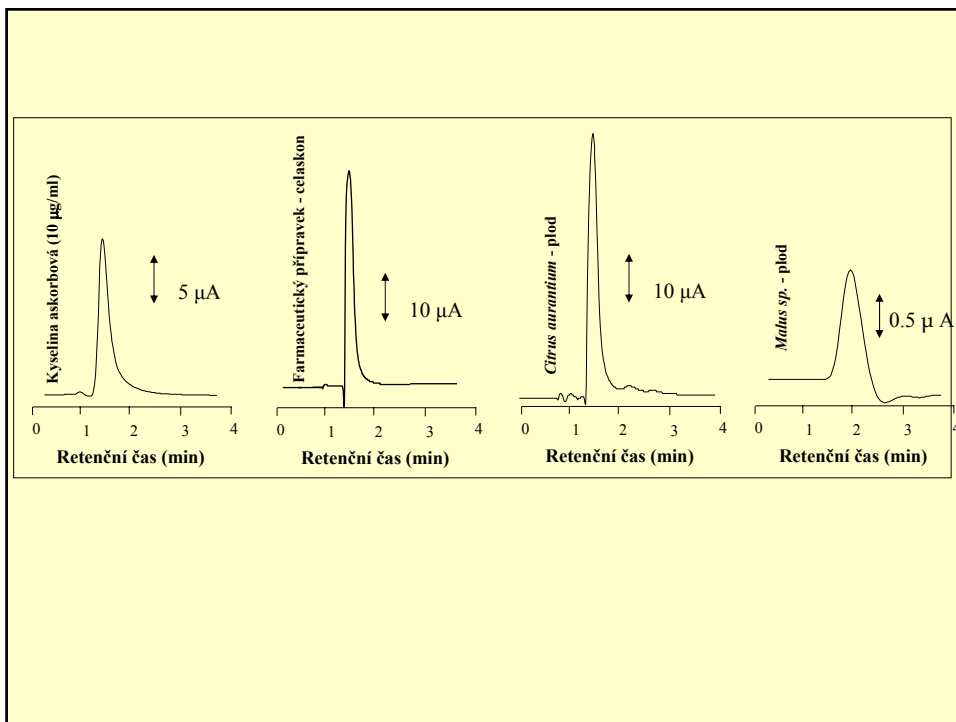


Stanovení cukrů pomocí ionexové chromatografie (anex CarboPac PA1)

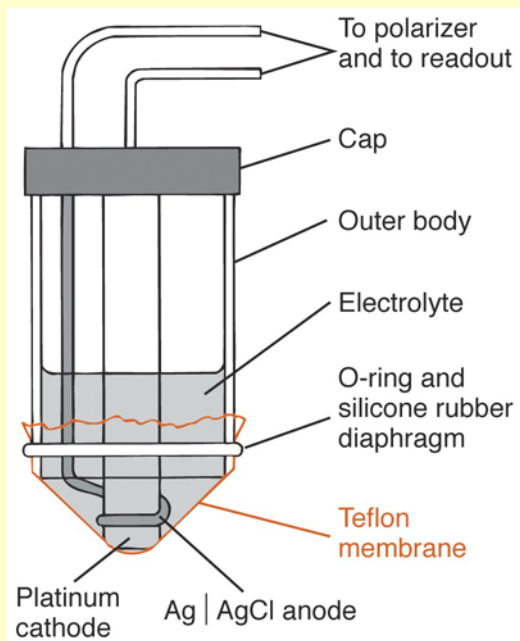
1 – fukosa, 2 – methylglukosa
 3 – arabinosa, 4 – glukosa
 5 – fruktosa, 6 – laktosa,
 7 – sacharosa, 8 – cellobiosa

Analýza piva Bud Dry





Clarkova elektroda



This is a complete cell.

Oxygen diffuses through the membrane and is reduced at the platinum cathode ring.

The anode coil is a Ag/AgCl reference electrode.

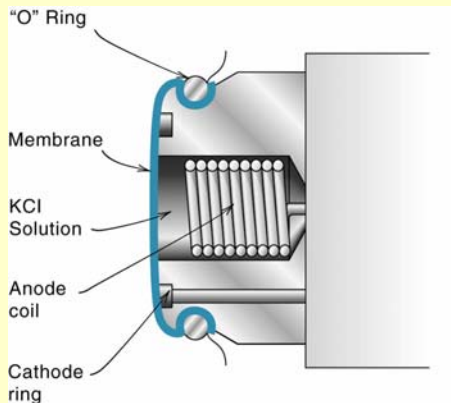


Fig. 15.3. Construction of an oxygen electrode.

©Gary Christian, Analytical Chemistry, 6th Ed. (Wiley)

Glucose oxidase is immobilized on the Pt electrode.

This catalyzes reaction of glucose with oxygen:
 $\text{glucose} + \text{O}_2 = \text{gluconic acid} + \text{H}_2\text{O}_2$

The H_2O_2 is oxidized at the Pt electrode by applying +0.6 V vs. Ag/AgCl:

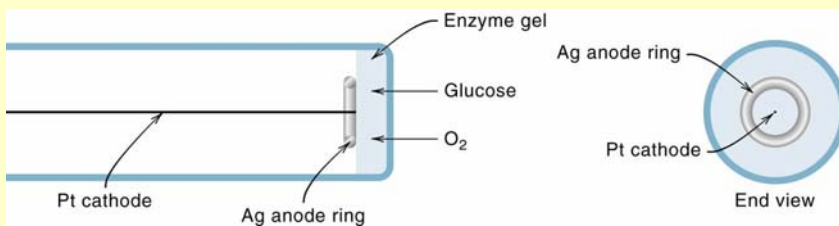
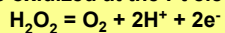
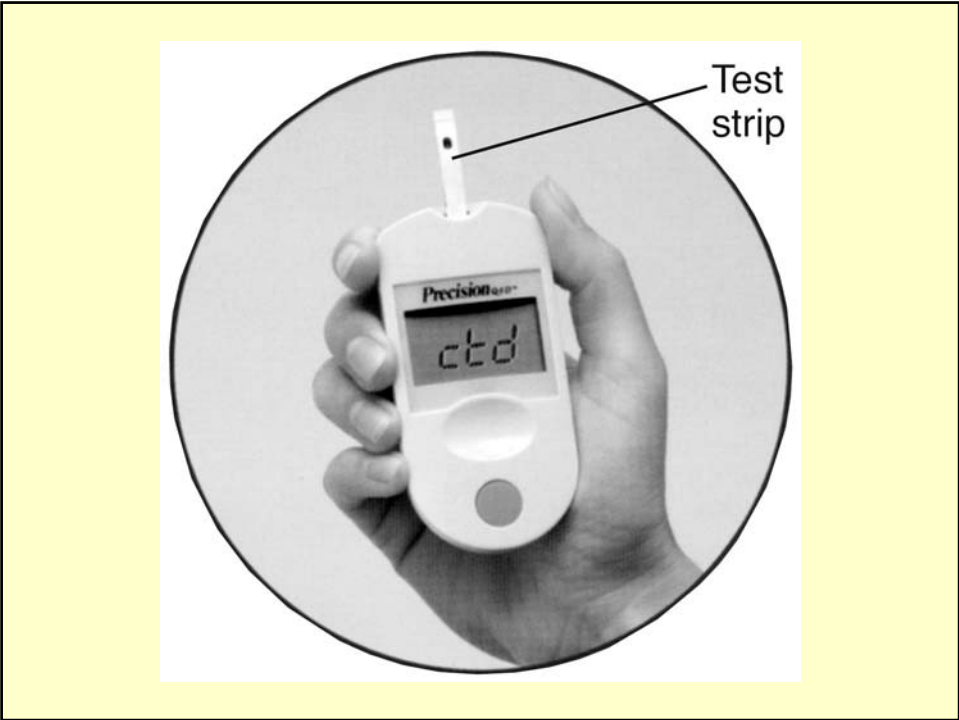
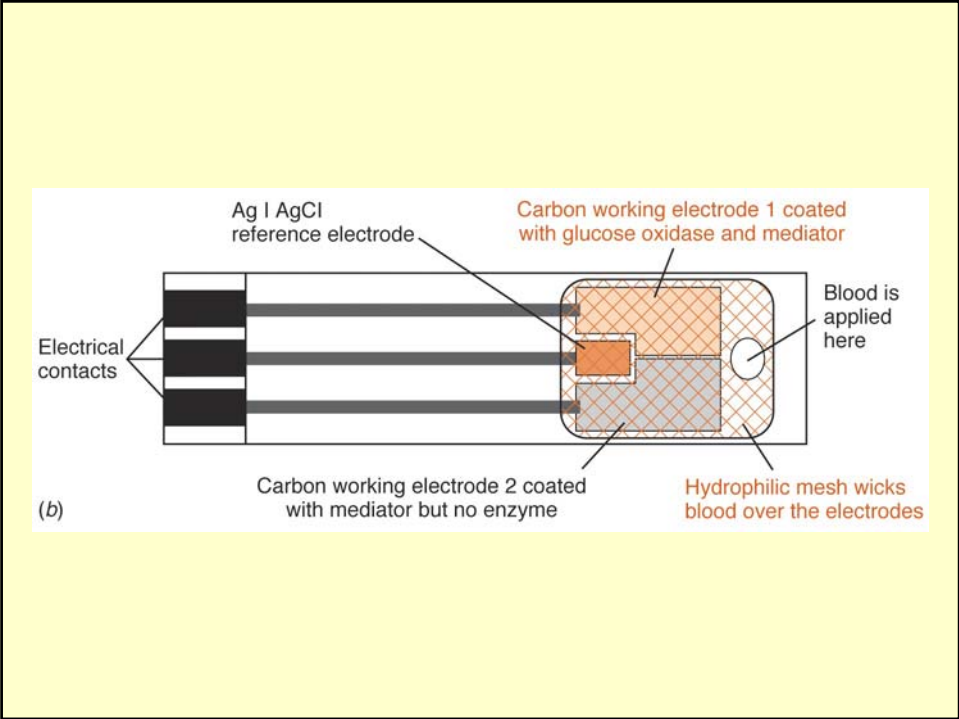
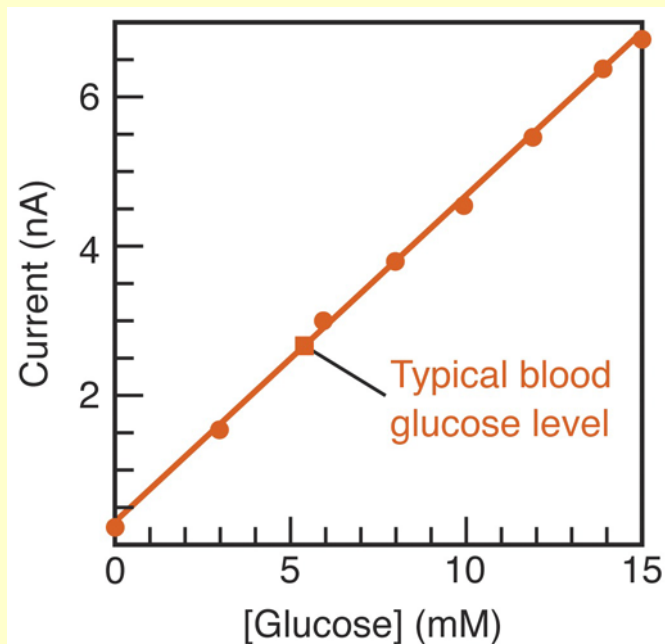


Fig. 15.4. Amperometric glucose electrode.

©Gary Christian, Analytical Chemistry, 6th Ed. (Wiley)





Biamperometrie, bipotenciometrie

- měření proudu resp. potenciálu mezi dvěma páry polarizovatelných elektrod ($\Delta E = \text{konst}$ resp. $\Delta I = \text{konst}$.)
- Karl-Fischerova titrace – bipotenciometrie
jodometrické stanovení vody v prostředí pyridinu a methanolu

