

M U N I
S C I

Voltametrie, polarografie

Jiří Urban

3. týden

– Voltametrie, polarografie - základní definice a pojmy.

Polarografická analýza (kvalitativní a kvantitativní analýza).

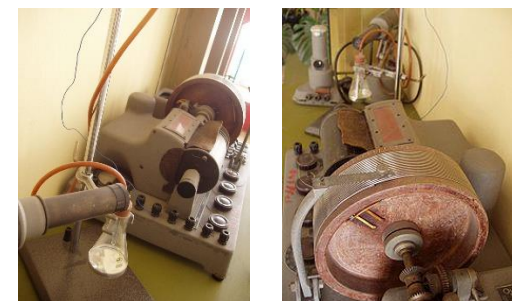
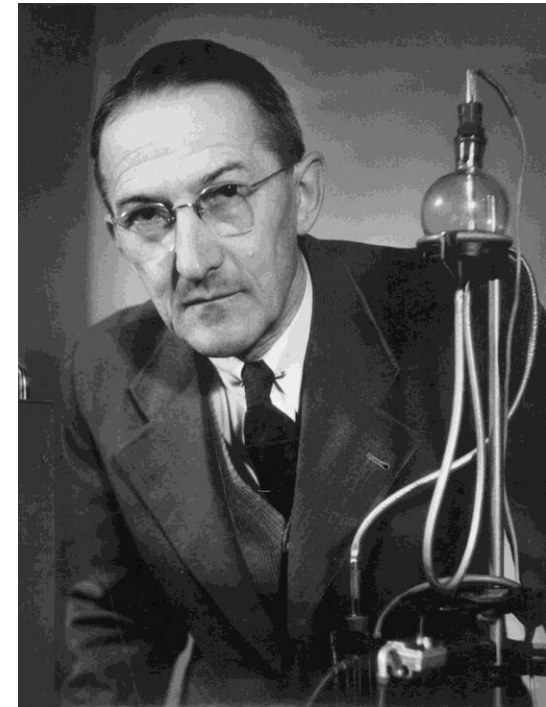
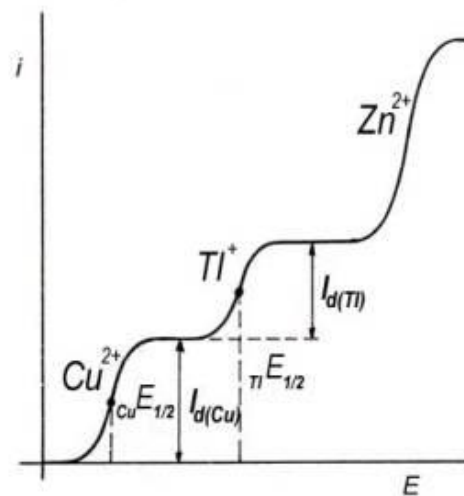
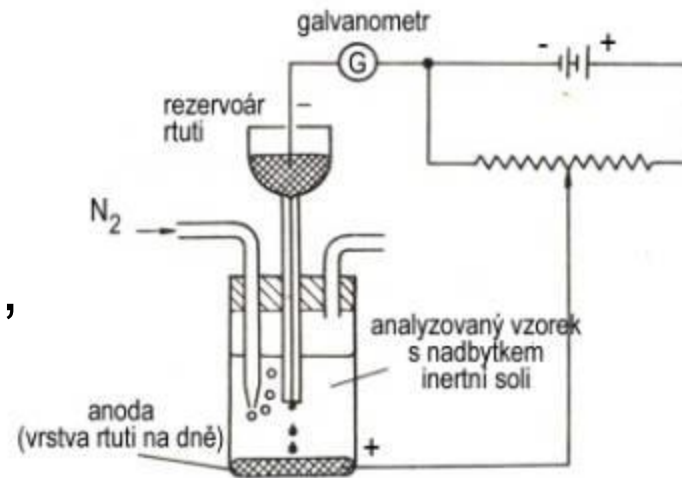
Příklady využití a stanovení.

– Amperometrické, biamprometrické a bipotenciometrické titrace.

– Karl-Fischerovo stanovení vody.

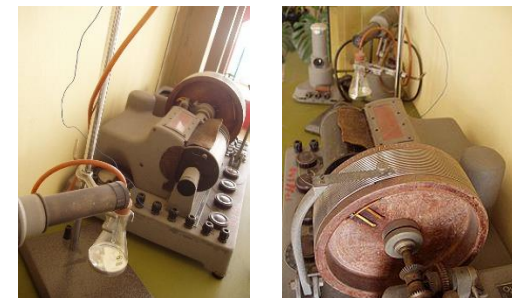
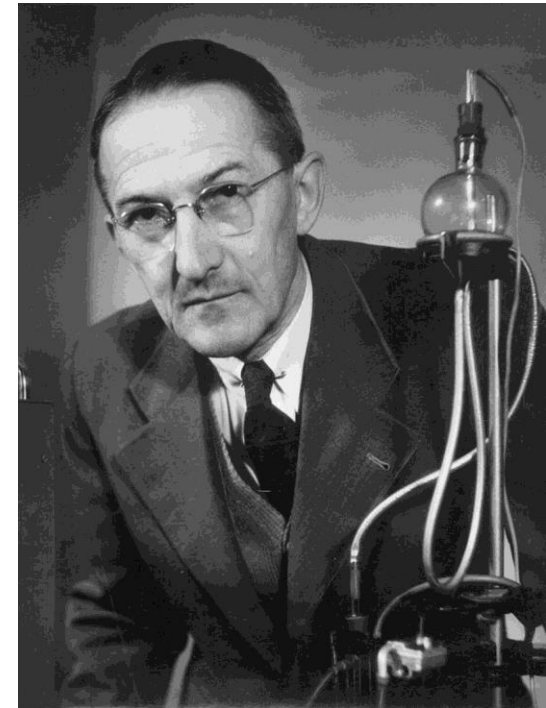
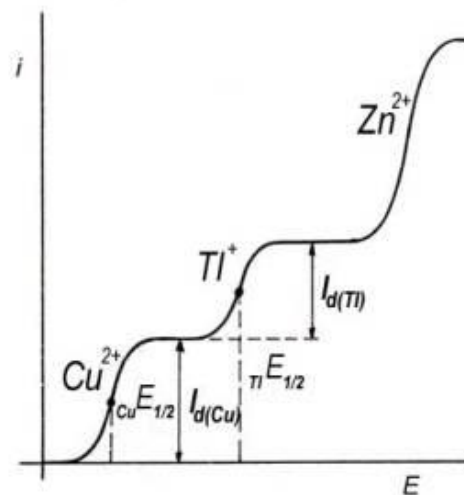
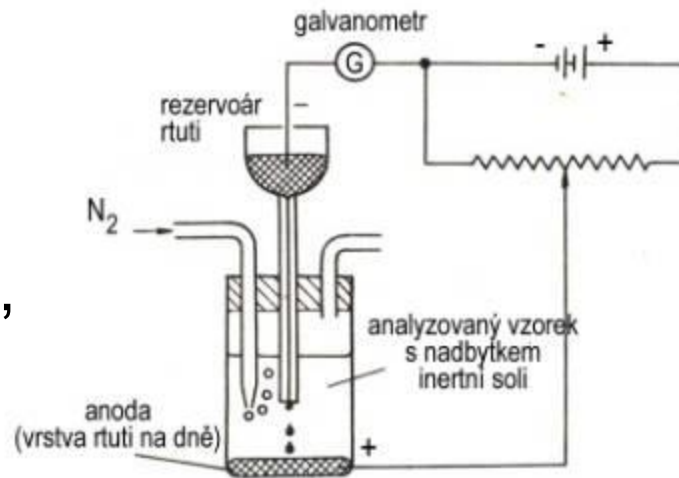
Jaroslav Heyrovský

- 1890 – 1967
- Polarografie
- Měření elektrického proudu, který prochází rtuťovou kapkou a roztokem, do něhož rtuť odkapává



Jaroslav Heyrovský

- 1890 – 1967
- Polarografie
- Měření elektrického proudu, který prochází rtuťovou kapkou a roztokem, do něhož rtuť odkapává
- Nobelova cena za chemii, 1959



Rtuťová kapková elektroda

– Průtoková rychlost (hmotnost rtuti za sekundu)

$$m_h = \frac{\pi r_k^4 \rho p_e}{8\eta l}$$

– Efektivní hydrostatický tlak $p_e = (h_m - h_z)\rho g$

m_h – hmotnost rtuti, která vyteče z kapiláry za 1 vteřinu

r_k – vnitřní poloměr kapiláry,

l – délka kapiláry,

ρ_{Hg} – hustota rtuti, $13.53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

η – viskozita rtuti, $\text{Pa}\cdot\text{s}$

p_e – efektivní hydrostatický tlak:

h_m – výška sloupce rtuti (od ústí kapiláry po hladinu rtuti),

h_z – výška sloupce rtuti odpovídající zpětnému tlaku, který působí proti růstu kapky ($\sim 2 \text{ cm}$)

g – tíhové zrychlení ($9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$),

γ – povrchové napětí za daných podmínek

– Doba kapky $\tau = \frac{2\pi \cdot r_k \cdot \gamma}{m_h \cdot g}$

– Povrch kapky $A = 4\pi \left(\frac{3m_h \cdot \tau}{4\pi \cdot \rho_{\text{Hg}}} \right)^{2/3} = 0.8517 m_h^{2/3} \tau^{2/3}$

– Poloměr kapky $r = \left(\frac{3m_h \cdot \tau}{4\pi \cdot \rho_{\text{Hg}}} \right)^{1/3}$

- Vypočítejte průtokovou rychlost rtuti m_h (25 °C) kapilárou vnitřního průměru 0.06 mm, délky 0.10 m, výšky rtuťového sloupce 0.50 m. Výška odpovídající zpětnému tlaku je 2 cm, viskozita rtuti $\eta = 0.00154$ Pa·s, hustota rtuti je $13.53 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, tíhové zrychlení je $9.81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$.

Efektivní hydrostatický tlak

$$p_e = \overset{\text{m}}{(0.50 - 0.02)} \cdot \overset{\text{kg/m}^3}{1.353 \cdot 10^4} \cdot \overset{\text{m/s}^2}{9.81} = 63710 \text{ Pa (kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}\text{)}$$

Průtoková rychlost

$$m_h = \frac{\pi r_k^4 \rho p_e}{8 \eta l} = \frac{\overset{\text{cm}^4}{3.14} \cdot \overset{\text{g/cm}^3}{(0.003)^4} \cdot \overset{\text{Pa}}{13.53 \cdot 6371}}{\underset{\text{Pa}\cdot\text{s}}{8 \cdot 0.00154} \cdot \underset{\text{cm}}{10}} = 1.78 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Průtoková rychlost rtuti je $1.78 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{s}^{-1}$

Difúzní proud

- Nejdůležitější polarografický proud využívaný v chemické analýze.
- Vzniká v důsledku redoxní výměny elektronů mezi indikační elektrodou a analytem (depolarizátorem).

Okamžitý proud $I_d = 0.734 \cdot z \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m_h^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} \cdot (c - c_0)$

Střední proud $\bar{I}_d = 0.629 \cdot z \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m_h^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} \cdot (c - c_0) = \frac{6}{7} \cdot I_{d,max}$

c a c^0 jsou koncentrace elektroaktivní látky v roztoku a na povrchu elektrody, κ je Ilkovičova konstanta; rozměr číselných faktorů je $[\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-2/3}]$.

Střední limitní proud ($c_0 = 0$)

$$\bar{I}_{d,lim} = 0.629 \cdot z \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m_h^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} \cdot c = \kappa \cdot c$$

$$I_d = k \cdot h^{1/2}$$

Rozměry veličin: D [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], m_h [$\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$], t [s], c [$\text{mol} \cdot \text{ml}^{-1}$] $\Rightarrow I$ [A]
 D [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], m_h [$\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$], t [s], c [$\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$] $\Rightarrow I$ [mA]

- Při elektrolýze 1.00×10^{-3} M roztoku zinečnatých iontů v 1 M roztoku KCl na rtuťové kapkové elektrodě byl změřen střední difúzní proud $5.68 \mu\text{A}$, když $m_h = 1.60 \text{ mg s}^{-1}$ a $\tau = 4.2 \text{ s}$. Vypočítejte difúzní koeficient zinečnatých iontů z Ilkovičovy rovnice.

$$\bar{I}_d = 0.629 \cdot z \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m_h^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} \cdot (c - c_0) \Rightarrow$$

$$D = \left(\frac{I_d}{0.629 \cdot z \cdot F \cdot m_h^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} \cdot c} \right)^2 = \left(\frac{5.68 \cdot 10^{-3}}{0.629 \cdot 2 \cdot 96\,485 \cdot 1.6 \cdot 10^{-3^{2/3}} \cdot 4.2^{\frac{1}{6}} \cdot 1 \cdot 10^{-3}} \right)^2 = 7.25 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

- Difúzní koeficient zinečnatých iontů je $7.25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

Analytické využití difúzního proudu

- Metoda absolutní
- Metoda normálního vzorku
- Metoda přídavku standardu s jedním roztokem
- Metoda přídavku standardu se dvěma roztoky
- Metoda kalibrační křivky
- Metoda vnitřního standardu

Metoda absolutní

- Změřením difúzního proudu I_{ds} roztoku látky známé koncentrace c_s , průtokové rychlosti rtuti a doby kapky se určí konstanta difúzního proudu J , z které se pak vypočítá neznámá koncentrace c_x .

$$\overline{I_{d,lim}} = 0.629 \cdot z \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m_h^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} \cdot c = \kappa \cdot c$$

$$J = \frac{I_{ds}}{c_s \cdot m_h^{2/3} \cdot \tau^{1/6}}$$

$$c_x = \frac{I_{dx}}{J \cdot m_h^{2/3} \cdot \tau^{1/6}}$$

Metoda normálního vzorku

- Za zcela stejných podmínek se analyzují vzorky o známé koncentraci, p_n , a vzorku s neznámým obsahem, p_x . Při stejné navážce obou vzorků se obsah v procentech vypočítá:

$$p_x = \frac{h_x p_n}{h_n}$$

$$\frac{c_x}{c_s} = \frac{h_x}{h_s}$$

- h – výšky vln

Metoda přidavku standardu s jedním roztokem

- Ke známému objemu V_x roztoku s neznámou koncentrací látky c_x , která dává výšku vlny h_x , se přidá odměřené množství V_s standardního roztoku téže látky známé koncentrace c_s a změří se výška vlny h_s .

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_x}{(V_x + V_s) \cdot h_s - V_x \cdot h_x} \right] \cdot c_s$$

Metoda přidavku standardu se dvěma roztoky

- K jednomu ze dvou stejných analyzovaných roztoků se přidá známé množství standardního roztoku V_s koncentrace c_s , oba roztoky se doplní na stejný objem V a podrobí se elektrolýze.

Rozdíl ve výškách vln se rovná přidavku standardu, takže platí:

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_1}{(h_2 - h_1) \cdot V} \right] \cdot c_s$$

h_1 – výška vlny vzorku

h_2 – výška vlny vzorku s přidavkem

Metoda kalibrační křivky

- Z čistých chemikálií se připraví roztoky známé koncentrace látky, které mají stejné složení jako roztok vzorku. Závislost výšky vln (h) na koncentraci (c) má mít tvar přímky procházející počátkem. Neznámá koncentrace c_x se určí z h_x graficky nebo početně (ze dvou roztoků)

$$c_x = \left[\frac{(c_2 - c_1)}{(h_2 - h_1)} \right] \cdot h_x$$



- Obsah mědi ve vzorku vody byl stanoven anodickou stripping voltametrií (ASV) za použití **metody standardního přídávku**. Analyzováno bylo 50 ml vzorku, který poskytl proud 0.886 μA . Pak bylo do roztoku v nádobce přidáno 5.00 μl roztoku standardu, obsahujícího 10.0 ppm Cu. Následně zjištěný proud měl hodnotu 2.52 μA . Jaký obsah (ppm) Cu^{2+} je v analyzované vodě?

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_x}{(V_x + V_s) \cdot h_s - V_x \cdot h_x} \right] \cdot c_s$$

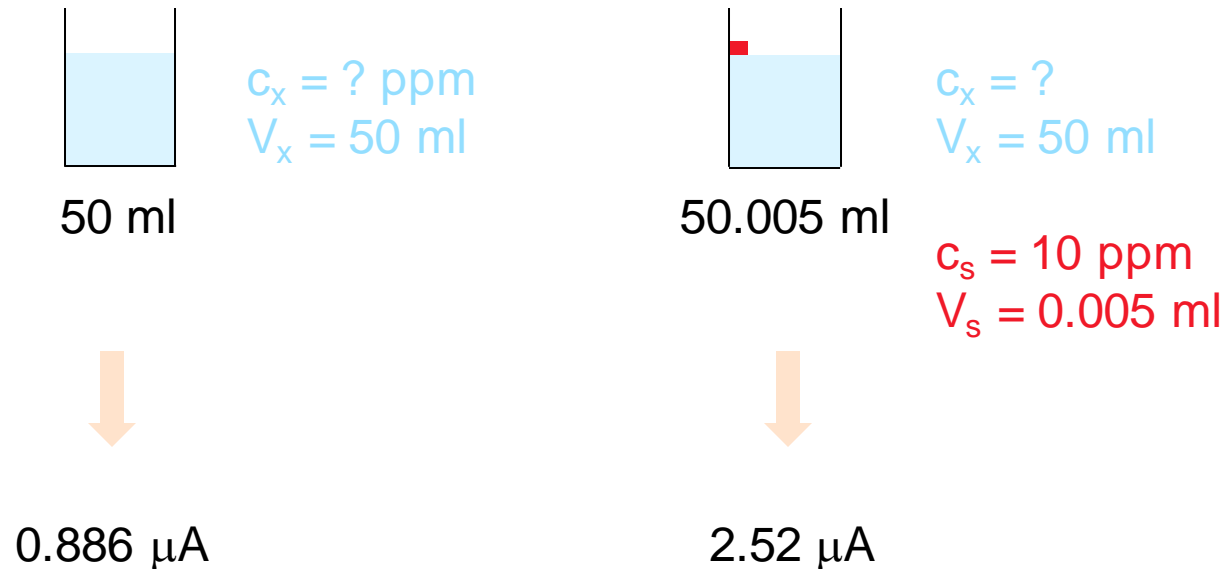


- Obsah mědi ve vzorku vody byl stanoven anodickou stripping voltametrií (ASV) za použití **metody standardního přídávku**. Analyzováno bylo 50 ml vzorku, který poskytl proud 0.886 μA . Pak bylo do roztoku v nádobce přidáno 5.00 μl roztoku standardu, obsahujícího 10.0 ppm Cu. Následně zjištěný proud měl hodnotu 2.52 μA . Jaký obsah (ppm) Cu^{2+} je v analyzované vodě?

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_x}{(V_x + V_s) \cdot h_s - V_x \cdot h_x} \right] \cdot c_s = \left[\frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 0.886}{(50 + 5 \cdot 10^{-3}) \cdot 2.52 - 50 \cdot 0.886} \right] \cdot 10 = 5.42 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}$$

- Koncentrace měďnatých iontů ve vodě je 5.42×10^{-4} ppm.

- !
- Obsah mědi ve vzorku vody byl stanoven anodickou stripping voltametrií (ASV) za použití **metody standardního přídávku**. Analyzováno bylo 50 ml vzorku, který poskytl proud 0.886 μA . Pak bylo do roztoku v nádobce přidáno 5.00 μl roztoku standardu, obsahujícího 10.0 ppm Cu. Následně zjištěný proud měl hodnotu 2.52 μA . Jaký obsah (ppm) Cu^{2+} je v analyzované vodě?



$$c = \frac{n}{V} = \frac{n_1 + n_2}{V} = \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{V_{x+s}}$$



- Obsah mědi ve vzorku vody byl stanoven anodickou stripping voltametrií (ASV) za použití **metody standardního přídávku**. Analyzováno bylo 50 ml vzorku, který poskytl proud 0.886 μA . Pak bylo do roztoku v nádobce přidáno 5.00 μl roztoku standardu, obsahujícího 10.0 ppm Cu. Následně zjištěný proud měl hodnotu 2.52 μA . Jaký obsah (ppm) Cu^{2+} je v analyzované vodě?

$$\bar{I}_d = 0.629 \cdot z \cdot F \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot m_h^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} \cdot c = \kappa \cdot c \quad \bar{I}_d = \kappa \cdot c \quad c = \frac{n}{V} = \frac{n_1 + n_2}{V} = \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{V_{x+s}}$$

$$0.886 = \kappa \cdot c_x \quad \kappa = \frac{0.886}{c_x}$$

$$2.52 = \kappa \cdot \left(\frac{V_x \cdot c_x}{V_x + V_s} + \frac{V_s \cdot c_s}{V_x + V_s} \right) = \frac{0.886}{c_x} \cdot \left(\frac{50 \cdot c_x}{50.005} + \frac{5 \cdot 10^{-3} \cdot 10}{50.005} \right) \Rightarrow c_x = 5.42 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}$$

- Koncentrace měďnatých iontů ve vodě je 5.42×10^{-4} ppm.



- Roztok kademnaté soli poskytl střední limitní proud $48.6 \mu\text{A}$. Když byl ke vzorku **přidán stejný objem standardu** koncentrace $5.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, proud měl hodnotu $61.5 \mu\text{A}$. Jaká je látková koncentrace a hmotnostní obsah kadmia ve 100 ml analyzovaného roztoku? $M_r(\text{Cd}) = 112.41$

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_x}{(V_x + V_s) \cdot h_s - V_x \cdot h_x} \right] \cdot c_s$$



- Roztok kademnaté soli poskytl střední limitní proud 48.6 μA . Když byl ke vzorku **přidán stejný objem standardu** koncentrace $5.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, proud měl hodnotu 61.5 μA . Jaká je látková koncentrace a hmotnostní obsah kadmia ve 100 ml analyzovaného roztoku? $M_r(\text{Cd}) = 112.41$

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_x}{(V_x + V_s) \cdot h_s - V_x \cdot h_x} \right] \cdot c_s = \left[\frac{10 \cdot 48.6}{(10 + 10) \cdot 61.5 - 10 \cdot 48.6} \right] \cdot 5.5 \cdot 10^{-4} = 3.59 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$c_x = 3.59 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 0.0404 \frac{\text{g}}{\text{l}} = 4.04 \frac{\text{mg}}{100 \text{ ml}} \quad V_x = V_s = (\text{třeba}) 10 \text{ ml}$$

- Látková koncentrace kadmia je $3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$, hmotnostní obsah je 4 mg ve 100 ml vzorku.



- Roztok kademnaté soli poskytl střední limitní proud $48.6 \mu\text{A}$. Když byl ke vzorku **přidán stejný objem standardu** koncentrace $5.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, proud měl hodnotu $61.5 \mu\text{A}$. Jaká je látková koncentrace a hmotnostní obsah kadmia ve 100 ml analyzovaného roztoku? $M_r(\text{Cd}) = 112.41$

$$I = \kappa \cdot c$$



- Roztok kademnaté soli poskytl střední limitní proud 48.6 μA . Když byl ke vzorku **přidán stejný objem standardu** koncentrace $5.50 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, proud měl hodnotu 61.5 μA . Jaká je látková koncentrace a hmotnostní obsah kadmia ve 100 ml analyzovaného roztoku? $M_r(\text{Cd}) = 112.41$

$$48.6 = \kappa \cdot c_x \quad \kappa = \frac{48.6}{c_x}$$

$$61.5 = \kappa \cdot \left(\frac{V_x \cdot c_x}{V_x + V_s} + \frac{V_s \cdot 5.5 \cdot 10^{-4}}{V_x + V_s} \right) = \frac{48.6}{c_x} \cdot \left(\frac{10 \cdot c_x}{20} + \frac{10 \cdot 5.5 \cdot 10^{-4}}{20} \right) \Rightarrow c_x = 3.59 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 4 \frac{\text{mg}}{100 \text{ ml}}$$

- Látková koncentrace kadmia je $3.6 \times 10^{-4} \text{ M}$, hmotnostní obsah je 4 mg ve 100 ml vzorku.



- Vzorek 1.0 g obsahující železo byl rozpuštěn a doplněn na 100 ml. Podíl 20 ml byl polarografován – limitní difúzní proud železa měl hodnotu 42.0 μA .
Ke zbývající části (80 ml) bylo přidáno 5.00 ml 0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ a podíl 20 ml takto upraveného roztoku poskytl limitní proud 58.5 μA . Jaká je látková koncentrace Fe^{2+} -iontů v původním roztoku?

$$I = \kappa \cdot c$$



- Vzorek 1.0 g obsahující železo byl rozpuštěn a doplněn na 100 ml. Podíl 20 ml byl polarografován – limitní difúzní proud železa měl hodnotu 42.0 μA .
Ke zbývající části (80 ml) bylo přidáno 5.00 ml 0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ a podíl 20 ml takto upraveného roztoku poskytl limitní proud 58.5 μA . Jaká je látková koncentrace Fe^{2+} -iontů v původním roztoku?

$$42 = \kappa \cdot c_x \quad \kappa = \frac{42}{c_x}$$

$$58.5 = \kappa \cdot \left(\frac{80 \cdot c_x}{85} + \frac{5 \cdot 0.01}{85} \right) \quad c = \frac{n}{V} = \frac{n_1 + n_2}{V} = \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{V_{x+s}}$$

$$58.5 = \frac{42}{c_x} \cdot \left(\frac{80 \cdot c_x}{85} + \frac{5 \cdot 0.01}{85} \right) \Rightarrow c_x = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

- Látková koncentrace Fe^{2+} iontů v roztoku je $1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$.



- Vzorek 1.0 g obsahující železo byl rozpuštěn a doplněn na 100 ml. Podíl 20 ml byl polarografován – limitní difúzní proud železa měl hodnotu 42.0 μA .
Ke zbývající části (80 ml) bylo přidáno 5.00 ml 0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ a podíl 20 ml takto upraveného roztoku poskytl limitní proud 58.5 μA . Jaká je látková koncentrace Fe^{2+} -iontů v původním roztoku?

$$\frac{c_x}{c_s} = \frac{h_x}{h_s}$$

- ! — Vzorek 1.0 g obsahující železo byl rozpuštěn a doplněn na 100 ml. Podíl 20 ml byl polarografován – limitní difúzní proud železa měl hodnotu 42.0 μA .
 Ke zbývající části (80 ml) bylo přidáno 5.00 ml 0.01M $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ a podíl 20 ml takto upraveného roztoku poskytl limitní proud 58.5 μA . Jaká je látková koncentrace Fe^{2+} -iontů v původním roztoku?

$$\frac{c_x}{c_s} = \frac{h_x}{h_s} \quad \frac{n_x}{n_s} = \frac{I_x}{I_s} \quad \frac{I_x}{I_s} = \frac{n_x}{n_s} = \frac{c_x \cdot V_x}{c_s \cdot V_s} = \frac{c_x \cdot 20}{\frac{c_x \cdot 80 + 5 \cdot 0.01}{85} \cdot 20} = \frac{85 \cdot c_x}{c_x \cdot 80 + 5 \cdot 0.01}$$

$$\frac{42}{58.5} = \frac{85 \cdot c_x}{c_x \cdot 80 + 5 \cdot 0.01} \Rightarrow c_x = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{M}$$

$$c = \frac{n}{V} = \frac{n_1 + n_2}{V} = \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{V_{x+s}}$$

- Látková koncentrace Fe^{2+} iontů v roztoku je $1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$.

M U N I
S C I

Další příklady

$$J = \frac{I_{ds}}{c_s \cdot m_h^{2/3} \cdot \tau^{1/6}} \quad c_x = \frac{I_{dx}}{J \cdot m_h^{2/3} \cdot \tau^{1/6}}$$

- Polarograficky byl stanoven obsah kadmia v zinkové rudě *absolutní metodou*. Při analýze byl rozpuštěn 1 g vzorku a po doplnění na 50 ml se změřila hodnota difúzního proudu $I_d = 11 \mu\text{A}$. Bylo použito kapiláry, jejíž konstanty jsou: $m_h = 1.5 \text{ mg/s}$, $\tau = 4 \text{ s}$. Ke stanovení konstanty difúzního proudu J se použil $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ roztoku síranu kademnatého. Difúzní proud tohoto roztoku je $8.3 \mu\text{A}$ při použití kapiláry, jejíž konstanty jsou $m_h = 1.37 \text{ mg/s}$, $\tau = 3.9 \text{ s}$.
- Vypočítejte obsah kadmia v rudě v procentech. $M_{\text{Cd}} = 112.41 \text{ g/mol}$.

$$J = \frac{I_{ds}}{c_s \cdot m_h^{2/3} \cdot \tau^{1/6}} \quad c_x = \frac{I_{dx}}{J \cdot m_h^{2/3} \cdot \tau^{1/6}}$$

- Polarograficky byl stanoven obsah kadmia v zinkové rudě *absolutní metodou*. Při analýze byl rozpuštěn 1 g vzorku a po doplnění na 50 ml se změřila hodnota difúzního proudu $I_d = 11 \mu\text{A}$. Bylo použito kapiláry, jejíž konstanty jsou: $m_h = 1.5 \text{ mg/s}$, $\tau = 4 \text{ s}$. Ke stanovení konstanty difúzního proudu J se použil $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ roztoku síranu kademnatého. Difúzní proud tohoto roztoku je $8.3 \mu\text{A}$ při použití kapiláry, jejíž konstanty jsou $m_h = 1.37 \text{ mg/s}$, $\tau = 3.9 \text{ s}$.
- Vypočítejte obsah kadmia v rudě v procentech. $M_{\text{Cd}} = 112.41 \text{ g/mol}$.

$$J = \frac{I_{ds}}{c_s \cdot m_h^{2/3} \cdot \tau^{1/6}} = \frac{8.3 \cdot 10^{-6}}{3 \cdot 10^{-4} \cdot 1.37^{2/3} \cdot 3.9^{1/6}} = 0.01787 \text{ A} \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{mg} \cdot \text{s})$$

$$c_x = \frac{I_{dx}}{J \cdot m_h^{2/3} \cdot \tau^{1/6}} = \frac{11 \cdot 10^{-6}}{0.01787 \cdot 1.5^{2/3} \cdot 4^{1/6}} = 3.73 \cdot 10^{-4} \text{ M} = 0.042 \frac{\text{g}}{\text{l}} = 2.09 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{50 \text{ ml}} = 0.21 \%$$

- Obsah kadmia v rudě je 0.21 %.

$$\frac{c_x}{c_s} = \frac{h_x}{h_s}$$

– Obsah manganu v kyzových výpalcích byl stanoven polarograficky *metodou normálního vzorku*.

Do roztoku upraveného pro polarografické měření bylo převedeno 2.5 g vzorku a objem doplněn na 250 ml. Výška vlny manganatých iontů činila 36 mm. Stejným způsobem ze stejně velké navážky byl připraven roztok normálního vzorku s obsahem 0.53 % manganu, dávající vlnu výšky 43 mm. Vypočítejte obsah manganu.

$$\frac{c_x}{c_s} = \frac{h_x}{h_s}$$

- Obsah manganu v kyzových výpalcích byl stanoven polarograficky *metodou normálního vzorku*.

Do roztoku upraveného pro polarografické měření bylo převedeno 2.5 g vzorku a objem doplněn na 250 ml. Výška vlny manganatých iontů činila 36 mm. Stejným způsobem ze stejně velké navážky byl připraven roztok normálního vzorku s obsahem 0.53 % manganu, dávající vlnu výšky 43 mm. Vypočítejte obsah manganu.

$$\frac{c_x}{c_s} = \frac{h_x}{h_s} \implies c_x = \frac{h_x c_s}{h_s} = \frac{36 \cdot 0.53}{43} = 0.44 \%$$

- Ve vzorku kyzových výpalků je 0.44 % manganu.

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_x}{(V_x + V_s) \cdot h_s - V_x \cdot h_x} \right] \cdot c_s$$

- Při polarografickém stanovení zinku ve slitině hořčíku bylo použito *metody přídavku standardu s jedním roztokem*. Vzorek slitiny o váze 1 g byl rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové a roztok upraven a doplněn na 250 ml. K 10 ml tohoto roztoku, poskytujícího vlnu výšky 37 mm, byly přidány 2 ml 5×10^{-3} M standardního roztoku síranu zinečnatého a po provedení elektrolýzy byla naměřena výška vlny 63 mm. Vypočítejte obsah zinku v procentech. $M_{\text{Zn}} = 65.38$ g/mol.

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_x}{(V_x + V_s) \cdot h_s - V_x \cdot h_x} \right] \cdot c_s$$

- Při polarografickém stanovení zinku ve slitině hořčíku bylo použito *metody přídavku standardu s jedním roztokem*. Vzorek slitiny o váze 1 g byl rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové a roztok upraven a doplněn na 250 ml. K 10 ml tohoto roztoku, poskytujícího vlnu výšky 37 mm, byly přidány 2 ml 5×10^{-3} M standardního roztoku síranu zinečnatého a po provedení elektrolýzy byla naměřena výška vlny 63 mm. Vypočítejte obsah zinku v procentech. $M_{Zn} = 65.38$ g/mol.

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_x}{(V_x + V_s) \cdot h_s - V_x \cdot h_x} \right] \cdot c_s = \left[\frac{2 \cdot 37}{(10 + 2) \cdot 63 - 10 \cdot 37} \right] \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 9.59 \cdot 10^{-4} M$$

$$c_x = 9.59 \cdot 10^{-4} M = 0.0627 \frac{g}{l} = 6.27 \cdot 10^{-4} \frac{g}{10 ml}$$

$$c_{slitiny} = \frac{1}{250} \cdot 10 = 0.04 \frac{g}{10ml}$$

0.04	100 %
$6.27 \cdot 10^{-4}$	x % = 1.57 %

- Ve vzorku slitiny je 1.57 % zinku.

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_1}{(h_2 - h_1) \cdot V} \right] \cdot c_s$$

- Obsah niklu v hliníkové slitině byl stanoven polarograficky *metodou přidavku standardu se dvěma roztoky*. K jednomu ze dvou roztoků připravených souběžně rozpuštěním 1 g slitiny bylo přidáno 20 ml 0.01 M NiSO₄. Po úpravě roztoku k polarografování byly objemy doplněny na 100 ml a podrobeny analýze. Vlna nikelnatých iontu ve vzorku měla výšku 37.5 mm, vlna s přidavkem byla 60 mm vysoká. Vypočítejte obsah niklu v procentech. $M_{\text{Ni}} = 58.69 \text{ g/mol}$

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_1}{(h_2 - h_1) \cdot V} \right] \cdot c_s$$

- Obsah niklu v hliníkové slitině byl stanoven polarograficky *metodou přidavku standardu se dvěma roztoky*. K jednomu ze dvou roztoků připravených souběžně rozpuštěním 1 g slitiny bylo přidáno 20 ml 0.01 M NiSO₄. Po úpravě roztoku k polarografování byly objemy doplněny na 100 ml a podrobeny analýze. Vlna nikelnatých iontu ve vzorku měla výšku 37.5 mm, vlna s přidavkem byla 60 mm vysoká. Vypočítejte obsah niklu v procentech. M_{Ni} = 58.69 g/mol

$$c_x = \left[\frac{V_s \cdot h_1}{(h_2 - h_1) \cdot V} \right] \cdot c_s = \left[\frac{20 \cdot 37.5}{(60 - 37.5) \cdot 100} \right] \cdot 0.01 = 3.3 \cdot 10^{-3} M = 0.1956 \frac{g}{l} = 0.01956 \frac{g}{100 ml}$$

$$\begin{array}{l} 1 \dots\dots\dots 100 \% \\ 0.01956 \dots\dots\dots x \% = 1.96 \% \end{array}$$

- Ve vzorku slitiny je 1.96 % niklu.

$$c_x = \left[\frac{(c_2 - c_1)}{(h_2 - h_1)} \right] \cdot h_x$$

- Obsah As(III) ve vodě může být stanoven metodou DPP v 1M HCl. Sken polarizačního potenciálu se provádí rychlostí 5 mV/s, $E_p = -0.44$ V (vs. SKE) je projevem redukce As(III) na As(0). *Kalibrační závislost* byla sestrojena z následujících dat.
- Jaká je koncentrace As(III) ve vzorku vody, jestliže DPP-pík arsenitých solí je 1.37 μ A?

c_{As} [μ mol·l ⁻¹]	1	3	6	9
I_p [μ A]	0.298	0.947	1.830	2.720

$$c_x = \left[\frac{(c_2 - c_1)}{(h_2 - h_1)} \right] \cdot h_x$$

- Obsah As(III) ve vodě může být stanoven metodou DPP v 1M HCl. Sken polarizačního potenciálu se provádí rychlostí 5 mV/s, $E_p = -0.44$ V (vs. SKE) je projevem redukce As(III) na As(0). *Kalibrační závislost* byla sestrojena z následujících dat.
- Jaká je koncentrace As(III) ve vzorku vody, jestliže DPP-pík arsenitých solí je 1.37 μ A?

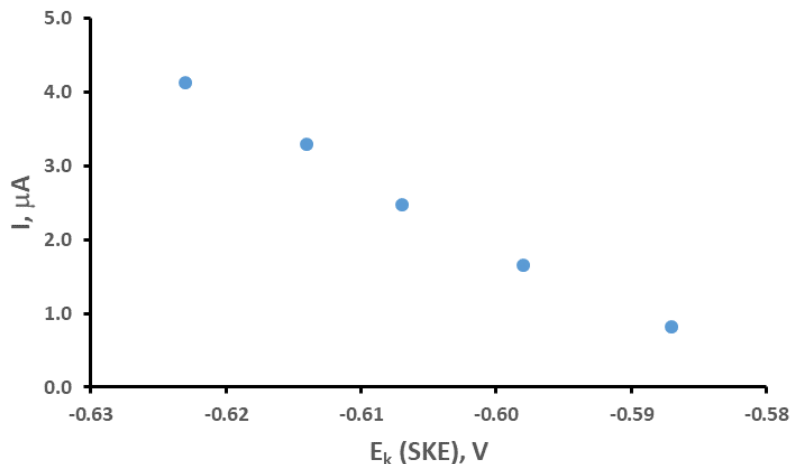
c_{As} [μ mol \cdot l $^{-1}$]	1	3	6	9
I_p [μ A]	0.298	0.947	1.830	2.720

$$c_x = \left[\frac{(c_2 - c_1)}{(h_2 - h_1)} \right] \cdot h_x = \left[\frac{9 - 3}{2.720 - 0.947} \right] \cdot 1.37 = 4.64 \mu\text{mol/l}$$

- Koncentrace As(III) solí je 4.64 μ mol/l.

- Při záznamu vratné katodické vlny byly naměřeny uvedené hodnoty proudů. Střední limitní difúzní proud $I_{k,lim}$ je $5.51 \mu\text{A}$ (25°C). Vypočítejte počet vyměněných elektronů v elektrodové reakci. Vypočítejte standardní potenciál (proti SHE) redoxního páru elektrodové reakci za předpokladu, že aktivní a difúzní koeficienty oxidované i redukované formy jsou shodné a $E_{SKE} = 0.241 \text{ V}$. SHE – standardní vodíková elektroda.

E_k (SKE), V	-0.587	-0.598	-0.607	-0.614	-0.623
I , μA	0.82	1.65	2.48	3.30	4.13



$$-0.598 = E_{1/2} + \left(\frac{0.0592}{z}\right) \log \frac{5.51 - 1.65}{1.65}$$

$$-0.614 = E_{1/2} + \left(\frac{0.0592}{z}\right) \log \frac{5.51 - 3.3}{3.3}$$

$$\Downarrow$$

$$z = 2.009$$

$$-0.598 = E_{1/2} + \left(\frac{0.0592}{z}\right) \log \frac{5.51 - 1.65}{1.65}$$

$$\Downarrow$$

$$E_{1/2}(SKE) = -0.598 - \left(\frac{0.0592}{2}\right) \log \frac{5.51 - 1.65}{1.65}$$

$$E_{1/2}(SKE) = -0.607 \text{ V}$$

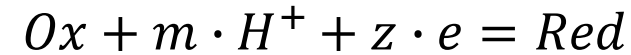
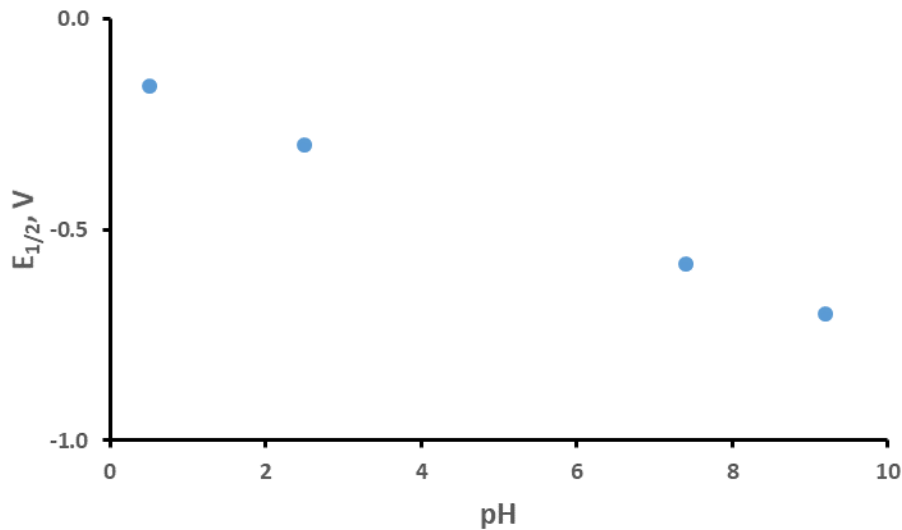
$$E^0(SHE) = -0.607 + 0.241 = -0.367 \text{ V}$$

$$E = E_{1/2} + \left(\frac{0.0592}{z}\right) \log \frac{I_{k,lim} - I}{I}$$

$E_{1/2}$ – půlmnožový potenciál (odpovídá E^0)
 $I_{k,lim}$ – střední limitní proud

- Při redukci nitrobenzenu v tlumivých roztocích uvedených hodnot pH byly pro vratnou vlnu zaznamenány tyto hodnoty půlvlnových potenciálů. Určete počet iontů vodíku v rovnici elektrodové reakce, je-li $n = 6$.

pH	0.5	2.5	7.4	9.2
$E_{1/2}$, V	-0.16	-0.30	-0.58	-0.70



$$E = E^0 - \underbrace{\left(\frac{0.0592}{z}\right) m \cdot pH}_{E_{1/2}} - \left(\frac{0.0592}{z}\right) \log \frac{I}{I_d - I}$$

$$-0.3 = E^0 - \left(\frac{0.0592}{6}\right) m \cdot 2.5$$

$$-0.7 = E^0 - \left(\frac{0.0592}{6}\right) m \cdot 9.2$$

⇓

$$m = 6$$