

# Metody elektroanalytické

## Důležité veličiny

- proud  $I$  (ampér - A)
- náboj  $Q$  (coulomb - C)
- napětí, potenciál  $U$ ,  $E$ ,  $\varphi$   
(volt - V)
- odpor  $R$  (ohm -  $\Omega$ ),  
vodivost  $G$  (siemens - S)
- teplota  $T$  (K), látkové množství  $n$  (mol)

$$Q = \int_0^t I dt$$

# **Metody elektroanalytické**

## **Základní pojmy**

- **isolant - materiál, který nevede elektrický proud**
- **vodiče - schopnost vést elektrický proud**
  - **1. druh - přenašeče - elektrony**
    - **KOVY**
  - **2. druh - přenašeče - ionty**
    - **ELEKTROLYTY**
- **polovodiče - páry „elektron-díra“**

# **Metody elektroanalytické**

## **Základní pojmy - transportní děje**

- **pohyb částic v roztocích (elektrolytů)**
  - **migrace (iontů)** - pohyb nabitých částic
    - **vliv elektrického pole**
  - **difuze**
    - **děj řízený koncentračním spádem**
  - **konvekce**
    - **transport účinkem vnějších mechanických sil**

# Metody elektroanalytické

- **pohyb částic v roztocích**
  - **migrace**
    - **vliv elektrického pole**
    - „orientovaný“ **transport nabitých částic - iontů**
      - » vznik proudu  $I$
      - » potenciálový rozdíl  $\Delta\varphi$
      - » odpor elektrolytu  $R$  (**vodivost  $G$** )

$$\Delta\varphi = R I$$

$$R = 1/G = (\rho b) / A$$

$\rho$  - měrný odpor,  $b$  - délka sloupce vodiče  
o základně  $A$

# Metody elektroanalytické

- pohyb částic v roztocích

- migrace

- $\Delta\varphi / b = \rho I / A$

- ↗ a tedy gradient potenciálu („spád“)

- ↗  $|\text{grad } \Delta\varphi| = \rho J$

- ↗ kde  $J$  je proudová hustota

- ↗  $\gamma = 1/\rho$  je měrná vodivost

# Metody elektroanalytické

- pohyb částic v roztocích
  - migrace
    - vodivost roztoku elektrolytu
      - funkce koncentrace iontů
  - pro jednotlivou látku
    - » molární vodivost  $\Lambda$
    - »  $\Lambda = \gamma / (1000) c$
    - »  $\Lambda^0$  - molární vodivost při nekonečném zředění

# Metody elektroanalytické

- pohyb částic v roztocích

- migrace

- molární vodivost  $\Lambda$

- » *iontové molární vodivosti  
kationtů a aniontů*

**silný elektrolyt  $A_m B_n$**

$$\Lambda^0 = m \lambda_A^0 + n \lambda_B^0$$

**Kohlrauschův zákon**

**o nezávislé migraci iontů**

# Metody elektroanalytické

- pohyb částic v roztocích
  - migrace
  - slabý elektrolyt AB
    - nutno uvažovat jeho neúplnou disociaci
    - disociační konstanta

$$K_{AB} = \frac{[A][B]}{[AB]} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda^0 (\Lambda^0 - \Lambda)}$$

- $\Lambda^0(\text{HAc}) = \Lambda^0(\text{NaAc}) + \Lambda^0(\text{HCl}) - \Lambda^0(\text{NaCl})$

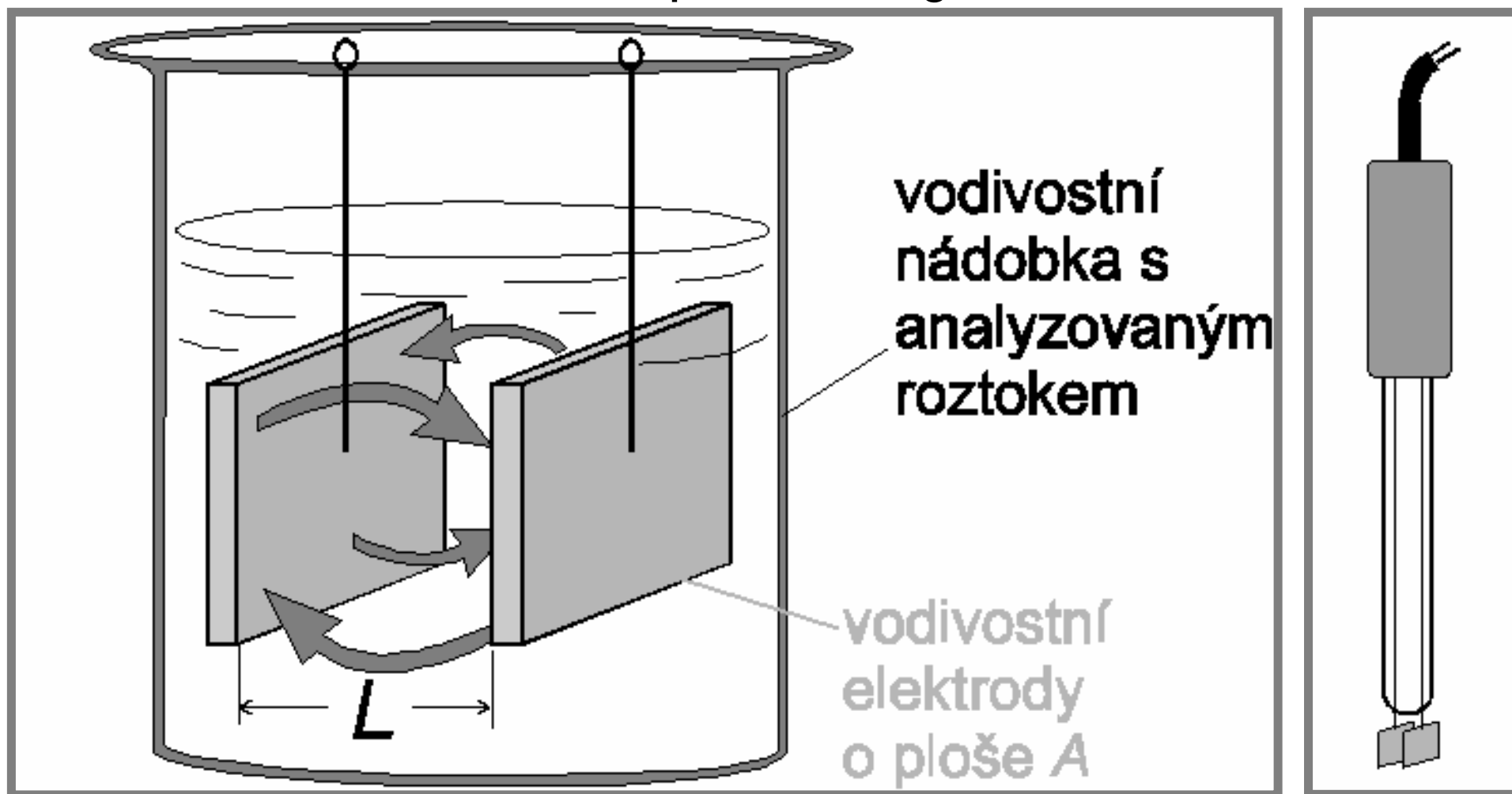


# Metody elektroanalytické

- **pohyb částic v roztocích**
  - migrace
    - **molární vodivost  $\Lambda$** 
      - » *závisí i na typu rozpouštědla (jeho permitivitě)*
      - » *vznik iontových asociátů v méně polárních rozpouštědlech*
  - **měření vodivosti -  
KONDUKTOMETRIE**

# Metody elektroanalytické

**Konduktometrie** - nesledujeme elektrodové reakce  
- „pouze“ migrace iontů



# **Metody elektroanalytické**

## **Konduktometrie - neselektivní metoda**

- **konduktometrické cely, konduktometry**
- **vkládání střídavého napětí na dvojici inertních elektrod (platinové)**
  - **VHODNÁ VELIKOST a VZDÁLENOST elektrod dle míry vodivosti roztoku**
  - **eliminace polarizace elektrod**
  - **eliminace elektrolýzy roztoku**
  - **eliminace vytváření koncentračních gradientů**
  - **pro přesná měření - stabilizace teploty**

# **Metody elektroanalytické**

## **Konduktometrie**

- **přímá konduktometrie**
  - **přímé zjišťování koncentrace analytu na základě změření vodivosti roztoku - KONTROLA ČISTOTY VODY**
    - **DETEKCE V ELEKTROSEPARAČNÍCH METODÁCH**
  - **nutná kalibrace před vlastním měřením**
    - **měření roztoku známého elektrolytu a známé koncentraci při stabilizované teplotě (určení odporové konstanty vodivostního článku)**
- **konduktometrické titrace**
  - **změny vodivosti během titrace**
  - **určení bodu ekvivalence - „průsečík lineárních větví“**

# Metody elektroanalytické

## Základní pojmy - transportní děje

- pohyb částic v roztocích
  - difuze
    - děj řízený koncentračním spádem
      - rychlost transportu úměrná rozdílu koncentrací
      - **USTÁLENÁ LINEÁRNÍ DIFUSE**
        - » **1. Fickův zákon** - transport látky v čase

$$\frac{dn}{dt} = -AD \frac{dc}{dx}$$

# Metody elektroanalytické

## Základní pojmy - transportní děje

- pohyb částic v roztocích

  - difuze

  - děj řízený koncentračním spádem

    - USTÁLENÁ LINEÁRNÍ DIFUZE

      - » 2. Fickův zákon - koncentrační gradient

v čase

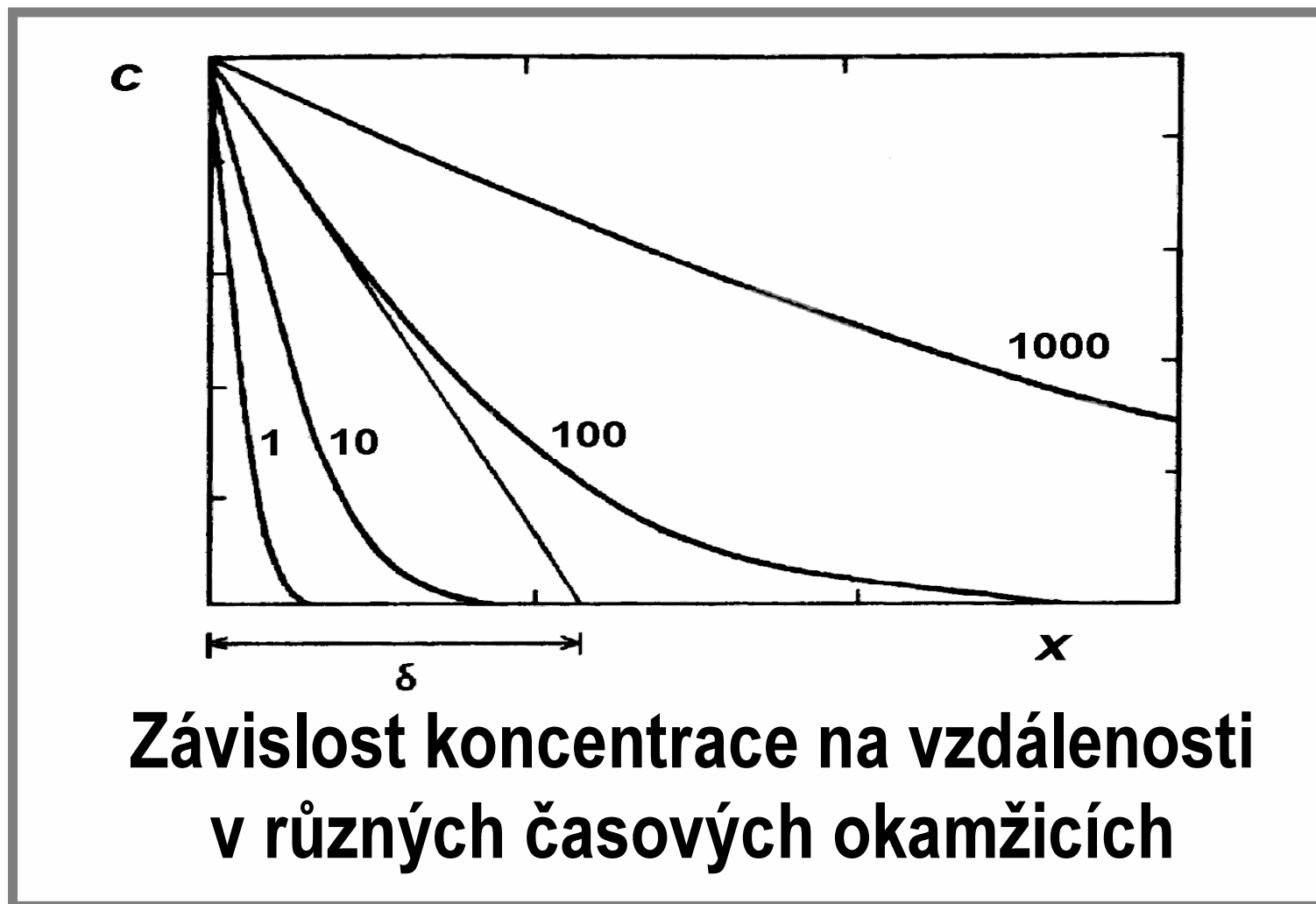
v určitém místě

$$\left( \frac{dc}{dx} \right)_{x=0} = \frac{c^0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

# Metody elektroanalytické

**difuse** - děj řízený koncentračním spádem

» USTÁLENÁ LINEÁRNÍ DIFUSE



**Závislost koncentrace na vzdálenosti  
v různých časových okamžicích**

# Metody elektroanalytické

## Základní pojmy - transportní děje

- pohyb částic v roztocích

- difuze

- děj řízený koncentračním spádem

- USTÁLENÁ LINEÁRNÍ DIFUSE

- » vzniká DIFUSNÍ VRSTVA

- o efektivní tloušťce

$$\delta = \sqrt{\pi Dt}$$



# **Metody elektroanalytické**

## **Základní pojmy - transportní děje**

- **pohyb částic v roztocích**
  - **konvekce**
    - **transport účinkem vnějších mechanických sil**
      - **míchání**
      - **třepání**
      - **pohyb daný odlišnou hustotou různých částí soustavy**
- **systemy míchané/třepané**
- **systemy nemíchané**

# Metody elektroanalytické

## Základní pojmy

- **elektroda (poločlánek)**

- soustava tvořená vodivými, vzájemně se dotýkajícími fázemi - pevnými, kapalnými nebo plynými, na styku fází (fázových rozhraních) i uvnitř fází se mohou pohybovat ionty, elektrony i molekuly, mohou zde probíhat chemické reakce, vodivost jednotlivých fází je odlišná
- soustava tvořená vodičem 1.druhu a 2.druhu, mezi nimiž může komunikovat nabitá částice (ion nebo elektron)

# **Metody elektroanalytické**

## **Základní pojmy**

- **elektroda (poločlánek)**

- kontakt dvou či více nemísitelných fází, na fázovém rozhraní - redoxní reakce, výměna nabitých částic, čehož výsledkem je potenciálový rozdíl mezi fázemi
- **FYZICKÁ REALIZACE tohoto KONTAKTU**
  - někdy za elektrodu považována pouze jedna vodivá fáze v KONTAKTu s elektrolytem

# Metody elektroanalytické

## Základní pojmy

- **elektroda (poločlánek)**

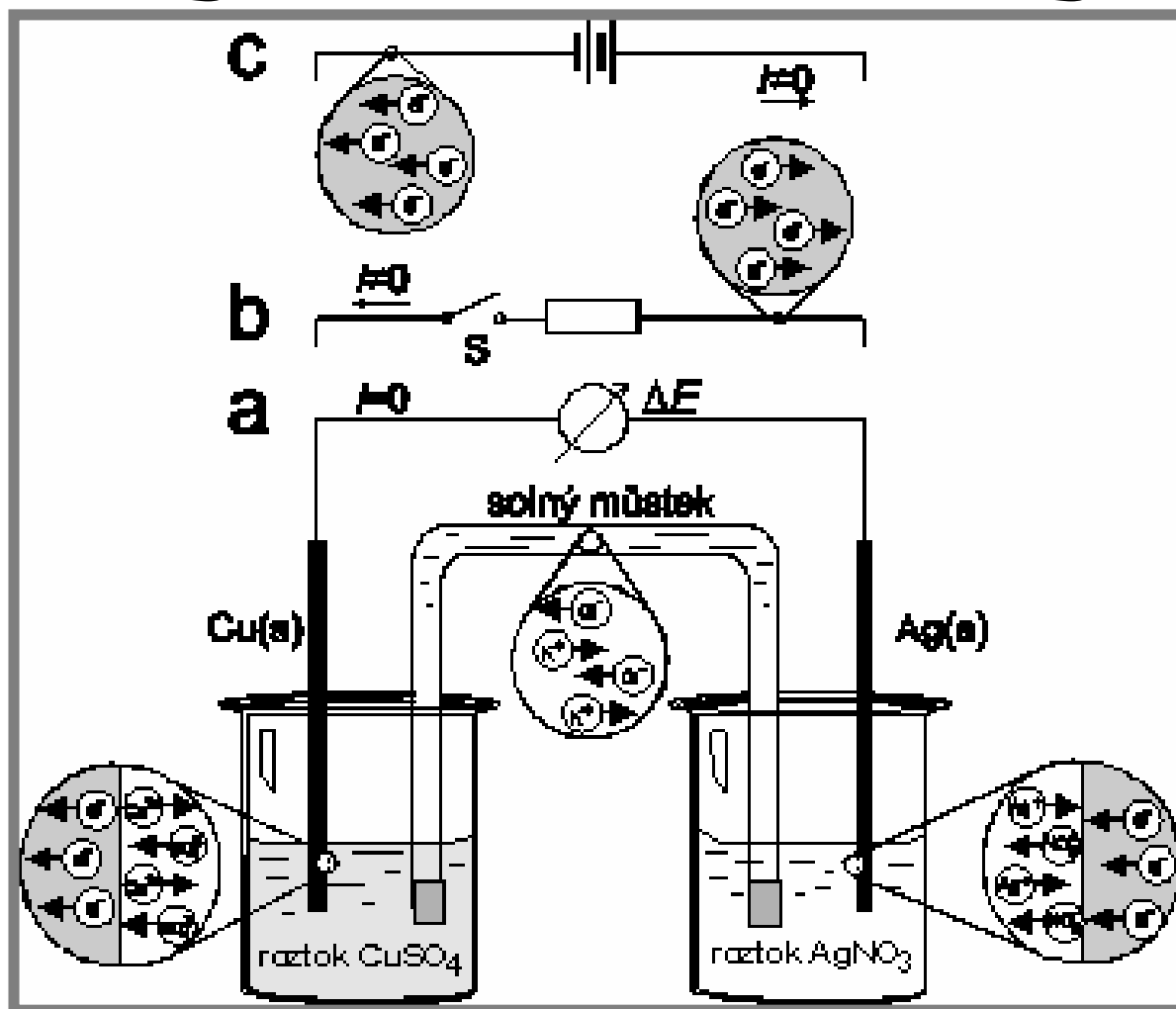
- měrná - pracovní - indikační
- referentní - srovnávací
- pomocná
  
- **anoda - probíhá na ní oxidace**
- **katoda - probíhá na ní redukce**
  
- **1. druhu** - např. kov a jeho ionty v roztoku
- **2. druhu** - např. kov, málo rozpustná sůl, anion v roztoku
- **redoxní elektrody** - redox pár v roztoku
- **membránové elektrody - ISE**

# **Metody elektroanalytické**

## **Základní pojmy**

- **minimálně dva spojené poločlánky**
  - **ČLÁNEK (elektrochemický) - CELA**
    - **s probíhající spontánní chemickou reakcí - GALVANICKÝ ČLÁNEK**
      - **článková reakce - redox reakce (součet dvou poloreakcí)**
      - **SCHÉMA (ZÁPIS) ČLÁNKU**
        - » **složení a skupenství fází**
        - » **fázová rozhraní**
        - » **solné můstky (kapalinový potenciál)**

# Metody elektroanalytické



# Metody elektroanalytické

## Základní pojmy

- při nulovém proudu měříme rovnovážné napětí článku (elektromotorické napětí) /EMF/
  - všechny přenosy náboje fázovými rozhraními a všechny probíhající reakce jsou v rovnovážném stavu
- $\Delta E = E_{\text{pravá}} - E_{\text{levá}} = E_{\text{K}} - E_{\text{A}}$  (pro galvanický článek)
  - $\Delta E > 0$  (galvanický článek - samovolný děj)
  - $\Delta E < 0$  (elektrolýza - vynucený děj)

# Metody elektroanalytické

## Základní pojmy

- Definice – potenciál elektrody  $M^{n+}/M^0$  je dán napětím článku
  - Pt,  $H_2$  (101 kPa) |  $H^+$  (a=1) ||  $M^{n+}$  |  $M^0$
  - potenciály elektrod jsou vztažené ke standardní vodíkové elektrodě
  - pro praktické účely se potenciály vyjadřují i vůči jiným referentním elektrodám
    - např. vs. SCE (standardní kalomelová elda)



# **Metody elektroanalytické**

## **Základní pojmy - potenciály**

- **potenciály standardní**
  - **používáme aktivity**
  
- **potenciály formální**
  - **používáme koncentrace**
  - **musíme definovat složení soustavy**

# **Metody elektroanalytické**

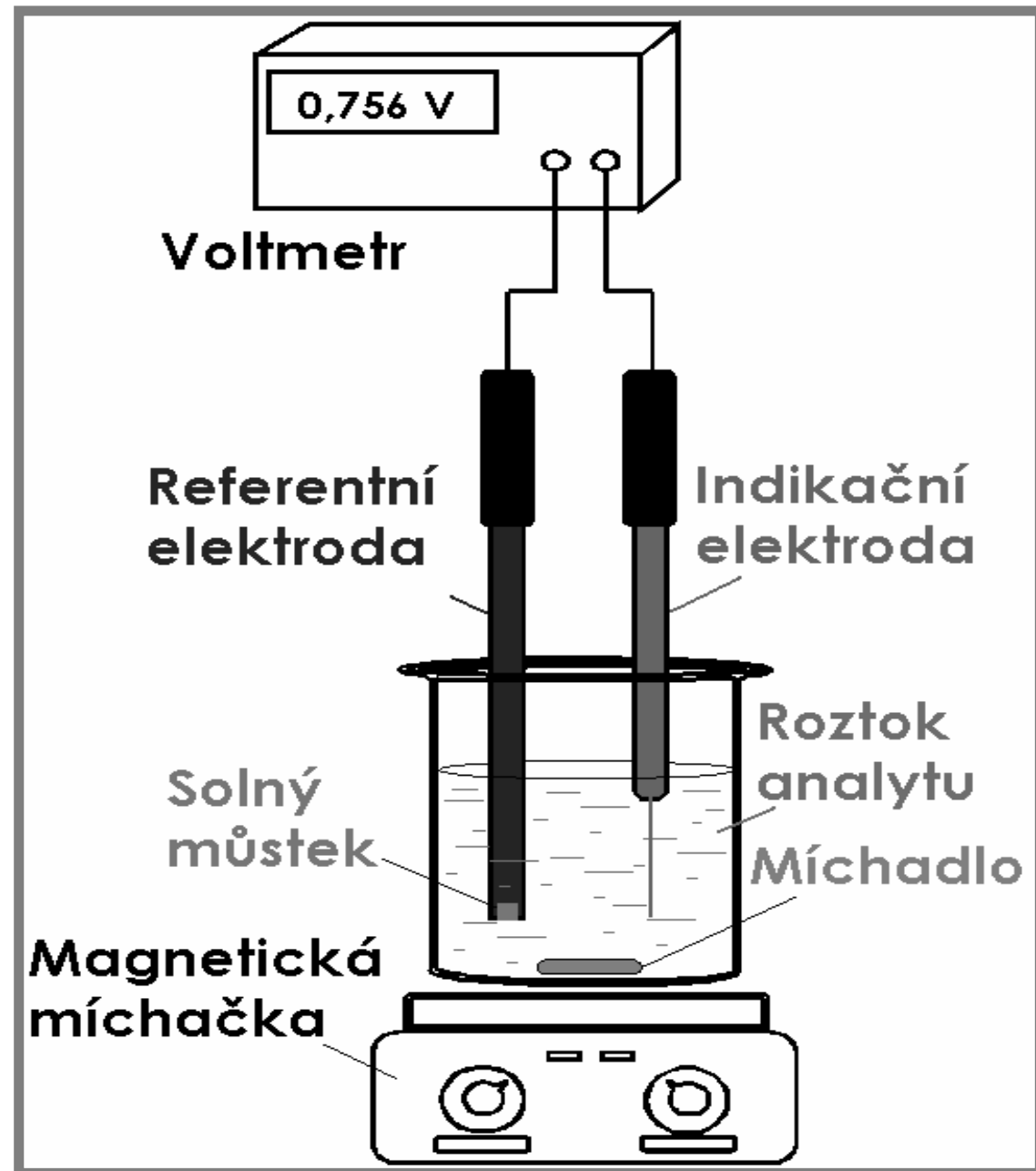
## **Statické metody**

- prakticky nulová hodnota proudu procházejícího elektrochemickým systémem
- **MĚŘENÍ POTENCIÁLŮ (NAPĚTÍ) za bezproudého“ stavu** (kompenzační metoda, velký odpor měřidla)

**POTENCIOMETRIE** - koncentrace analytu se stanovuje z napětí galvanického článku

- měrné (indikační) elektrody - potenciál závislý na koncentraci analytu
- referentní elektrody - „konstantní“ potenciál

# Metody elektroanalytické



## POTENCIOMETRIE

koncentrace  
analytu se  
stanovuje

z napětí  
galvanického  
článku

- indikační elektroda
- referentní elektroda

# **Metody elektroanalytické**

## **Potenciometrie**

### **referentní elektrody**

- reversibilní chování s souladu s Nernstovou rovnicí**
- časově stálý potenciál, nezávislý na malém proudovém zatížení**
- malá teplotní hystereze při „malých“ opakovaných změnách teploty**
- potenciál nezávislý na koncentraci stanovovaného analytu, příp. dalších složek vzorku, jejichž obsah kolísá**

# Metody elektroanalytické

## Potenciometrie

- elektrody 1. druhu  $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$

- elektrody 2. druhu  $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{X^{n-}}$

- redoxní elektrody  $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}$

koeficient  
selektivity

- membránové  $E = kons. + \frac{RT}{F} \ln \left( a_{H_3O^+} + K_S a_{Na^+} \right)$

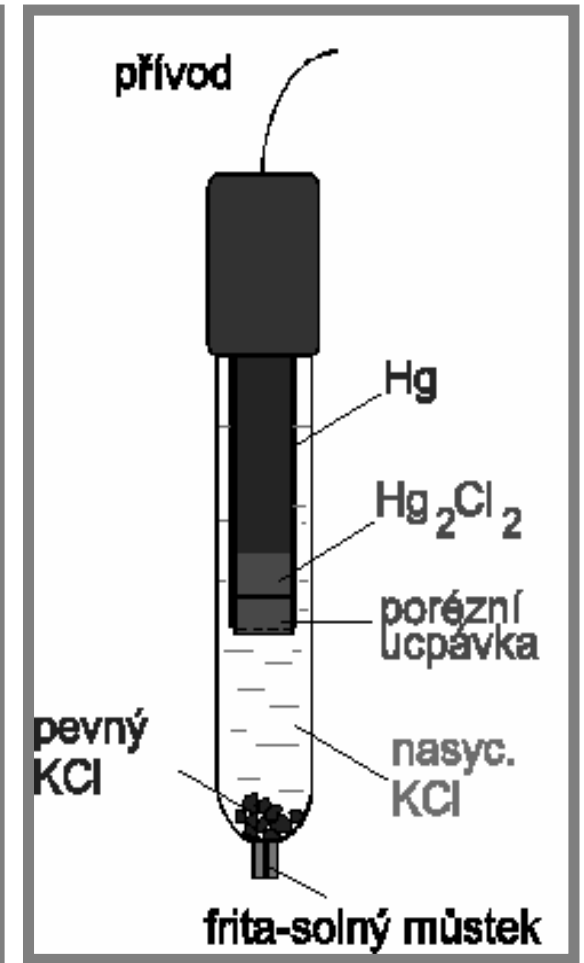
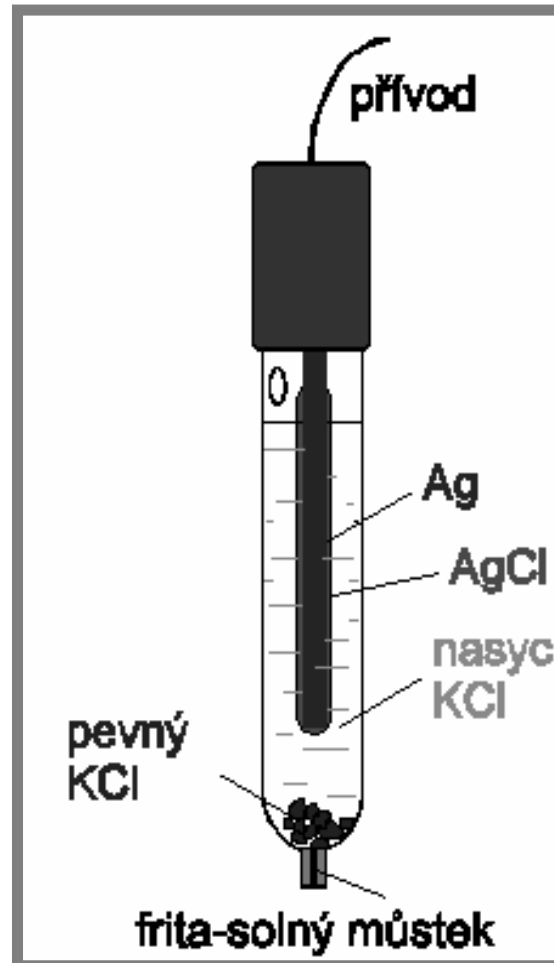
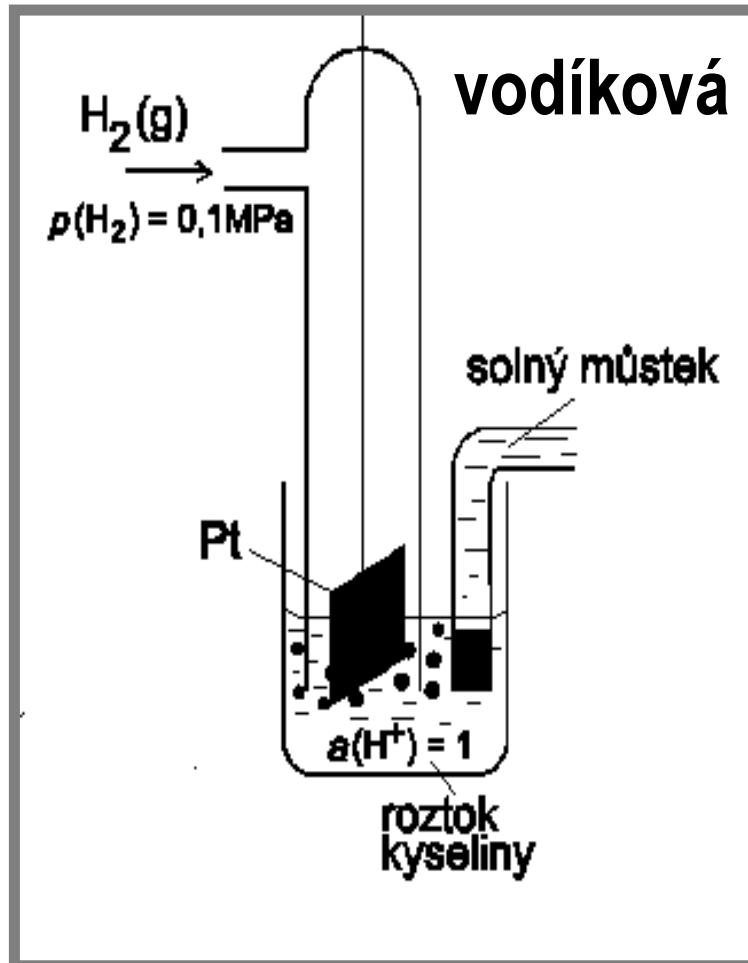
příklad pro skleněnou elektrodu

# Metody elektroanalytické

## Potenciometrie

argentchloridová

kalomelová



# Metody elektroanalytické

## Potenciometrie

- **INDIKAČNÍ ELEKTRODY**

- *kovové elektrody citlivé na vlastní ionty*

- *stříbrná elektroda*

- *Pt (Pd, Au) - drátek (terčík) pro redoxní elektrody*

- *poměr obsahu železnatých a železitých iontů*

- **MEMBRÁNOVÉ ELEKTRODY**

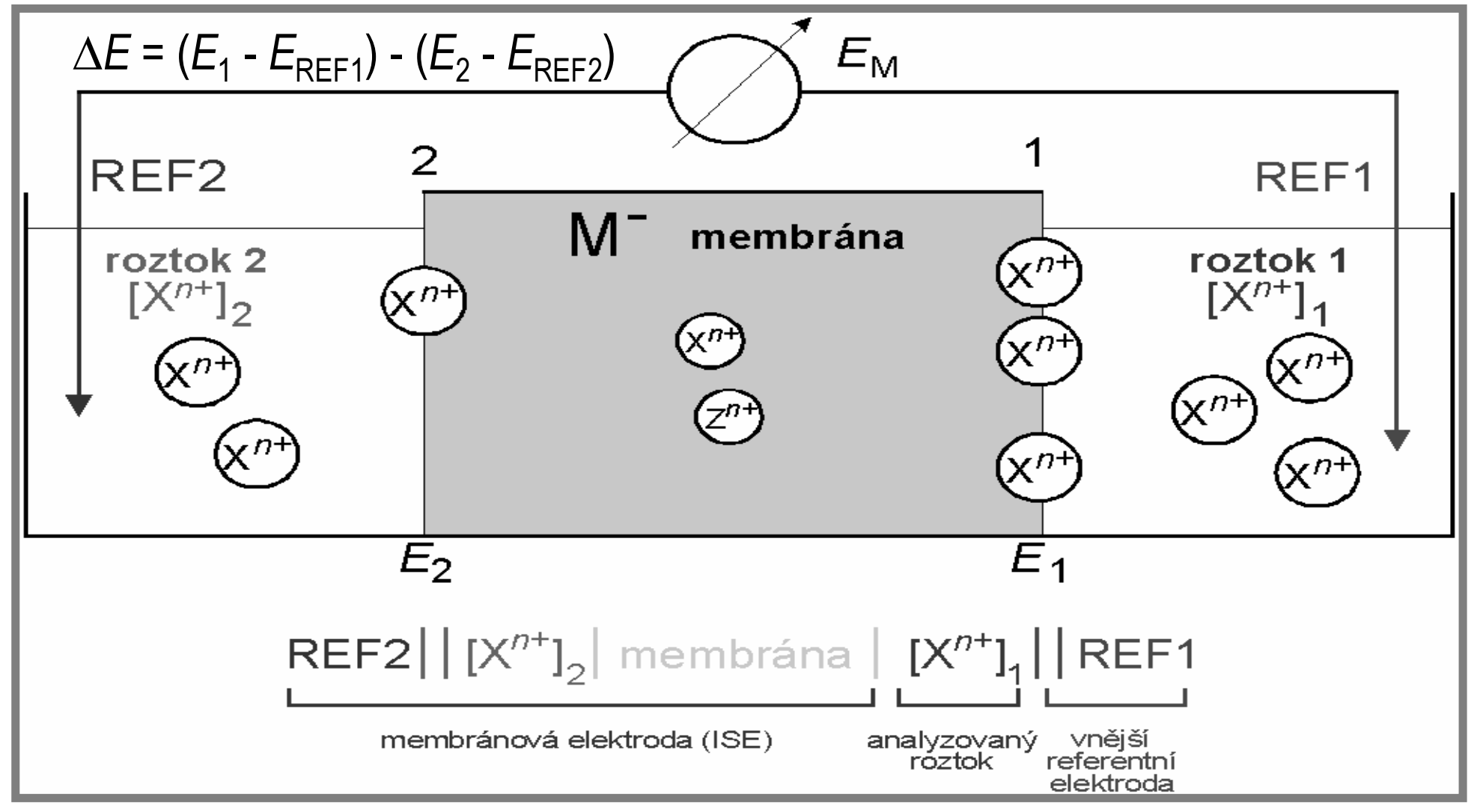
- *iontově selektivní*

**Nikolského rovnice**

$$E = \text{kons.} + \frac{RT}{z_i F} \ln \left( a_i + \sum_j K_{si,j} a_j^{\left(\frac{z_i}{z_j}\right)} \right)$$

# Metody elektroanalytické

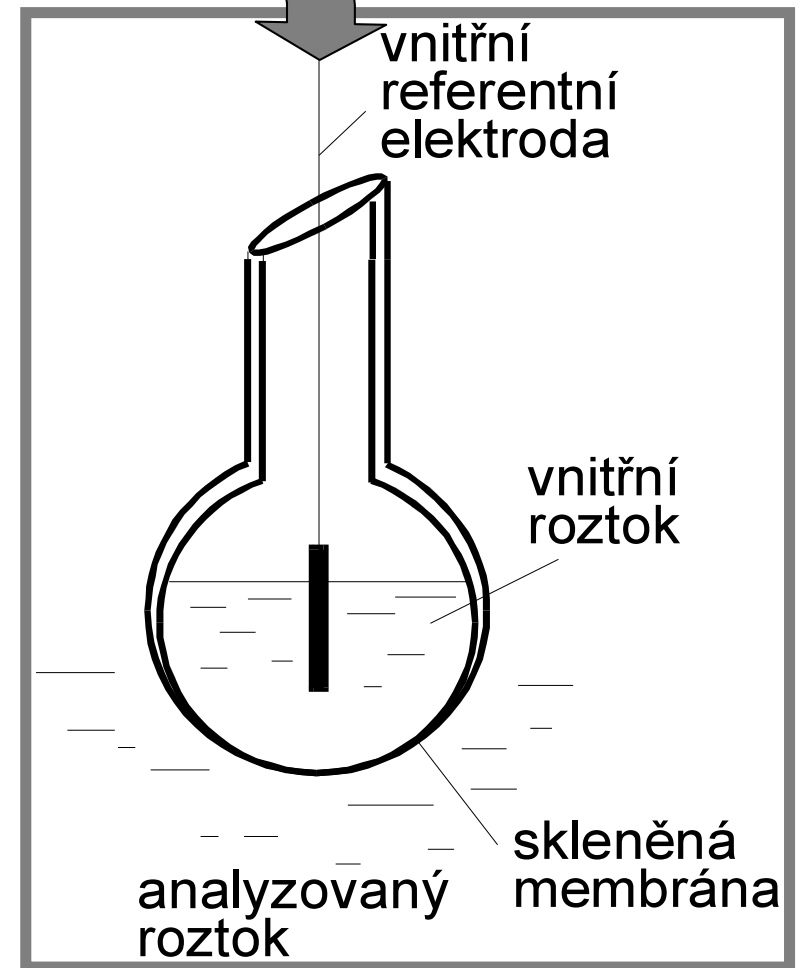
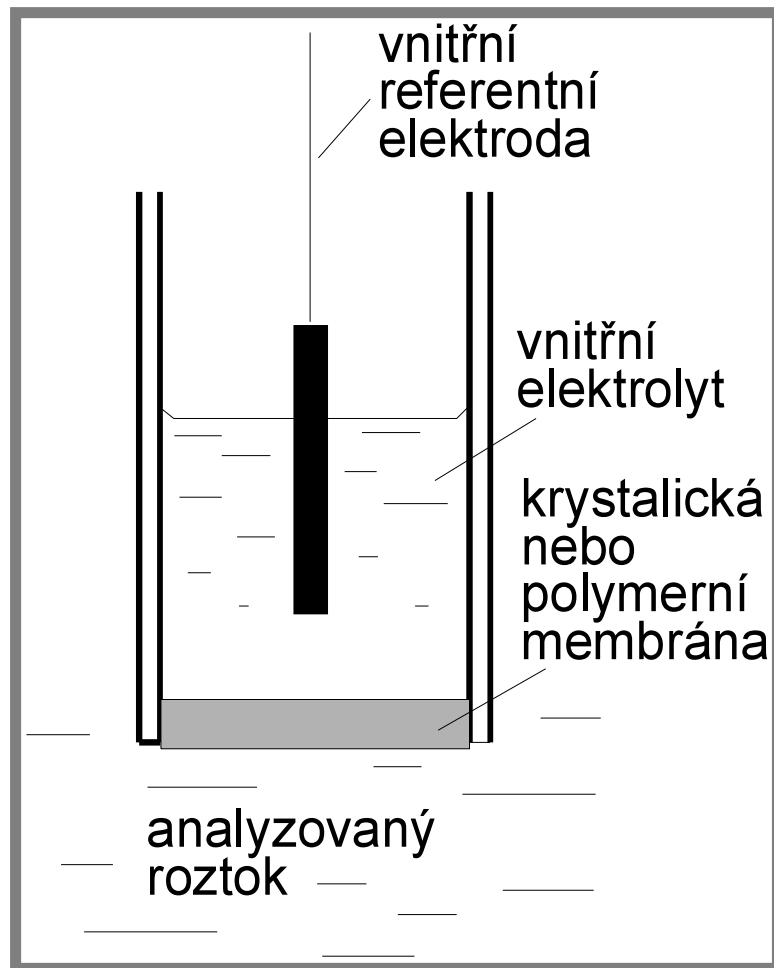
- membránové elektrody - „mebránový“ potenciál
  - selektivní na určité ionty - problém interferujících iontů





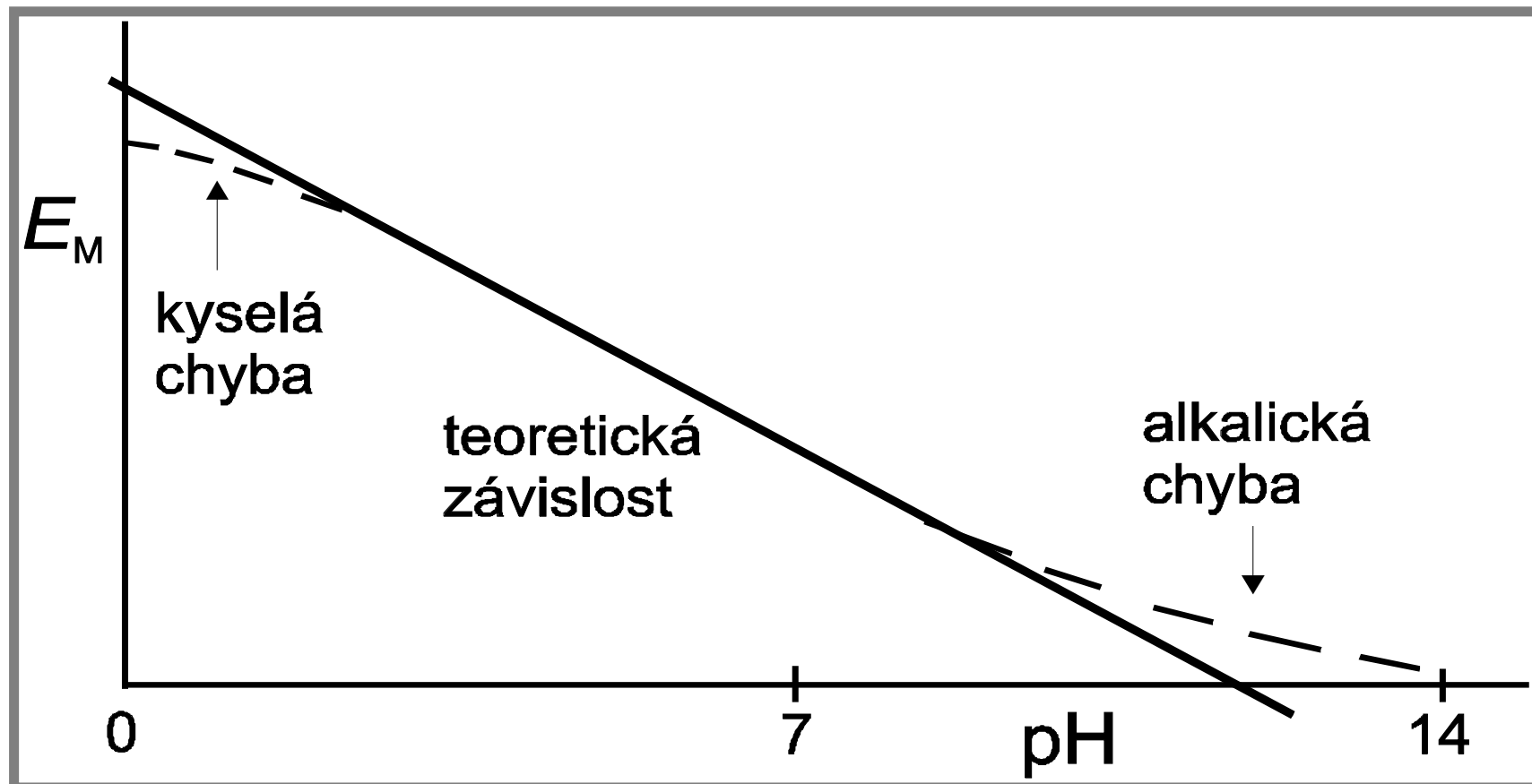
# Metody elektroanalytické

- membránové elektrody - „membránový“ potenciál
  - selektivní na určité ionty - kationty i anionty
  - **SKLENĚNÁ ELEKTRODA** - měření pH



# Metody elektroanalytické

- membránové elektrody - „mebránový“ potenciál
  - SKLENĚNÁ ELEKTRODA - měření pH
  - kombinovaná elektroda - obě REF elektrody v jednom konstrukčním bloku



# Metody elektroanalytické

- membránové elektrody - „membránový“ potenciál
  - pevná membrána - monokrystal  $\text{LaF}_3$  - **fluoridy**
  - iontoměnič v polymerní matrici (měkčené PVC)
    - **valinomycin pro  $\text{K}^+$**
    - **tetraheptylamonium pro  $\text{NO}_3^-$**
  - membrána propustná pro plyny (PP, teflon)  
hydrolyzující v roztoku ( $\text{CO}_2$ )
  - biosenzory - pro biologicky významné ionty
    - **miniaturizace - mikrosenzory**

# **Metody elektroanalytické**

## **Potenciometrie**

- **PŘÍMÁ POTENCIOMETRIE - nutná kalibrace potenciometru**
  - měření pH roztoků
  - stanovení některých kovů (kationty)
  - stanovení některých aniontů
- **POTENCIOMETRICKÉ TITRACE**
  - objektivní zjištění bodu ekvivalence
  - závislost potenciálu indikační elektrody na objemu odměrného roztoku přidaného ke vzorku
  - acidobazické titrace, redox. titrace, argentometrie, komplexometrie

# **Metody elektroanalytické**

## **Dynamické metody -**

### **vnucené, nespontánní děje**

- elektrochemickým systémem prochází PROUD
- voltametrie, amperometrie
- elektrogravimetrie, coulometrie
  - závislost proudu na potenciálu - POLARIZAČNÍ KŘIVKA
  - migrační a difusní proud
  - nabité a nenabité částice v roztoku
    - NENABITÉ částice - žádný příspěvek migrace

# **Metody elektroanalytické**

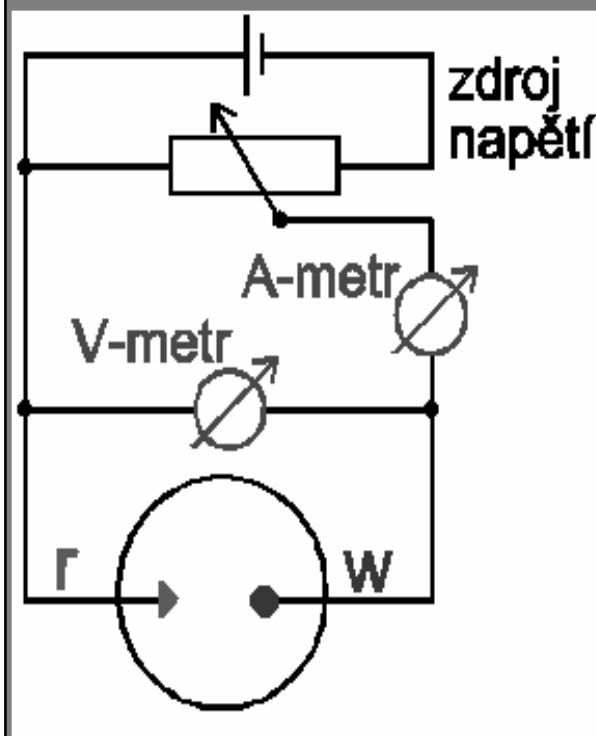
## **Voltametrie -**

### **vnucené, nespontánní děje**

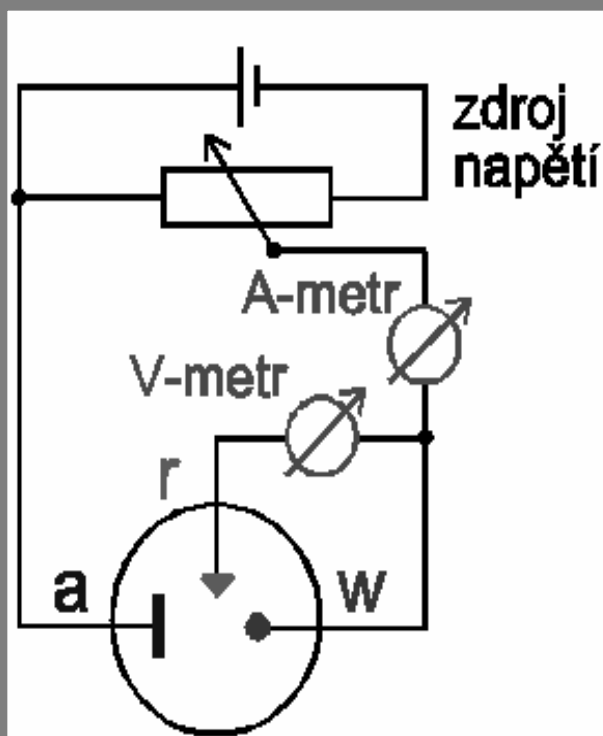
- použití elektrochemický článků jako elektrolyzérů
- závislost proudu protékajícího pracovní elektrodou na v čase proměnném potenciálu, který je na ni vkládán
- hodnota zaznamenávaného proudu je funkcí koncentrace analytu
- dvouelektrodové zapojení - pracovní a referentní
- tříelektrodové zapojení - pracovní, referentní a pomocná

# Metody elektroanalytické

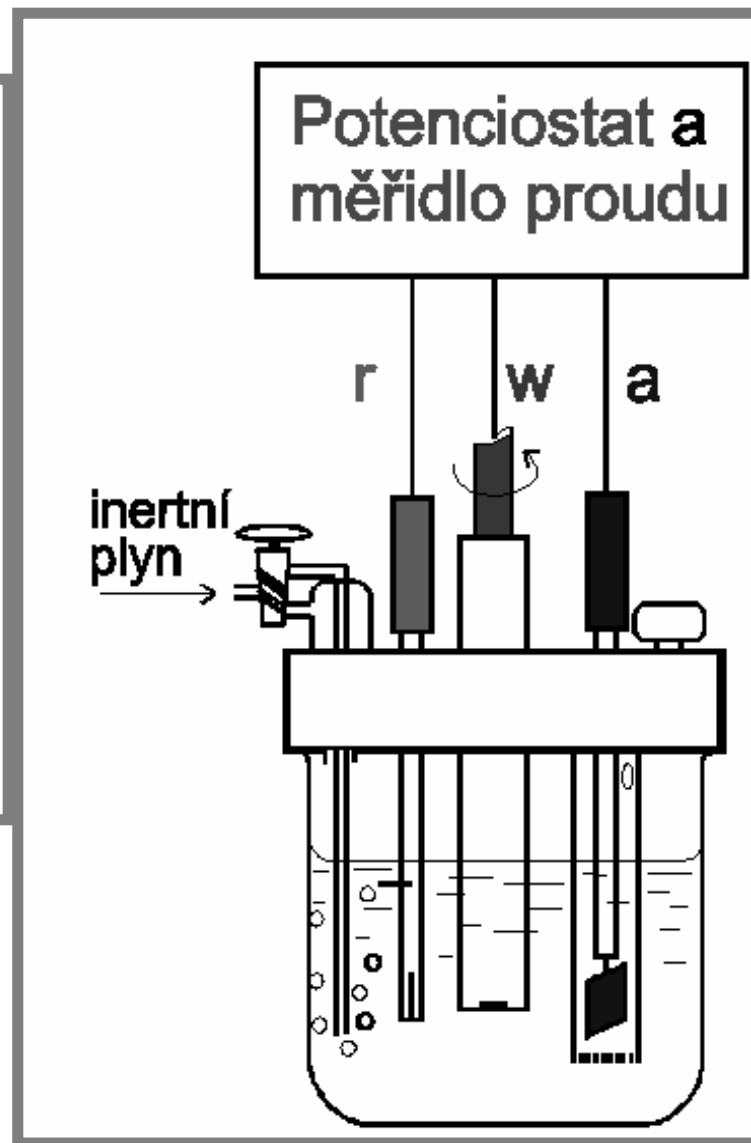
## Voltametrie



dvouelektrodové  
zapojení



tříelektrodové  
zapojení



# Metody elektroanalytické Voltametrie

- rozkladné napětí a přepětí

$$U = (E_{r,p} + \eta_p) - (E_{r,l} + \eta_l) + I R$$

polarizační potenciál

$\eta$  - **PŘEPĚTÍ (V)** - míra polarizace  
elektrod

- vliv rychlosti dějů v elektrochemické soustavě



# **Metody elektroanalytické**

## **Voltametrie**

### **Polarizace elektrod**

- článkem teče menší proud než odpovídá napětí na elektrodách
- čím menší povrch elektrody, tím větší schopnost polarizace
- **KONCENTRAČNÍ POLARIZACE**
  - limitním dějem **TRANSPORTNÍ PROCES**
- **PŘENOSOVÁ (AKTIVAČNÍ) POLARIZACE**
  - limitním dějem **REAKCE PŘENOSU NÁBOJE**

# **Metody elektroanalytické**

## **Voltametrie**

### **Polarizace elektrod**

- článkem teče menší proud než odpovídá napětí na elektrodách
- **přepětí pro vylučování kovů často zanedbatelné**
- **přepětí pro vylučování plynů na kovových elektrodách - VÝZNAMNÉ HODNOTY**
- pro vodné prostředí klíčové - přepětí vodíku na katodě
  - přepětí kyslíku na anodě

# **Metody elektroanalytické**

## **Voltametrie**

- stanovení anor. i org látek, které mohou být elektrochemicky redukovány či oxidovány - podléhají elektrolýze - depolarizátory

### **Depolarizátory**

- látky, které se při určitém potenciálu mohou oxidovat či redukovat (depolarizují elektrodu), takže elektrodou může téci proud

# Metody elektroanalytické Voltametrie

- koncentrace v blízkosti povrchu
  - eliminace vlivu konvekce a migrace
  - řídicí děj - difuze

$$(dn/dt) = k (c - c^0)$$

je-li  $c \gg c^0$  pak

$$I \sim (dn/dt) = k c$$

jedná se o IDEÁLNĚ POLARIZOVANOU  
ELEKTRODU



koncentrace  
u povrchu elektrody

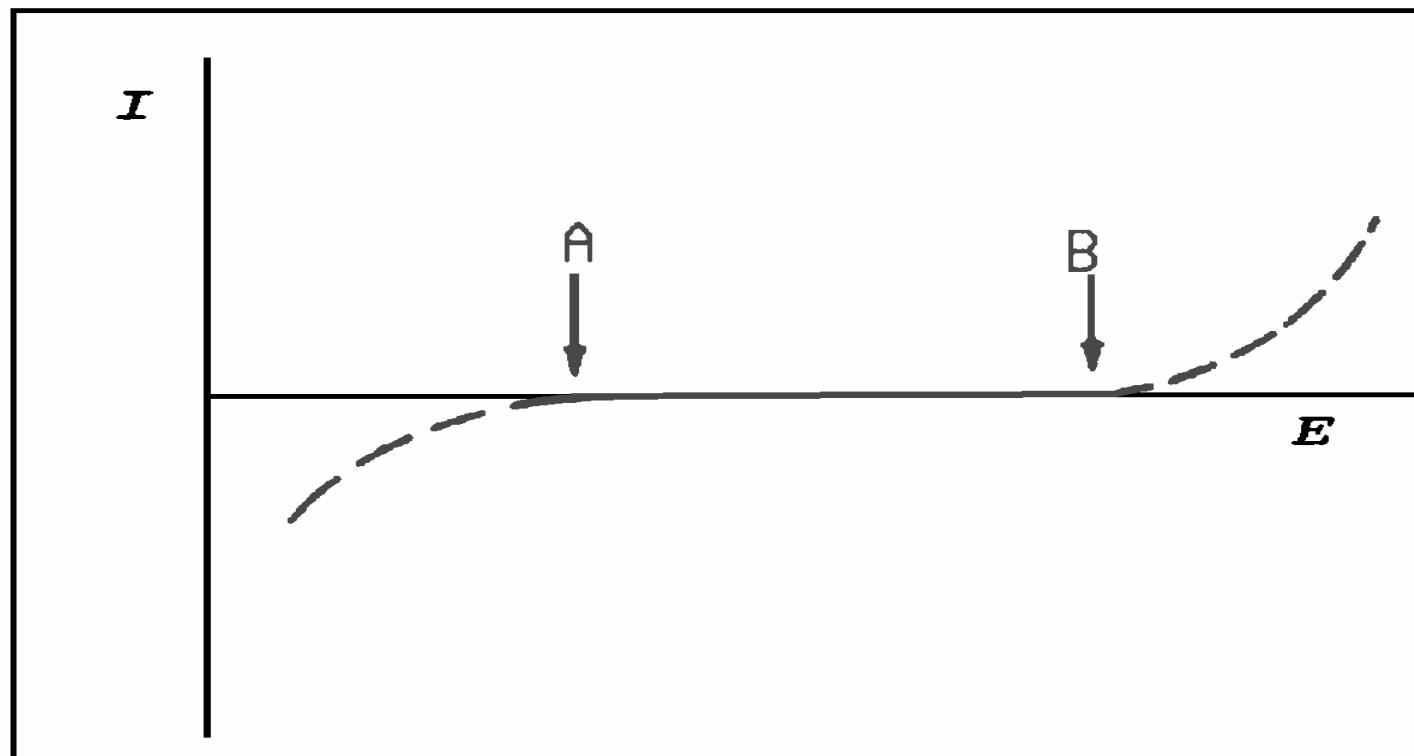
# Metody elektroanalytické

- difuze k rovinné elektrodě

$$I = z F (dn/dt) = z F A D (c - c^0) / \delta$$

- proud úměrný koncentraci transportované látky

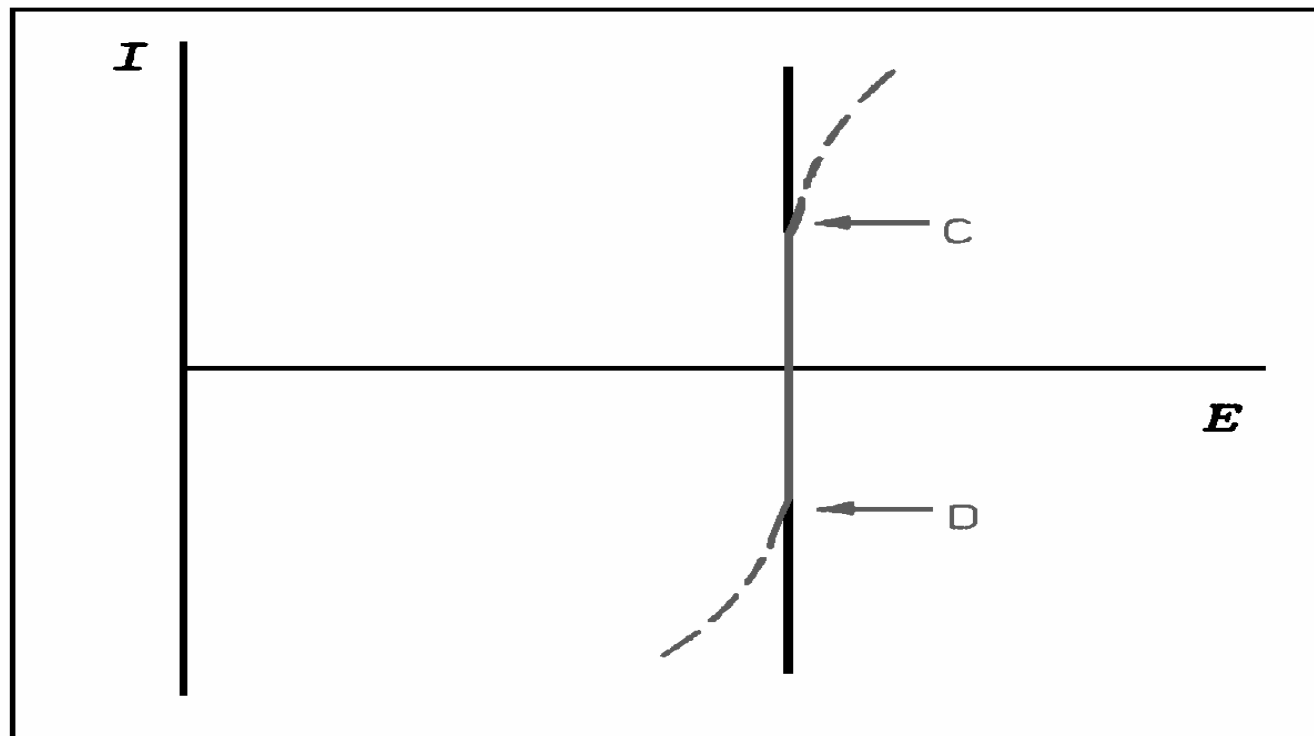
## IDEÁLNĚ POLARIZOVANÁ ELEKTRODA



# Metody elektroanalytické

- nepolarizovatelné elektrody - referentní
  - potenciál nezávislý na procházejícím proudu
  - potenciál nezávislý na koncentraci analytu

## IDEÁLNĚ NEPOLARIZOVANÁ ELEKTRODA



# **Metody elektroanalytické**

## **Voltametrie**

- **s polarizovatelnou rtuťovou elektrodou s obnovovaným povrchem - POLAROGRAFIE**
- **jako nepolarizovatelná elektroda použita**
  - **rtuťová velkoplošná elektroda**
  - **referentní elektroda - kalomelová**
    - **argentchloridová**

# **Metody elektroanalytické POLAROGRAFIE**

## **– klasická indikační elektroda**

- **rtuťová kapková elektroda**

- **rtuť odkapává z kapiláry**

- » **doba trvání kapky -  $\tau$  [s]**

- » **hmotnostní průtok rtuti kapilárou -  
-  $m_h$  [g.s<sup>-1</sup>]**

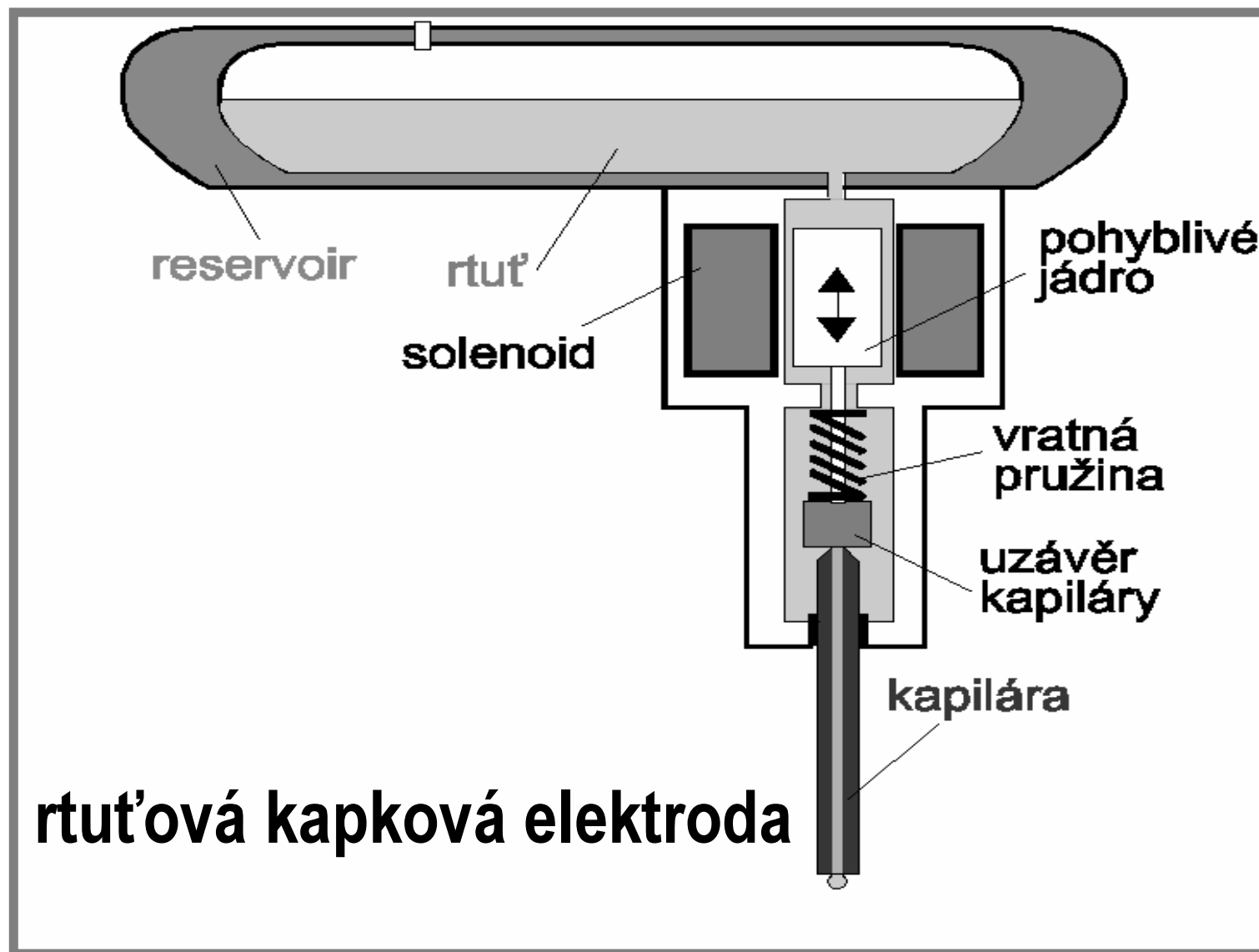
- » **tíha kapky  $G$  překonává povrchové síly,  
dané povrchovým napětím**

- » **v čase se mění plocha povrchu kapky**



# Metody elektroanalytické

## POLAROGRAFIE



# **Metody elektroanalytické**

## **POLAROGRAFIE**

- **rtuťová kapková elektroda**
    - přenos náboje mezi roztokem a kapkou
    - nabitý povrch kapky - opačné nabité ionty přitahovány z roztoku k elektrodě
  - **VZNIK ELEKTRICKÉ DVOJVŘSTVY**
    - vlastnosti kondenzátoru
      - » nabíjení kondenzátoru - nabíjecí, kapacitní proud
      - » kapacitní proud se mění během růstu kapky
- $$I_c \sim dA/dt$$

# Metody elektroanalytické POLAROGRAFIE

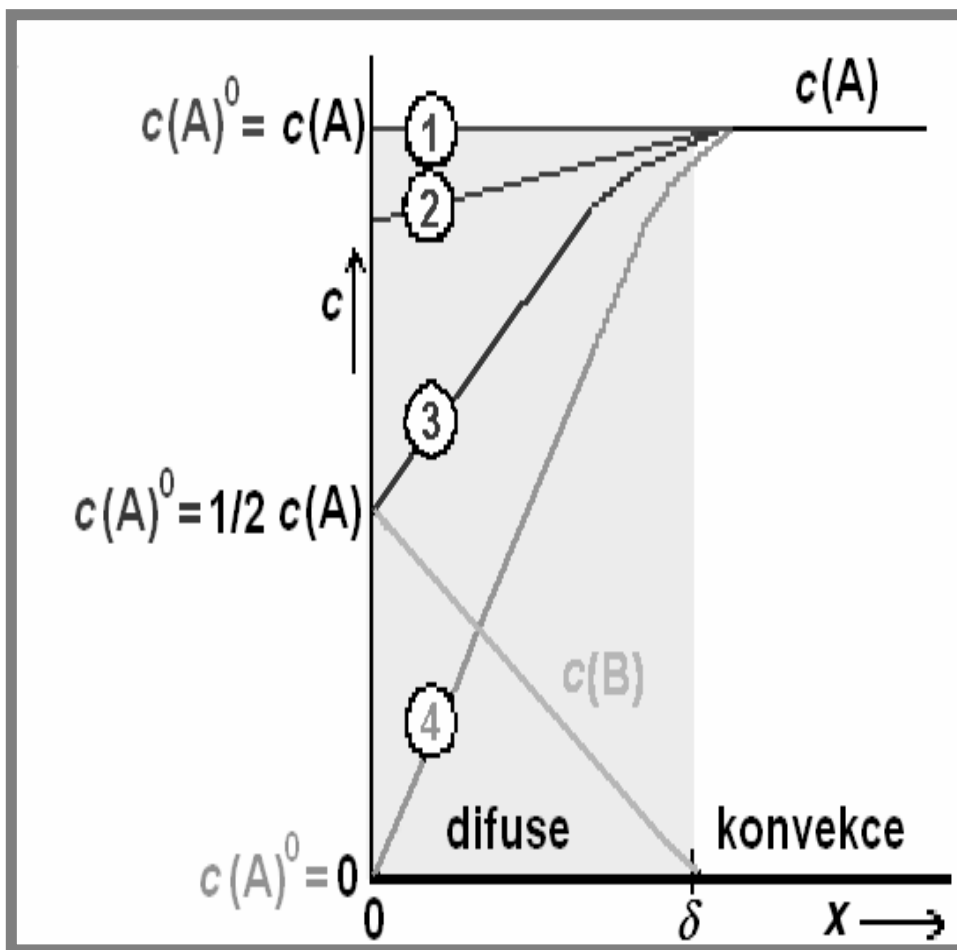
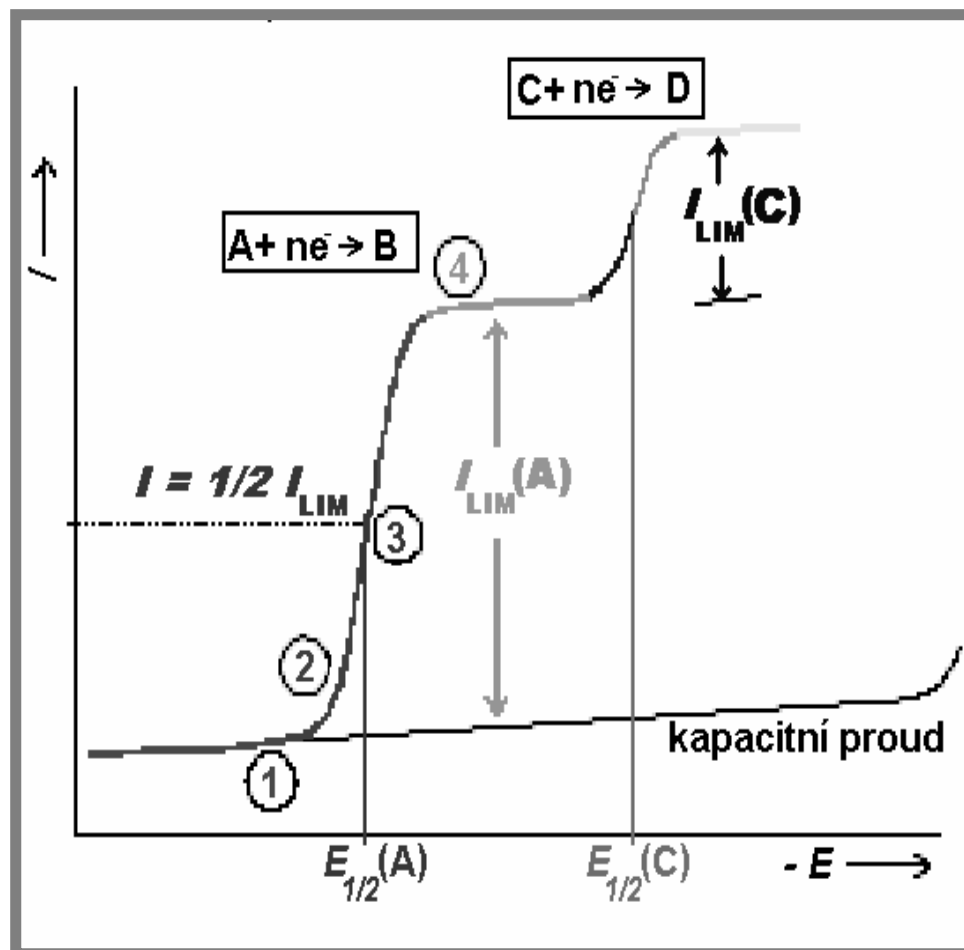
- rtuťová kapková elektroda
  - rychlý děj přenosu náboje
  - řídicí děj transportu látky k povrch kapky

## DIFUSE

- **DIFUSNÍ PROUD -  $I_d$  dán ILKOVIČOVOU ROVNICÍ**
- $I_d \sim k \cdot (c - c^0)$  ,  $k$  je Ilkovičova konstanta  
 $c^0 \rightarrow 0$ , pak limitní difusní proud je dán  
součinem  $I_{d,LIM} = k c$

# Metody elektroanalytické

## POLAROGRAFIE - průběh polarogramu



# Metody elektroanalytické

## POLAROGRAFIE

Základní parametry voltametrické vlny:

**půlvlnový potenciál** – kvalitativní údaj;

**limitní proud** – údaj kvantitativní,  $I_{LIM}$  je přímoúměrný koncentraci analytu

- pro nízké koncentrace analytu je limitující hodnota **kapacitního proudu**

Příprava roztoku k analýze:

- přidavek indiferentního elektrolytu
- odstranění rozpuštěného vzdušného kyslíku

# **Metody elektroanalytické POLAROGRAFIE**

## **- PULZNÍ TECHNIKY**

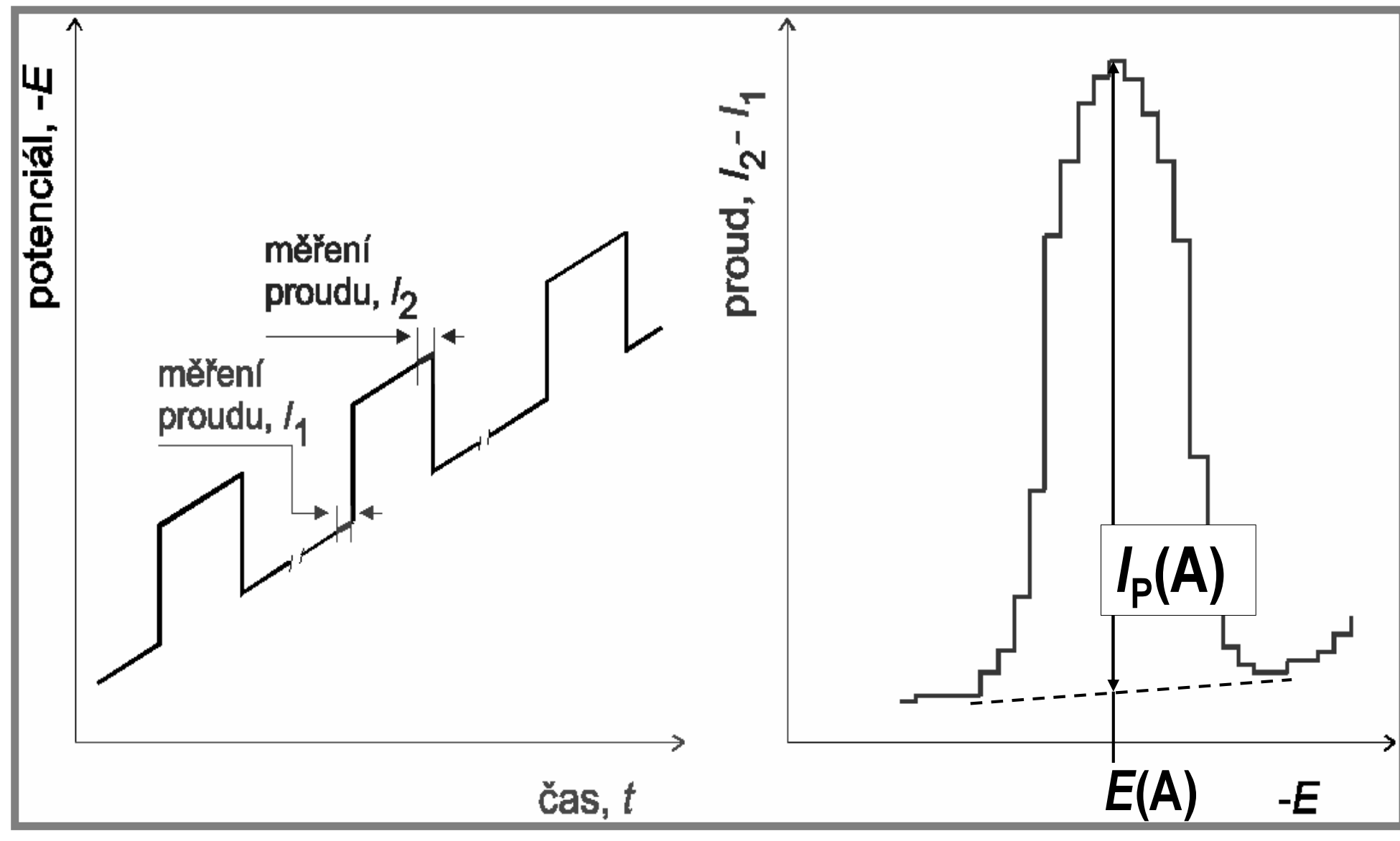
- potlačení vlivu kapacitního proudu**
- možnost stanovení nižších obsahů analytů**

## **DIFERENČNÍ PULZNÍ POLAROGRAFIE**

- měření proudu až ke konci růstu kapky**
- průběh potenciálu**
  - základní pomalu rostoucí napětí**
  - ke konci růstu kapky se přidá pravoúhlý puls**

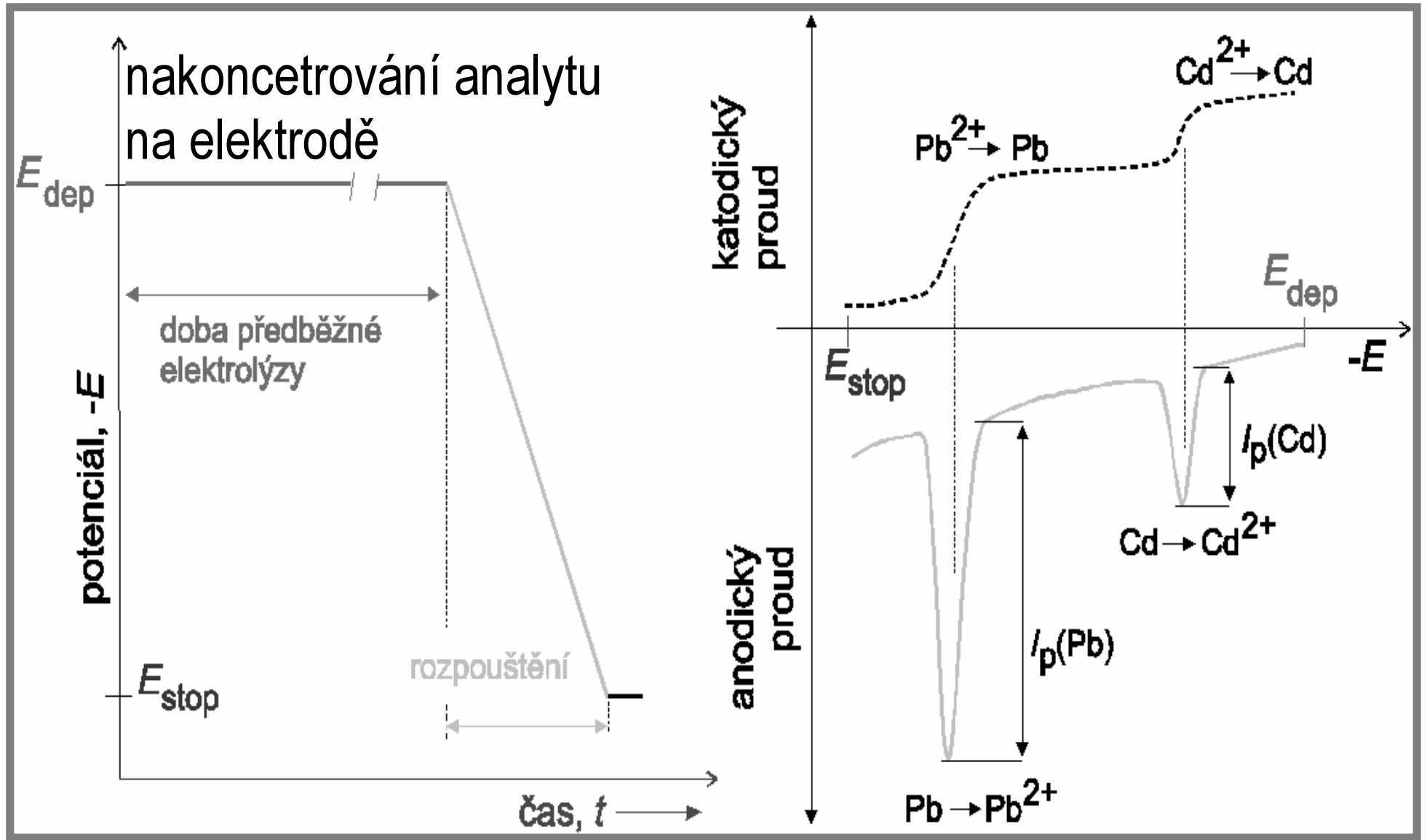
# Metody elektroanalytické

## DIFERENČNÍ PULZNÍ POLAROGRAFIE



# Metody elektroanalytické

## ROZPOUŠTĚCÍ VOLTAMETRIE





# Metody elektroanalytické

## Porovnání voltametrických metod

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

# **Metody elektroanalytické**

## **Amperometrie**

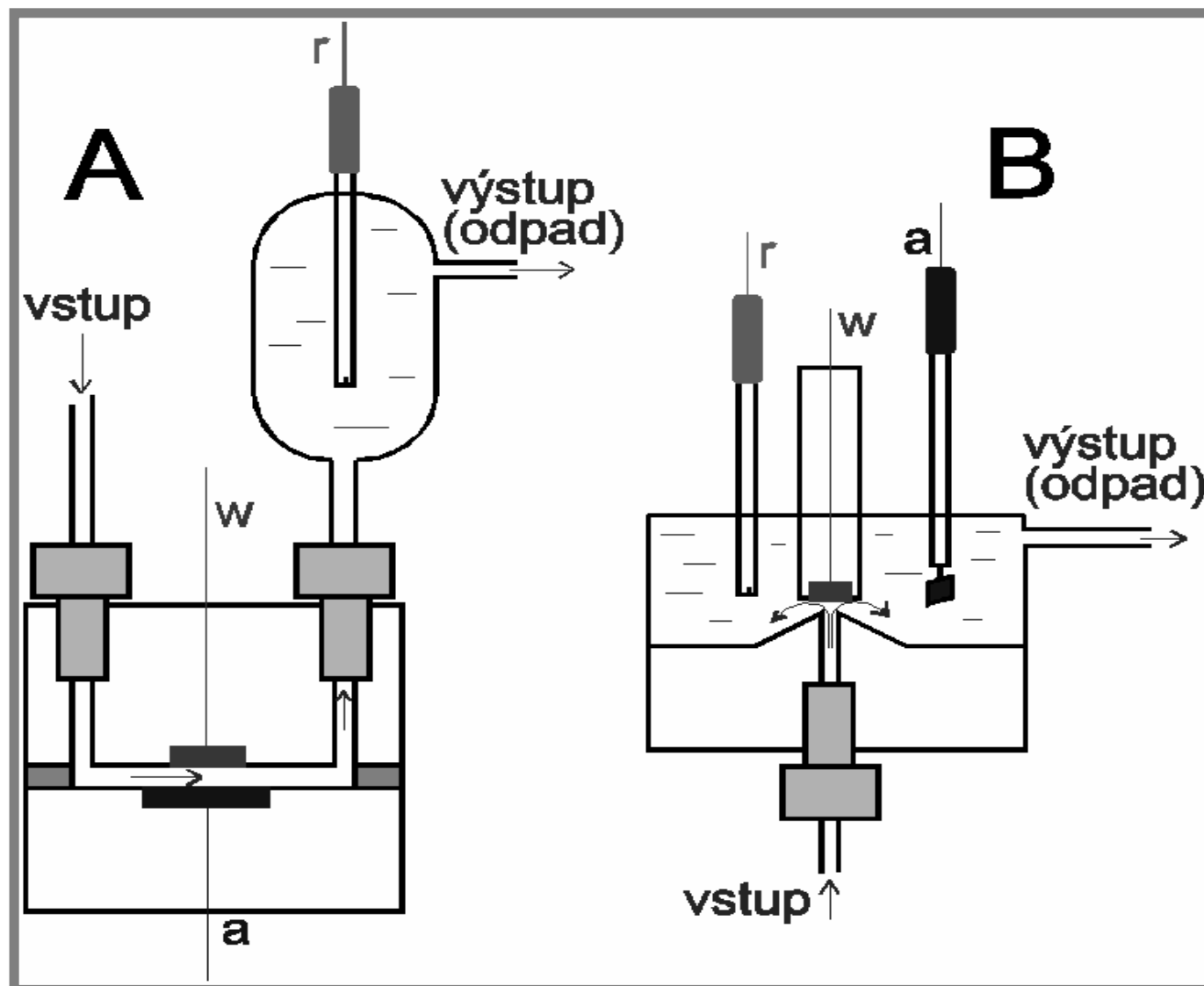
- na pracovní elektrodu je vložen konstantní potenciál
- měří se proud v závislosti na čase
- hodnota proudu je závislá na koncentraci analytu
  - instrumentace obdobná jako ve voltametrii
  - detekce látek v proudících kapalinách
    - průtokové analytické metody
    - kapalinová chromatografie - detekce
    - stanovení plynů v kapalinách, biosenzory atp.

# Metody elektroanalytické

## Amperometrie

A- měření  
v tenké vrstvě

B - wall-jet  
uspořádání



# **Metody elektroanalytické**

## **Amperometrické titrace**

- konstantní potenciál**
- měří se limitní difusní proud v závislosti na objemu titračního činidla**

## **Titrace s jednou polarizovatelnou elektrodou**

- depolarizátor - analyt či titrační činidlo**

## **Titrace s dvěma polarizovatelnými elektrodami - BIAMPEROMETRIE**

# Metody elektroanalytické

## Elektrogravimetrie

- analyt je stanoven z hmotnosti látky vyloučené na elektrodě
  - **vylučování za konstantního proudu**
    - snadný výpočet prošlého náboje, mění se potenciál pracovní elektrody
  - **vylučování za konstantního potenciálu pracovní elektrody**
    - mění se hodnota procházejícího proudu, konstantní potenciál činí snadnějším separátní vylučování různých iontů

# **Metody elektroanalytické**

## **Elektrogravimetrie**

**– vylučování za konstantního proudu**

- **$Q = I t$**
- **při vylučování kovů na katodě se postupně snižuje polarizační potenciál katody s RIZIKEM vylučování dalšího kovu**
- **kovy lze vylučovat na Pt i Hg elektrodě, aniž dochází k vylučování vodíku, díky vysoké hodnotě přepětí u vodíku**

# Metody elektroanalytické

## Elektrogravimetrie

- vylučování za konstantního potenciálu pracovní elektrody
- optimální nastavení potenciálu pro selektivní vyloučení jednoho prvku
- pokles proudu během elektrolýzy

- $I_t = I_0 e^{-kt}$

- $k$  - koeficient přenosu hmoty

- $c_t = c_0 e^{-kt}$

- pokles koncentrace látky v roztoku

# **Metody elektroanalytické**

## **Elektrogravimetrie**

- **analyt je stanoven z hmotnosti látky vyloučené na elektrodě**
- **platinové elektrody**
  - **pracovní (obvykle katoda) - síťková - vylučování kovů v elementární formě**
    - **anoda - vylučování  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$**
  - **pro elektrolýzu za konstantního potenciálu nutná referentní elektroda**
  - **pomocná (anoda) - spirálová**



# **Metody elektroanalytické**

## **Coulometrie**

- **analyt je stanoven z velikosti náboje prošlého elektrodou**
  - **nutnou podmínkou kvantitativní proběhnutí reakce**
  - **vylučování za konstantního potenciálu pracovní elektrody**
    - **potenciostatická coulometrie**
  - **vylučování za konstantního proudu**
    - **coulometrické titrace**

# Metody elektroanalytické

## Coulometrie

- vylučování za konstantního potenciálu pracovní elektrody
- potenciostatická coulometrie

$$Q = \int_0^t I_t dt$$

- $I_t = I_0 e^{-kt}$

$$Q = \frac{I_0}{k} (1 - e^{-kt})$$

- $n = Q / zF$

# Metody elektroanalytické

## Coulometrie

- **vylučování za konstantního proudu**
  - **coulometrické titrace**
    - **rovnoměrné generování titračního činidla až do BODU EKVIVALENCE**
    - **proud - GENERAČNÍ**

$$Q = I t$$

$n = Q / z F$  - **látkové množství vygenerovaného titračního činidla**

- **například generování stříbra pro argentometrii**