

Metody elektroanalytické

Důležité veličiny

- proud I (ampér - A)
- náboj Q (coulomb - C)
- napětí, potenciál U , E , φ
(volt - V)
- odpor R (ohm - Ω),
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**)

$$\Delta\varphi = R I$$

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

ρ - 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
 - funkcí koncentrace iontů
 - pro jednotlivou látku
 - » molární vodivost Λ
 - » $\Lambda = \gamma / (1000) c$
 - » Λ^0 - molární vodivost při nekonečném zředění

Metody elektroanalytické

- **pohyb částic v roztocích**

- migrace

- **molární vodivost Λ**

- » *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 Λ**

- » *závisí i na typu rozpouštědla (jeho permitivitě)*

- » *vznik iontových asociátů v méně polárních rozpouštědlech*

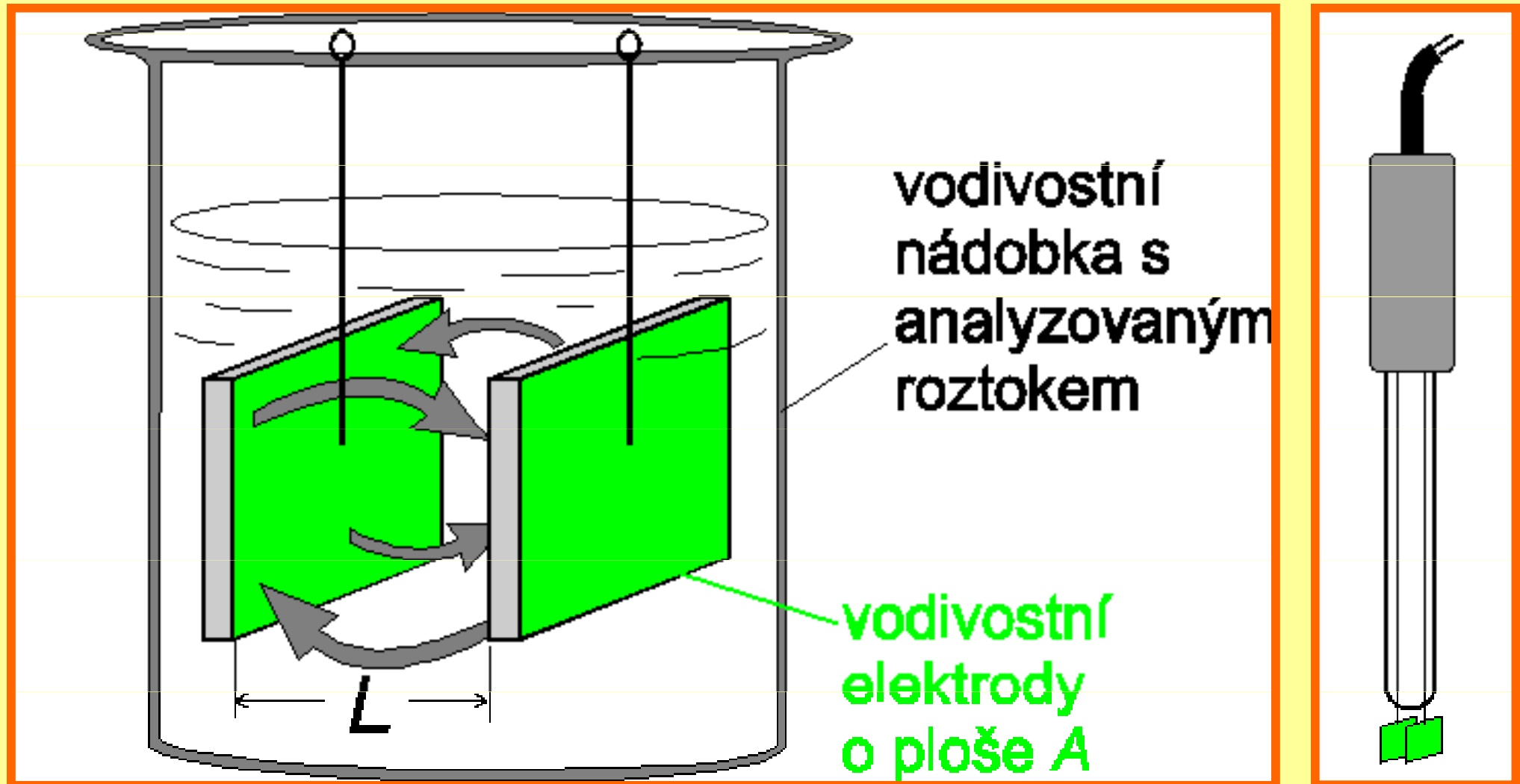
- **měření vodivosti -**

- 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 DIFUZE

- » 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

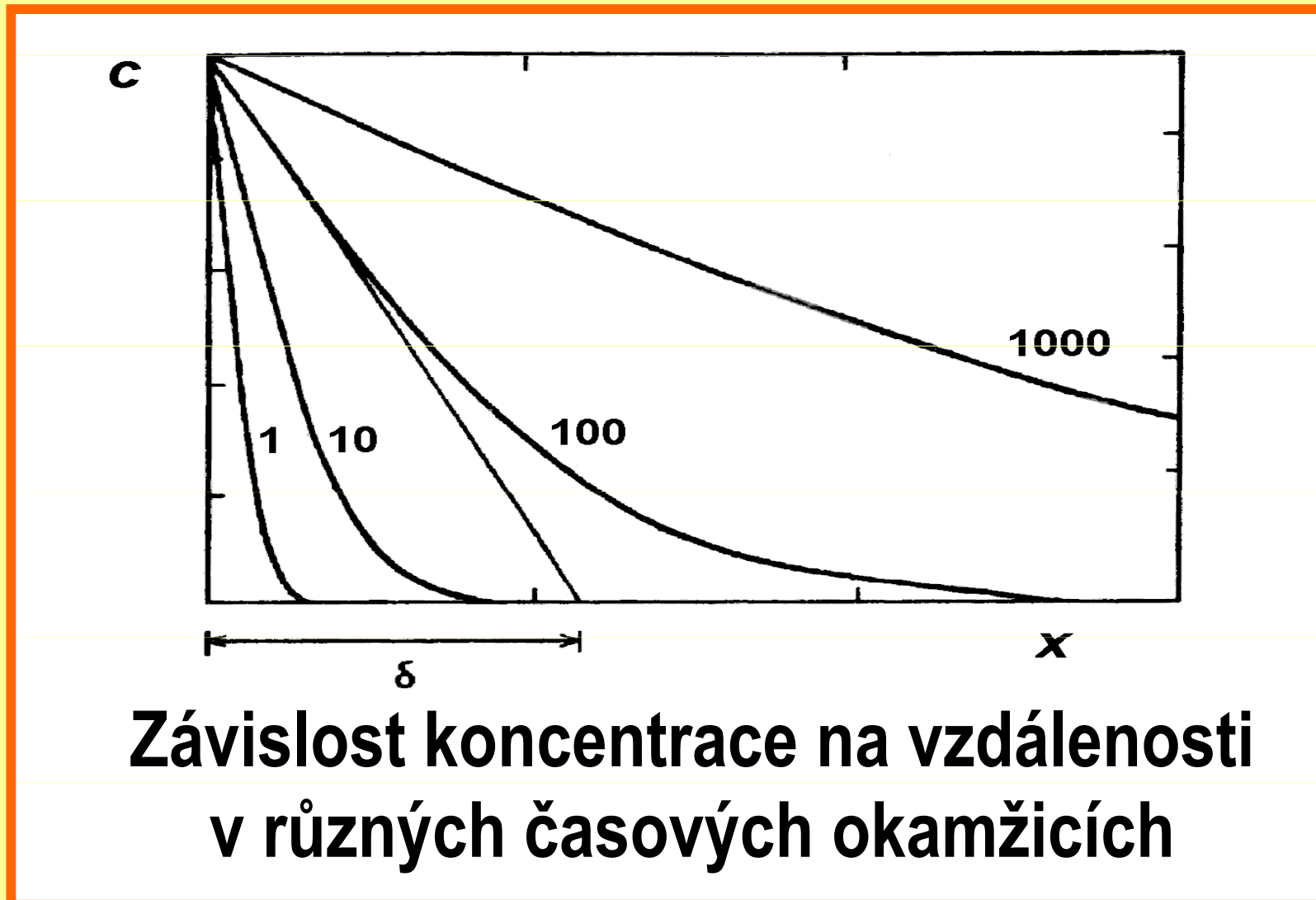
- » **2. Fickův zákon** - koncentrační gradient
v čase

- 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 plynnými, 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

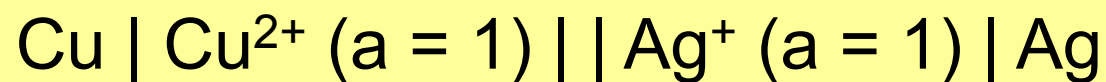
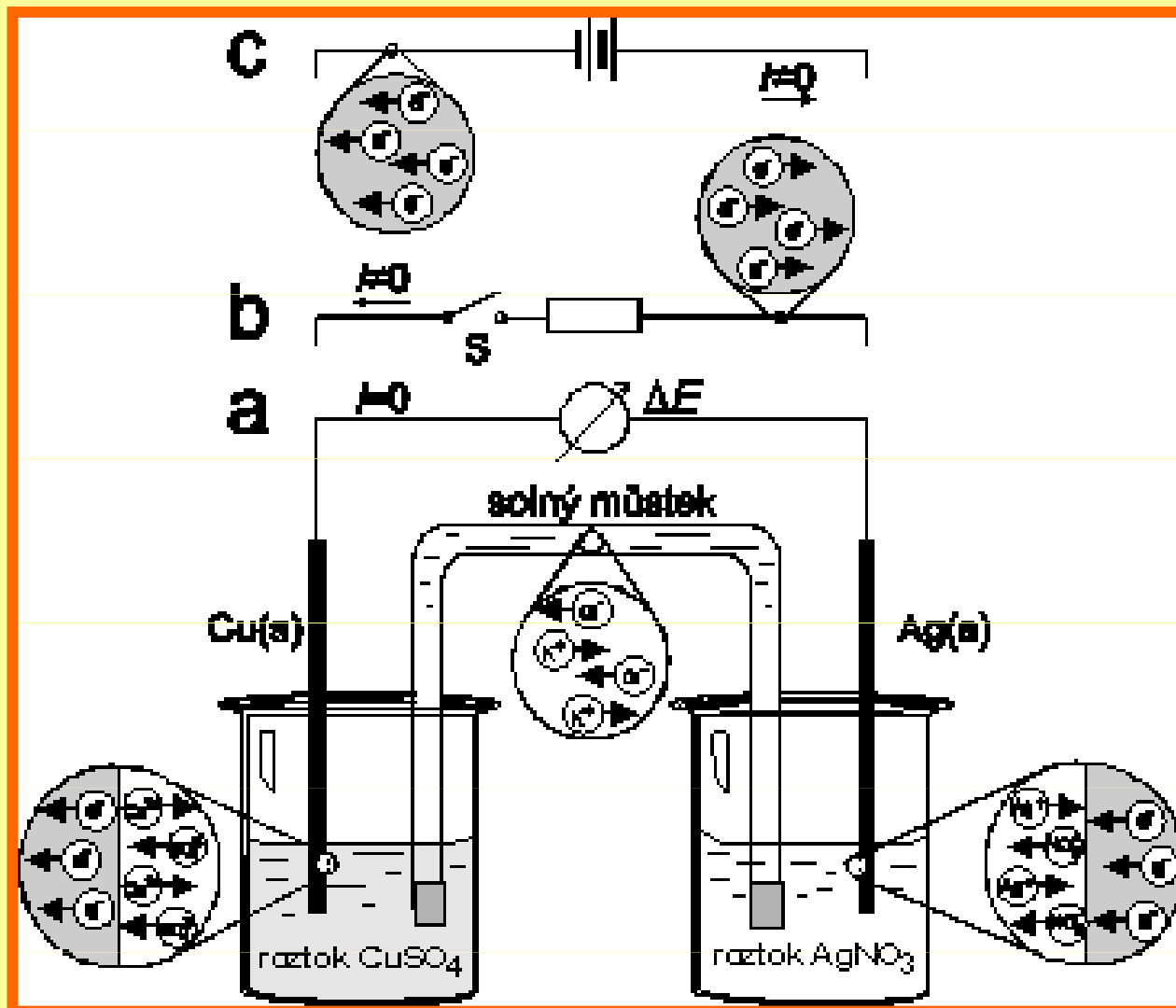
 - **1. druhu** - např. kov a jeho ionty v roztoku
 - **2. druhu** - např. kov, málo rozpustná sůl, anion v roztoku
 - **redoxní elektrody** - redox pár v roztoku
 - **membránové elektrody - ISE**

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
 - $\Delta E = E_{\text{pravá}} - E_{\text{levá}} = E_K - E_A$ (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

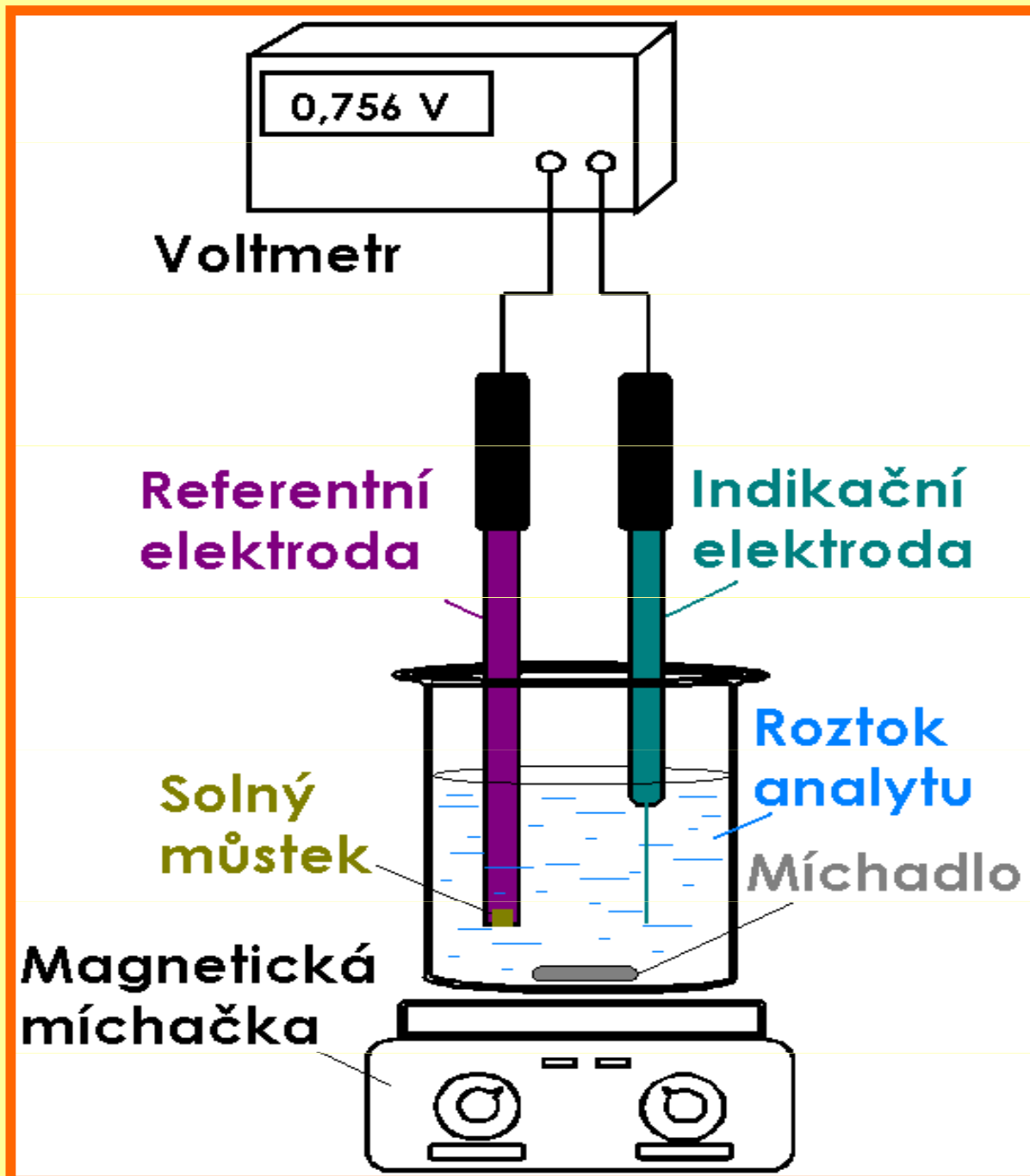
Statické metody

- 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

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

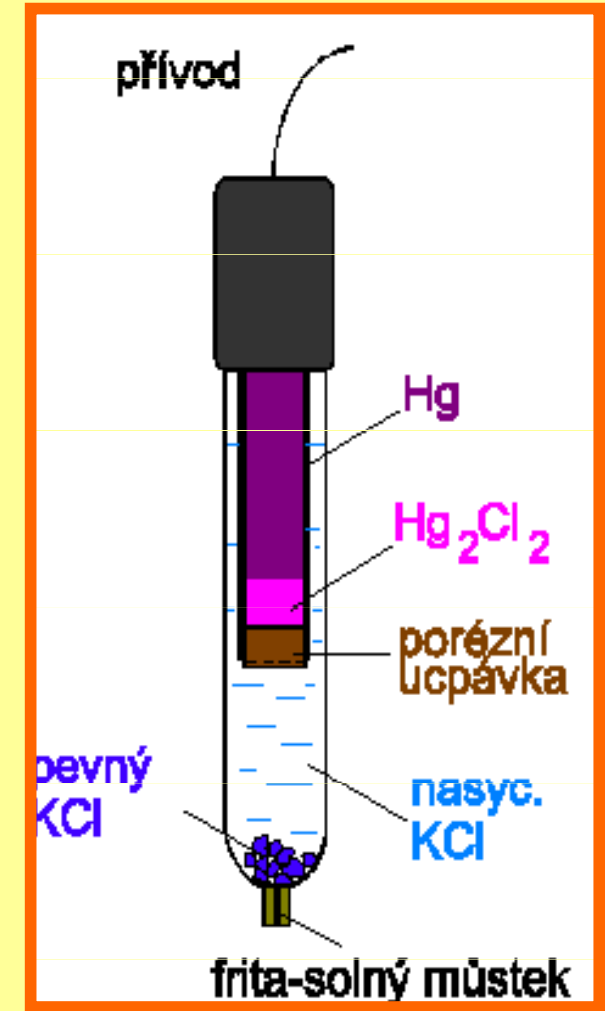
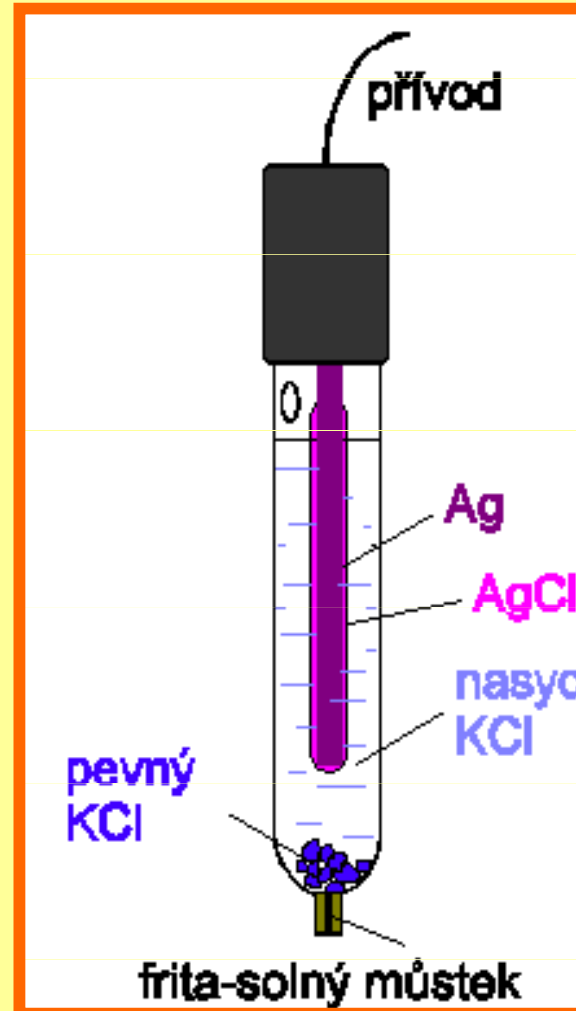
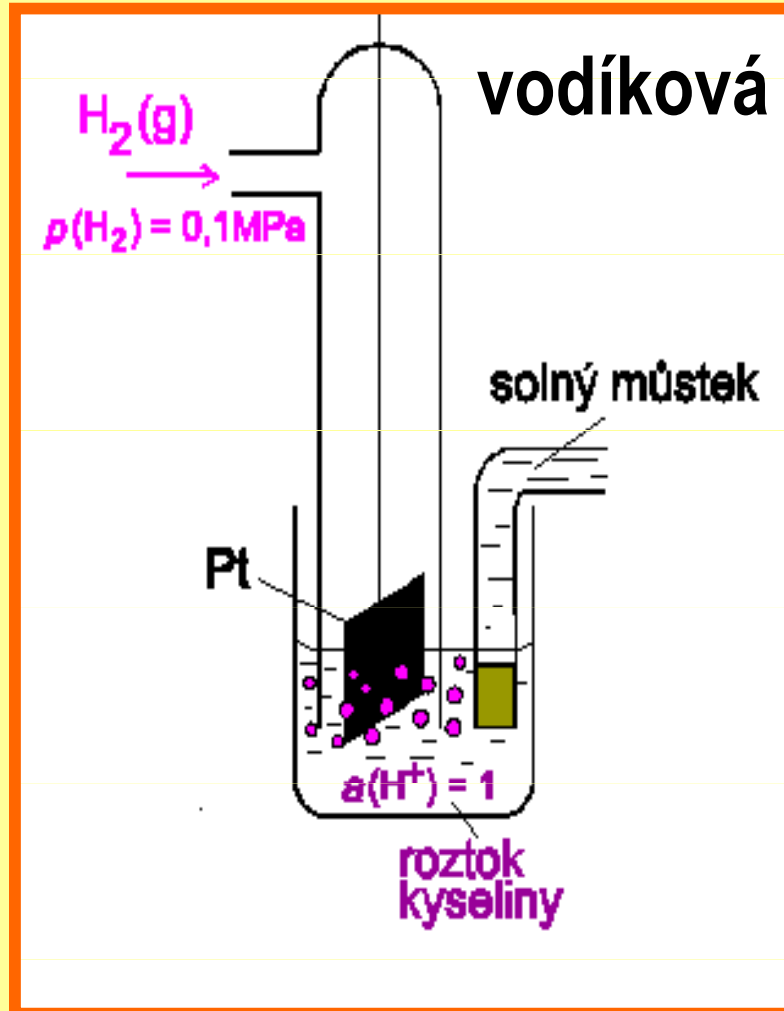
příklad pro skleněnou elektrodu

Metody elektroanalytické

Potenciometrie

argentchloridová

kalomelová



Metody elektroanalytické

Potenciometrie

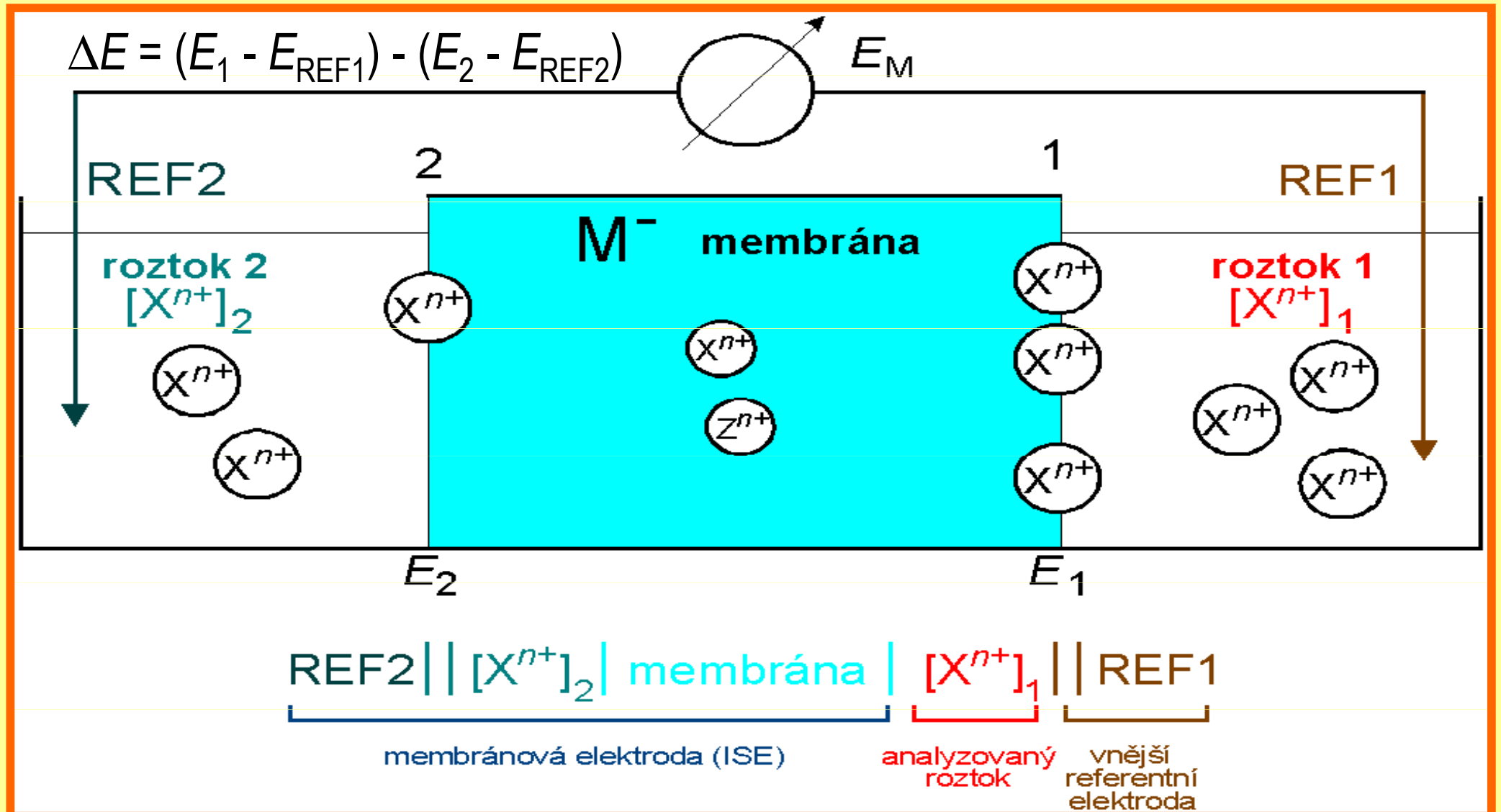
- **INDIKAČNÍ ELEKTRODY**
- *kovové elektrody citlivé na vlastní ionty*
 - *stříbrná elektroda*
- *Pt (Pd, Au) - drátek (terčík) pro redoxní elektrody*
 - *poměr obsahu železnatých a železitých iontů*
- **MEMBRÁNOVÉ ELEKTRODY**
 - *iontově selektivní*

Nikolského rovnice

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

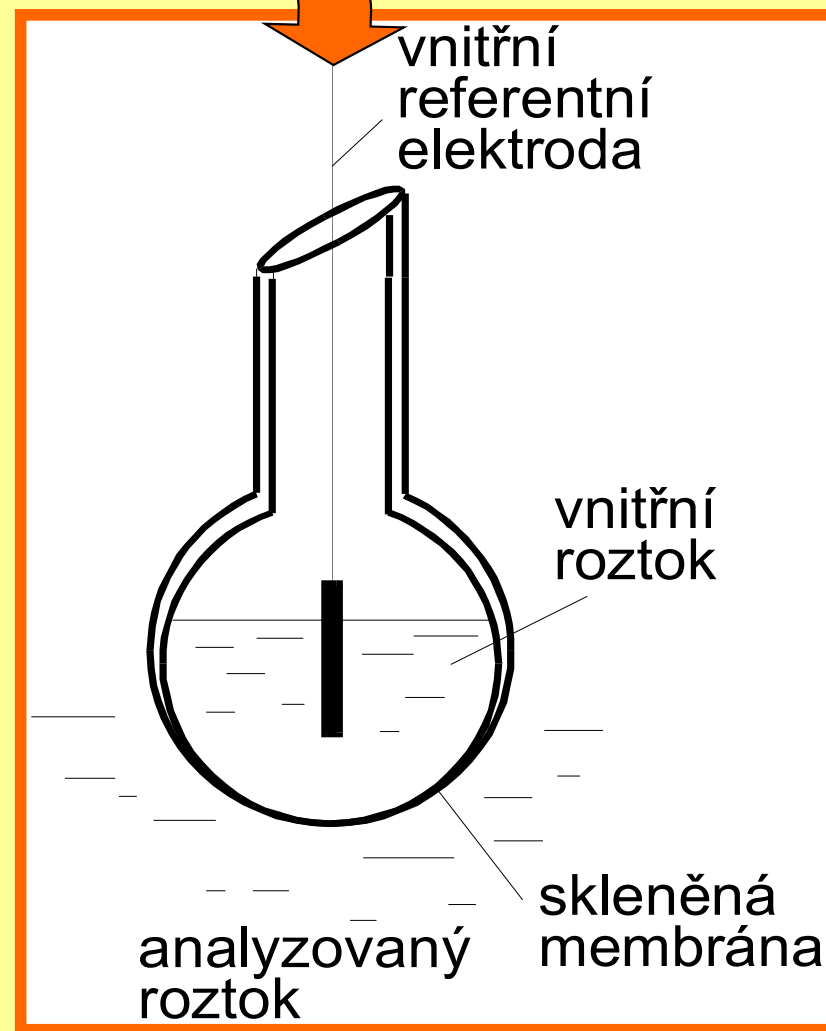
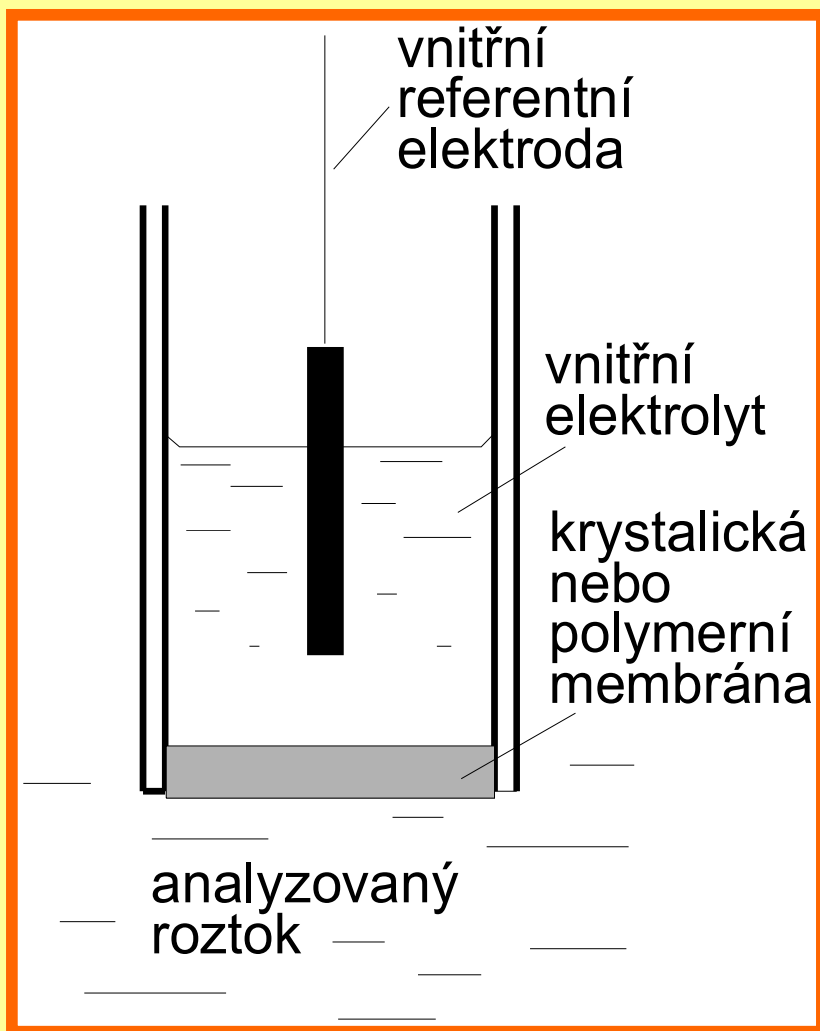
Metody elektroanalytické

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



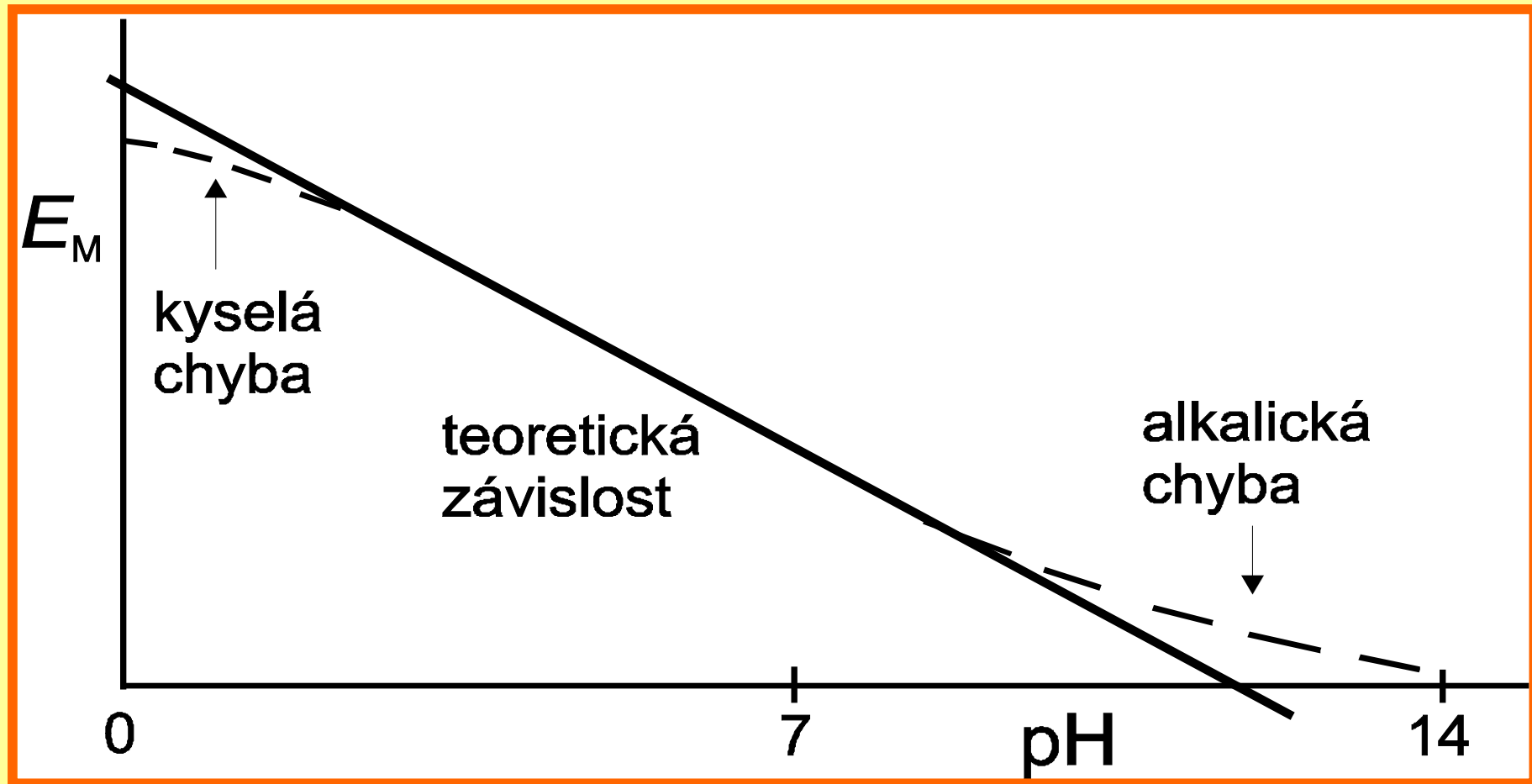
Metody elektroanalytické

- membránové elektrody - „mebránový“ 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 LaF_3 - **fluoridy**
 - iontoměnič v polymerní matrici (měkčené PVC)
 - **valinomycin pro K^+**
 - **tetraheptylamonium pro NO_3^-**
 - membrána propustná pro plyny (PP, teflon)
hydrolyzující v roztoku (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 - vnučené, nespontánní děje

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

Metody elektroanalytické

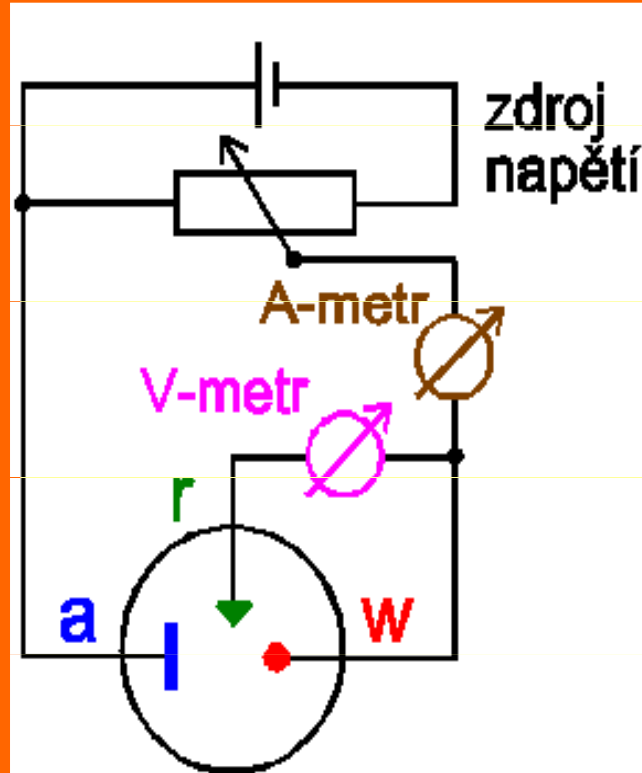
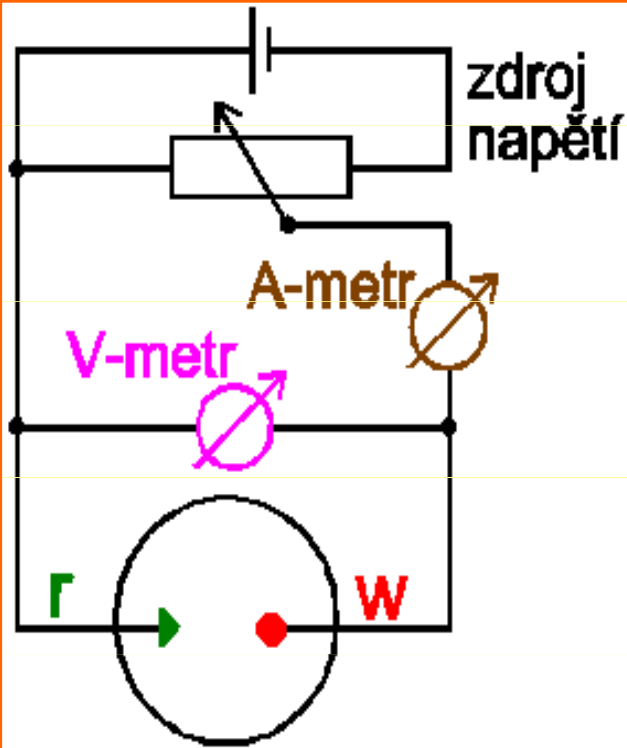
Voltametrie -

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**

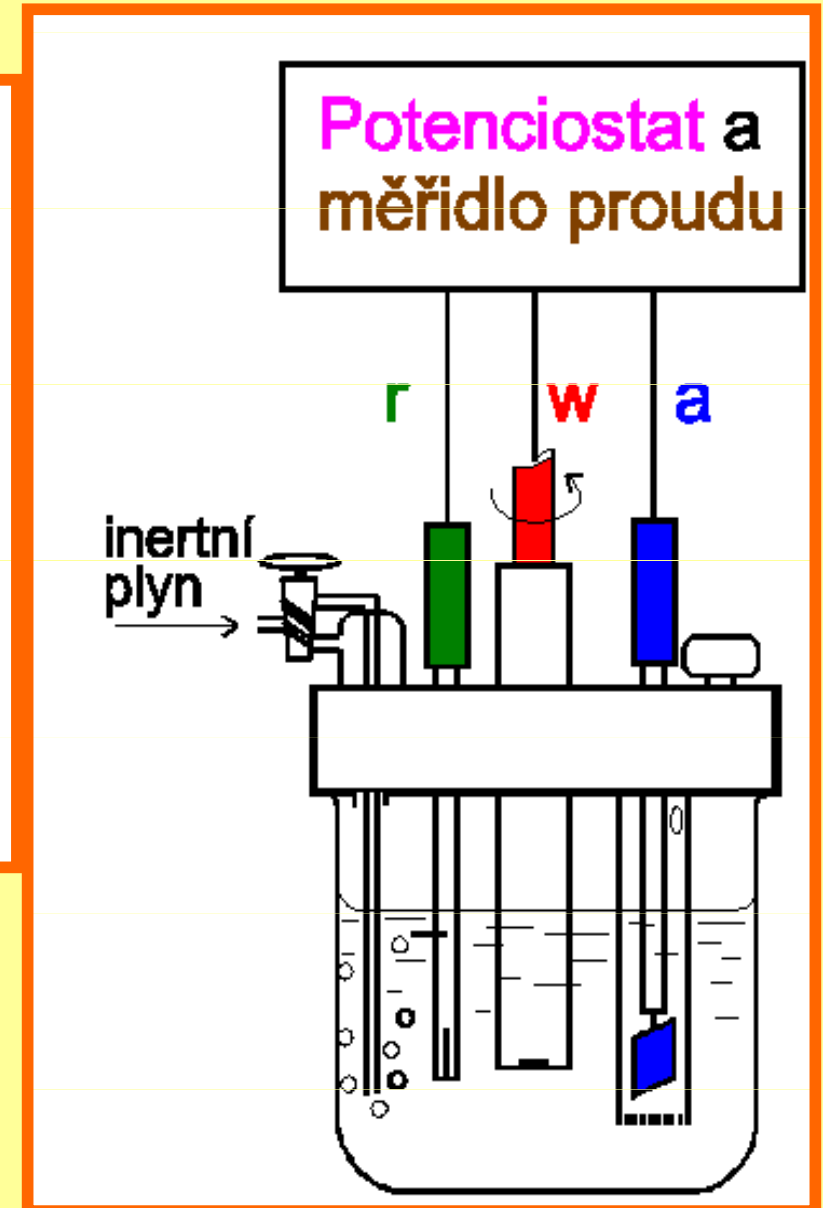
Metody elektroanalytické

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

η - 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

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



koncentrace
u povrchu elektrody

jedná se o IDEÁLNĚ POLARIZOVANOU
ELEKTRODU

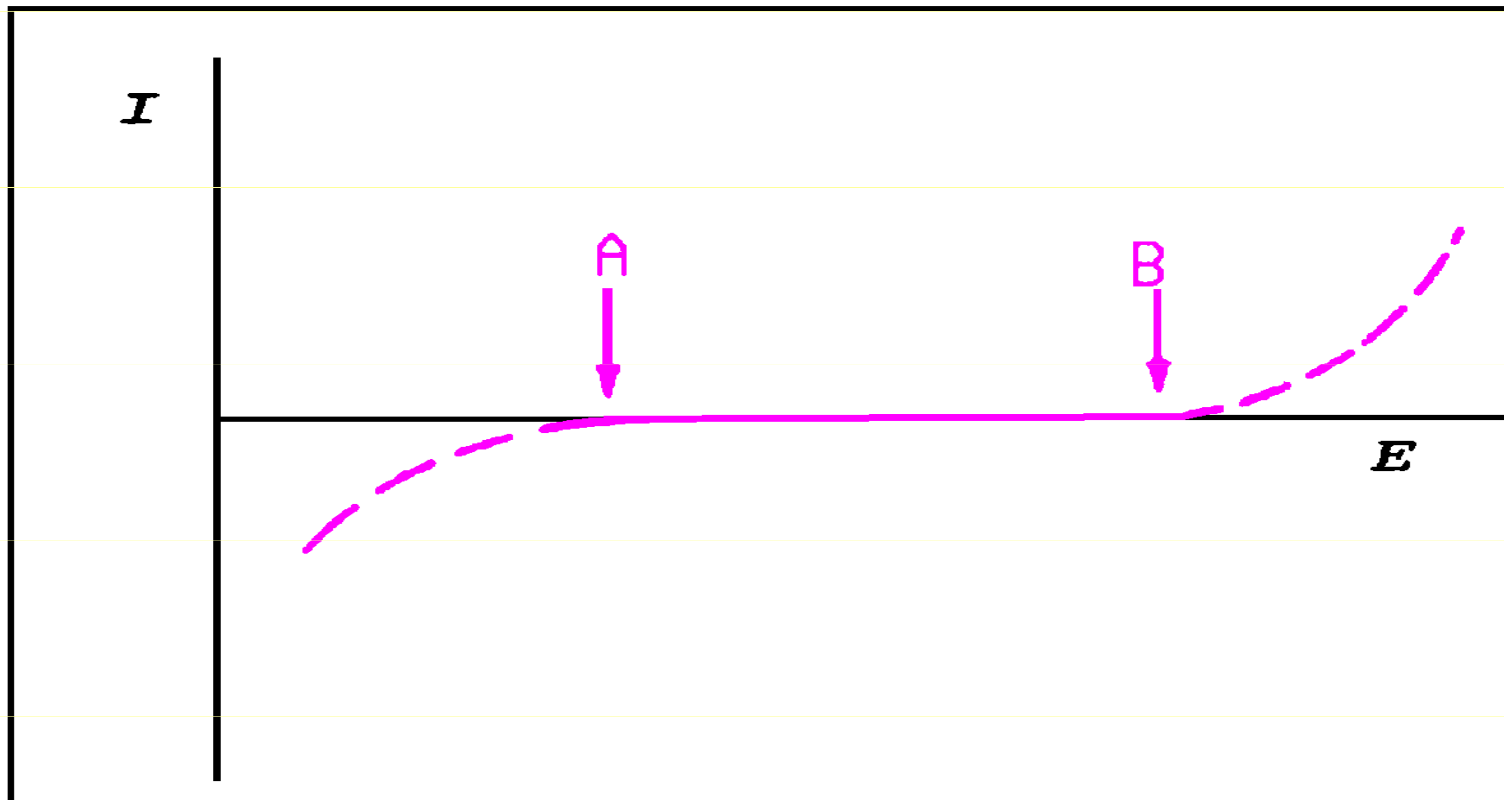
Metody elektroanalytické

- difuze k rovinné elektrodě

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

- proud úměrný koncentraci transportované látky

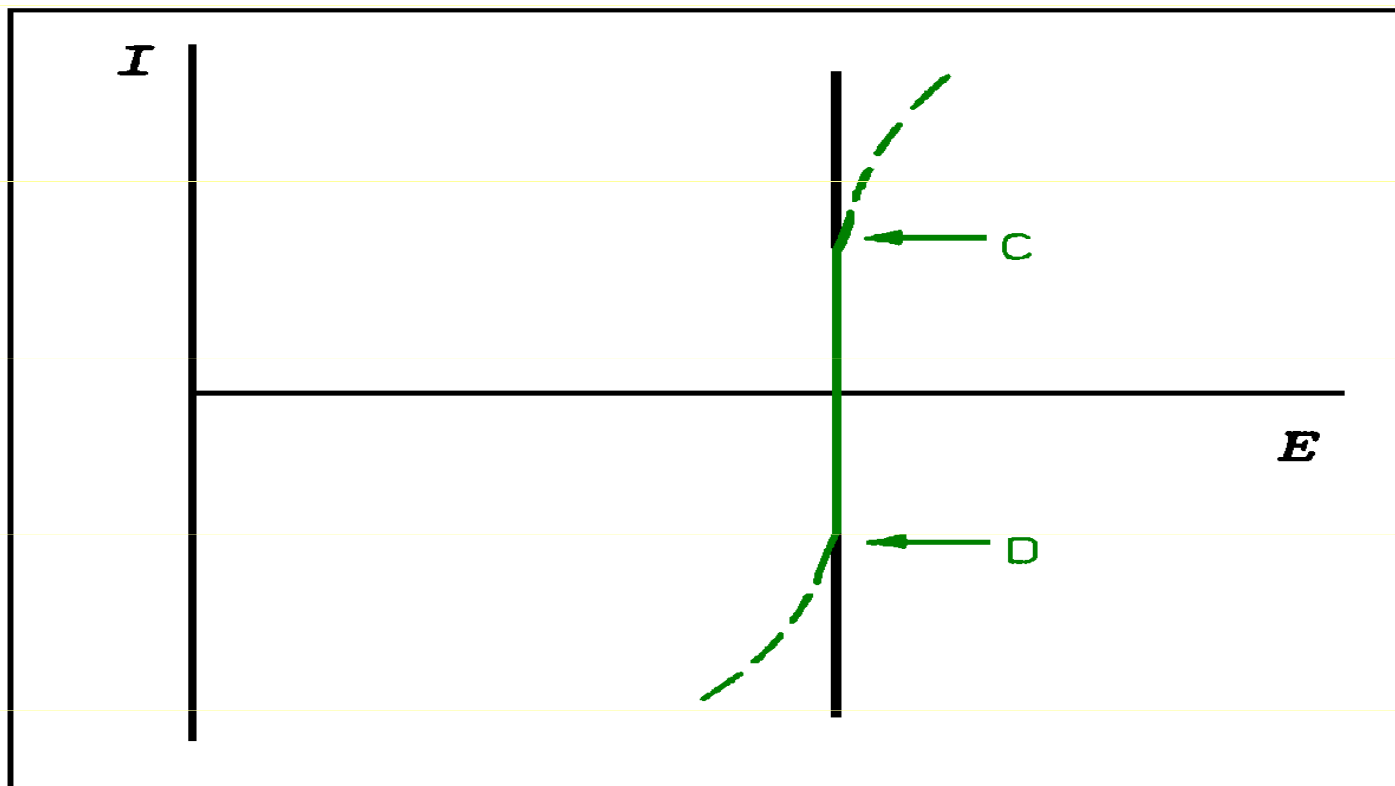
IDEÁLNĚ POLARIZOVANÁ ELEKTRODA



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
 - referenční elektroda - kalomelová
 - argentchloridová

Metody elektroanalytické

POLAROGRAFIE

– klasická indikační elektroda

- rtuťová kapková elektroda

- rtuť odkapává z kapiláry

- » doba trvání kapky - τ [s]

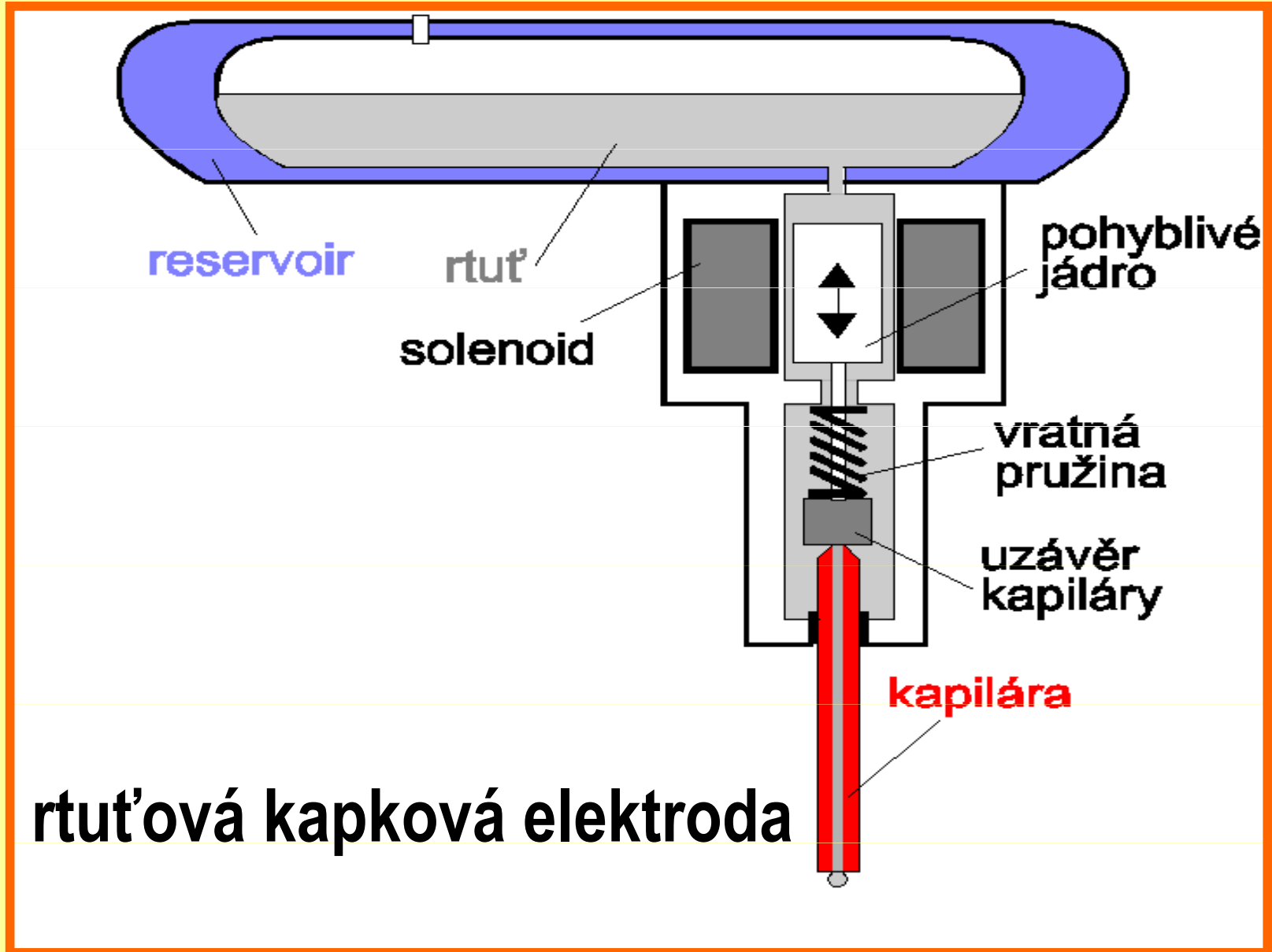
- » hmotnostní průtok rtuti kapilárou -
- m_h [g.s⁻¹]

- » 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 DVOJVRSTVY
 - 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

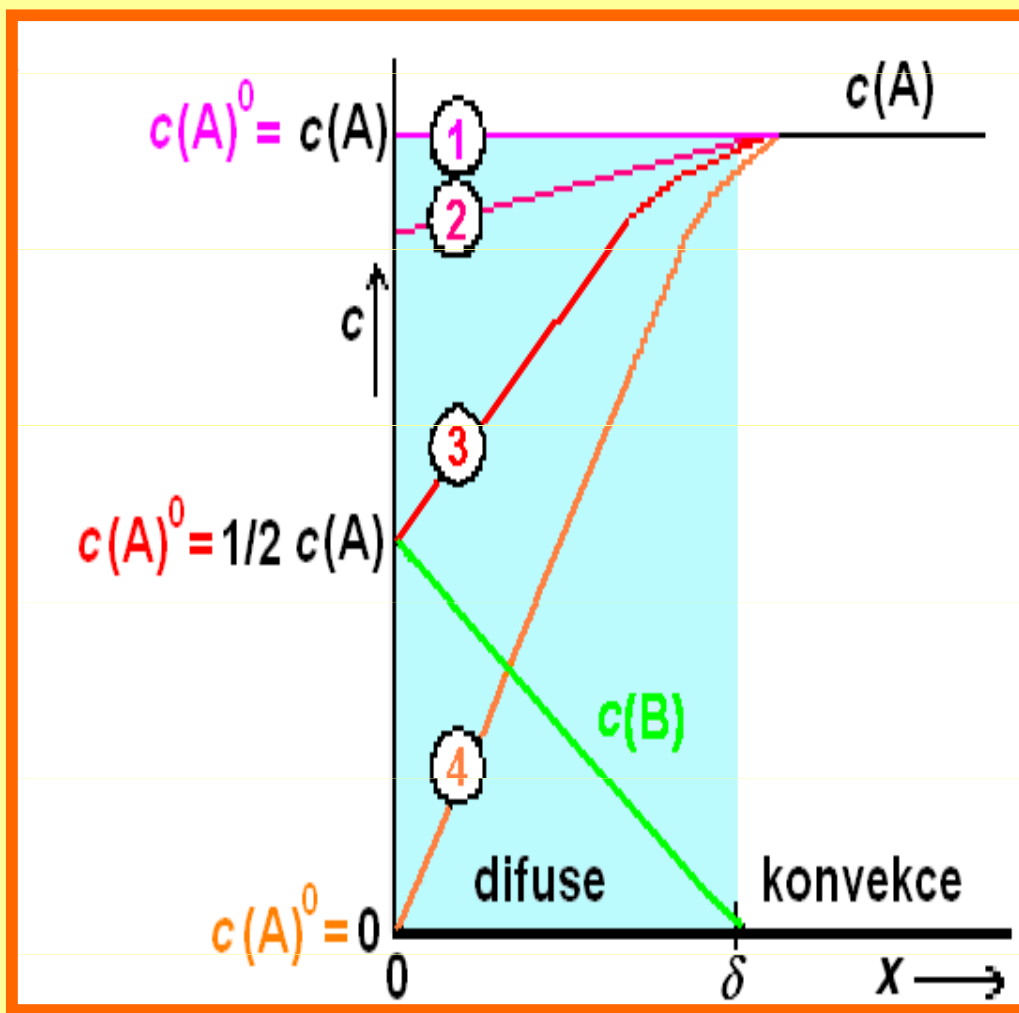
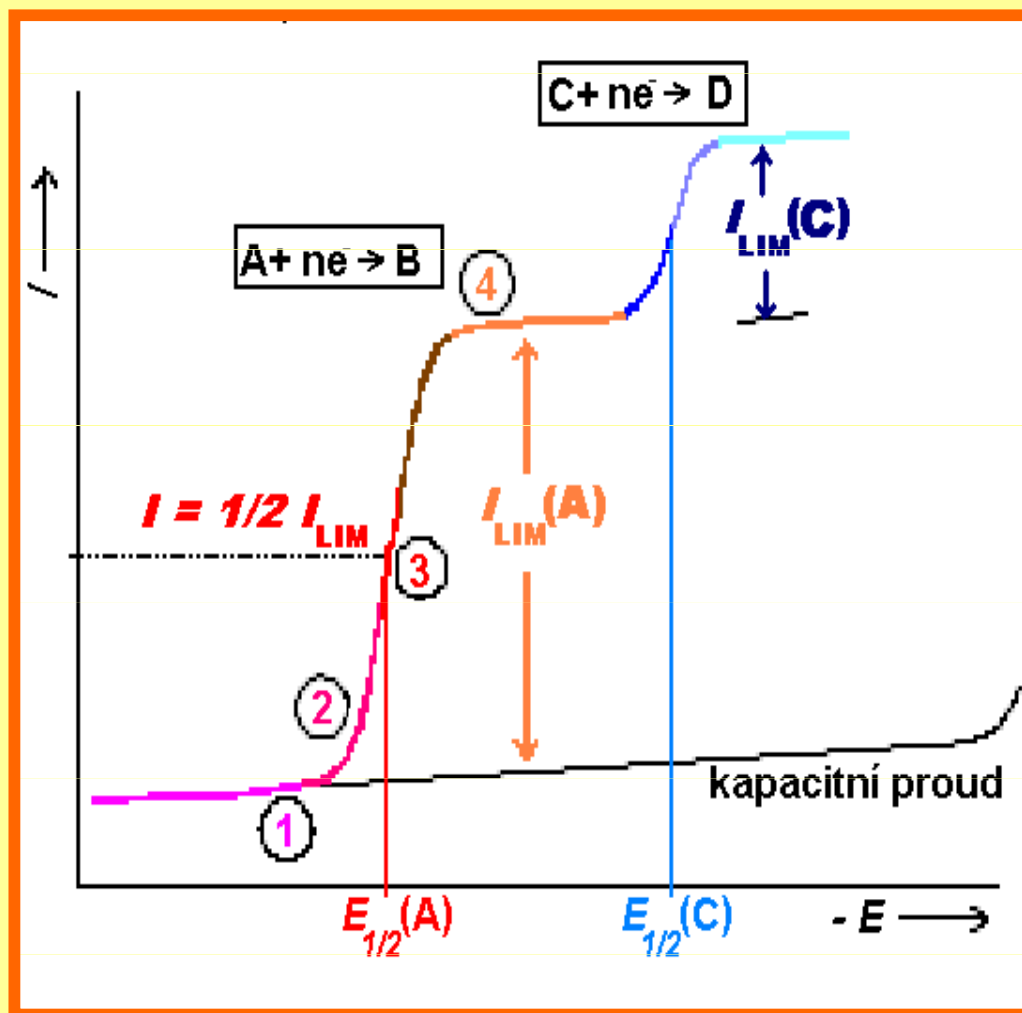
DIFUSE

- **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

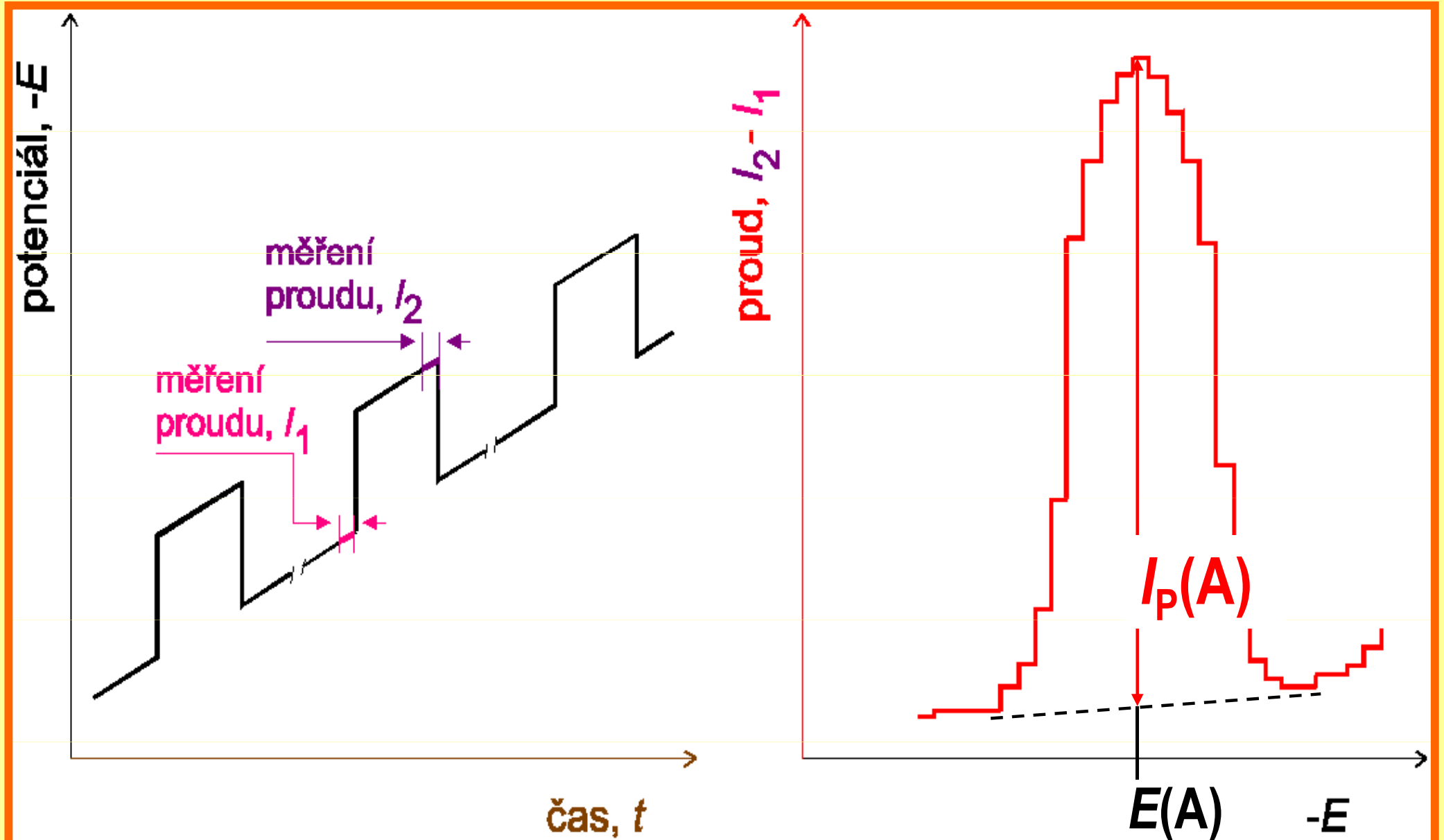
- potlačení vlivu kapacitního proudu**
- možnost stanovení nižších obsahů analytů**

DIFERENČNÍ PULZNÍ POLAROGRAFIE

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

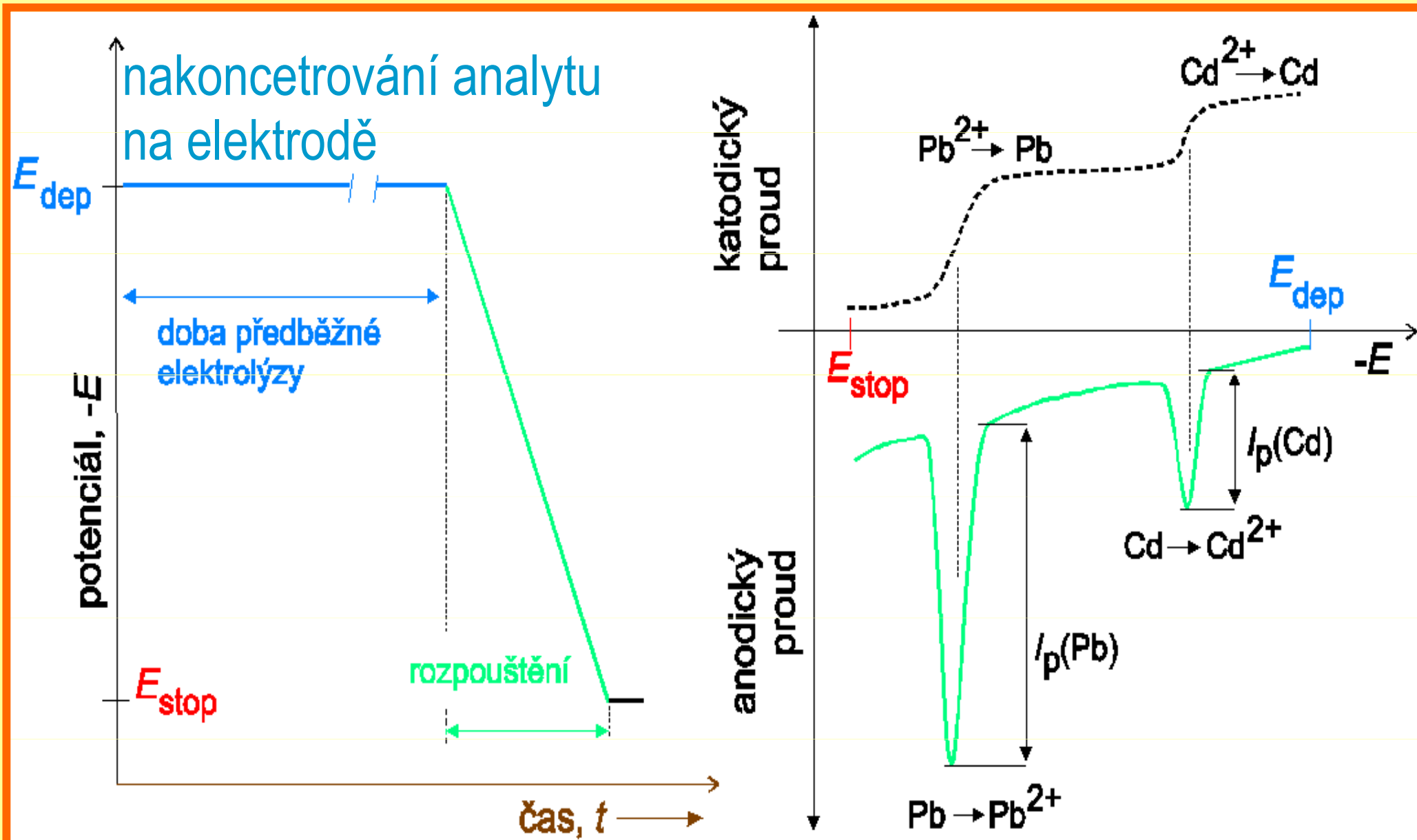
Metody elektroanalytické

DIFERENČNÍ PULZNÍ POLAROGRAFIE



Metody elektroanalytické

ROZPOUŠTĚCÍ VOLTAMETRIE



Metody elektroanalytické

Porovnání voltametrických metod

Metoda

DC voltametrie

Diferenční pulsní voltametrie

Rozpouštěcí voltametrie

Limit detekce a $\Delta E_{1/2}$

$10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, $\Delta E_{1/2} > 200 \text{ mV}$

$10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$, $\Delta E_{1/2} > 50 \text{ mV}$

10^{-10} až $10^{-12} \text{ mol.l}^{-1}$

Metody elektroanalytické

Amperometrie

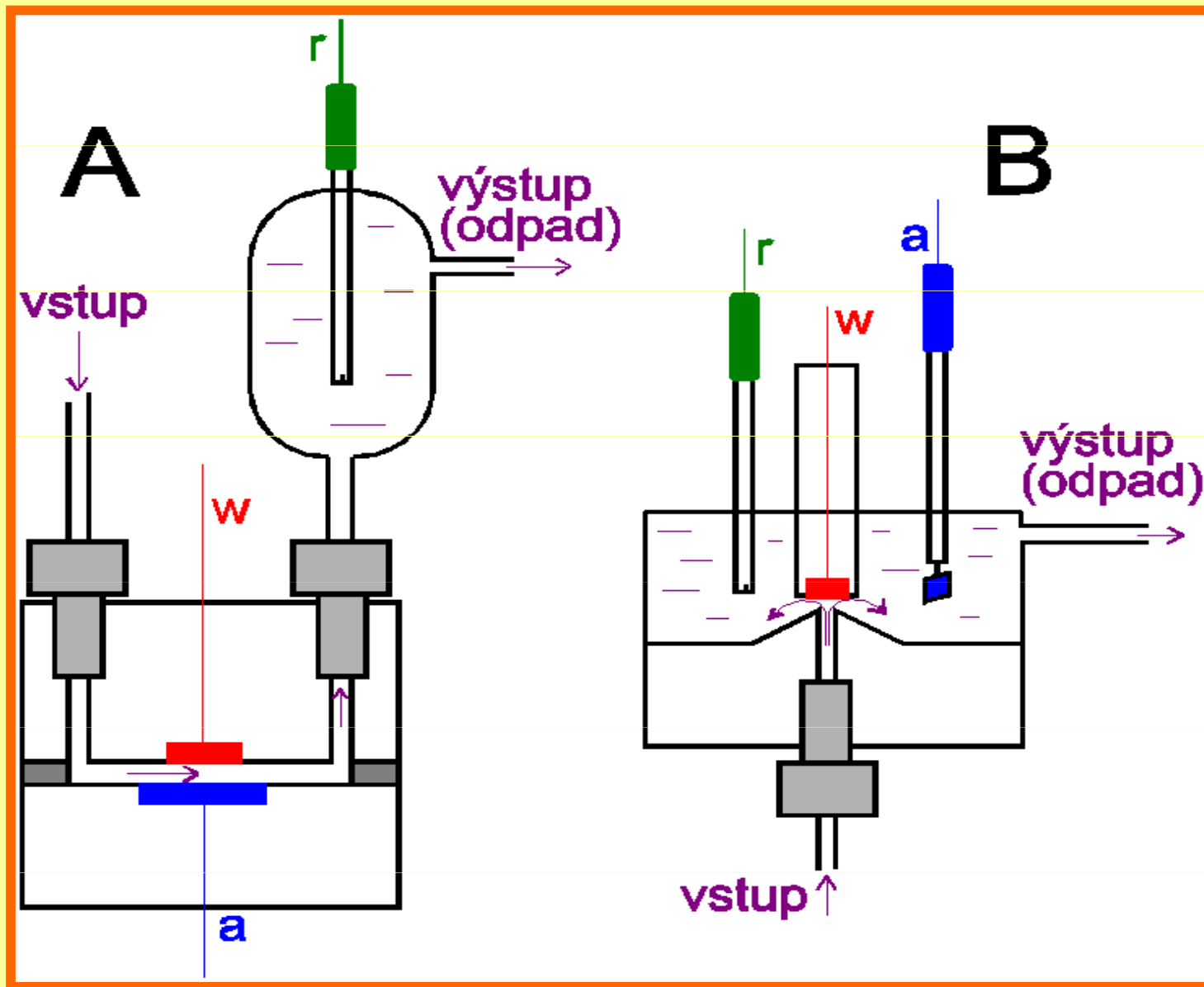
- na pracovní elektrodu je vložen konstantní potenciál
- měří se proud v závislosti na čase
- hodnota proudu je závislá na koncentraci analytu
 - instrumentace obdobná jako ve voltametrii
 - detekce látek v proudících kapalinách
 - průtokové analytické metody
 - kapalinová chromatografie - detekce
 - 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 MnO_2 , 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**