

Elektroanalytické metody (EAM)

- zkoumají elektrochemické chování roztoku **analytu** v závislosti na jeho složení a koncentraci
- využívají k tomu přenosu náboje nebo iontů v homogenním i heterogenním prostředí
- analyzovaný roztok je v kontaktu s **elektrodami**, které zprostředkují jeho spojení s přístrojem měřícím některou (některé) z elektrických veličin (I, E, R, G, C, Q....)

Rozdělení EAM

Metody založené na **elektrodovém ději**
 $Ox + ne \rightleftharpoons Red$

Metody založené na měření **elektrických vlastností roztoků**

Elektrochemickým článkem neprochází el. proud
rovnovážná elektrochemie (potenciometrie)

Elektrochemickým článkem prochází el. proud
dynamická elektrochemie

Měří se vodivost roztoků
konduktometrie

Měří se kapacita
dielektrimetrie

Koncentrace analytu se elektrolýzou prakticky nemění
voltametrie (polarografie)
amperometrie

Analyt je elektrolýzou kvantitativně přeměňován
elektrogravimetrie
coulometrie

POTENCIOMETRIE

∞ Princip

- ∞ měří se rovnovážné napětí mezi **měrnou (indikační) elektrodou** ponořenou do analyzovaného roztoku a **srovnávací (referenční) elektrodou** spojenou s analyzovaným roztokem solným můstkem.
- ∞ Měření je prováděno tak, aby článkem **neprocházel elektrický proud** (voltmetrem s velkým vstupním odporem).
- ∞ **Rovnovážné napětí** (rozdíl potenciálů obou elektrod) je mírou aktivity (koncentrace) analyzované látky.

Elektroda

(elektron - jantar + hodos - cesta)

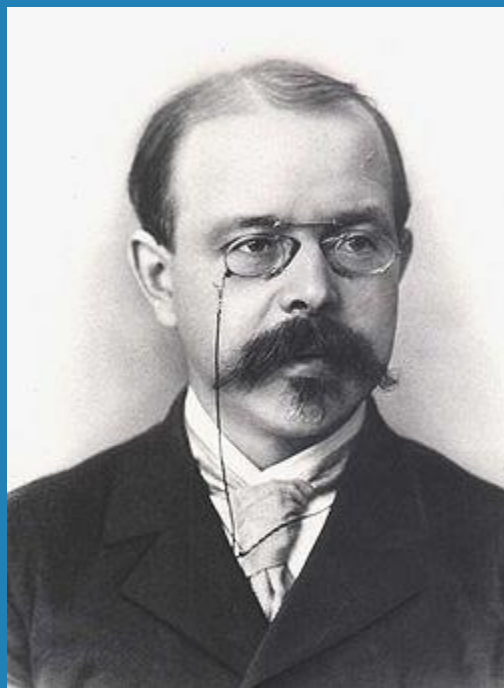
- systém nejméně dvou fází ve vzájemném kontaktu, z nichž jedna fáze je **vodič I. třídy** a druhá fáze je **vodič II. třídy**
- elektrický vodič v kontaktu s nekovovou částí el.obvodu

TYPY ELEKTROD

- 1) **prvního druhu** - kov ponořený v roztoku svých iontů
- 2) **druhého druhu** - kov pokrytý vrstvou své málo rozpustné soli ponořený v roztoku obsahujícím anion této soli
- 3) **redoxní elektrody** - ušlechtilý kov (Pt, Au) v roztoku obsahujícím oxidovanou a redukovanou formu analytu
- 4) **membránové elektrody** (Iontově Selektivní Elektrody, ISE) - membrána oddělující dva roztoky, jejichž společné ionty se mohou účastnit **rovnovážné výměnné** reakce s ionty v membráně

Walther Hermann Nernst

(1864-1941)



electrochemistry
thermodynamics
solid state chemistry
photochemistry

University : Gottingen, Berlin, Leipzig,
Zurich, Graz, Wurzburg

Students : Langmuir, Lewis, Bose, Mendelson

W. Nernst

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

Nernstova rovnice

Rovnovážný (absolutní) potenciál **kovové** elektrody E závisí na aktivitě iontů kovu v roztoku podle **Nernstovy rovnice**

$$E = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}$$



E° – standardní elektrodový potenciál

z – náboj kovového iontu M

a – aktivita iontu kovu (je přímo úměrná jeho koncentraci)

T – termodynamická teplota (v Kelvinech)

F – Faradayova konstanta 96485 C mol^{-1}

R – plynová konstanta $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

$$E = E^{\circ}_{M^{z+}/M} + \frac{0,059}{z} \log a_{M^{z+}}$$

pro $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Standardní potenciál kovu E°

M^{z+}/M potenciál kovu v roztoku o jednotkové aktivitě svých iontů

jeho hodnota je *mírou schopnosti kovu přecházet do stavu iontů v roztoku* (je rozhodující pro chemickou reaktivitu kovu v roztocích)

Elektroda	E° (V)	Elektroda	E° (V)	Elektroda	E° (V)
Li^+/Li	-3,045	Mn^{2+}/Mn	-1,18	Pb^{2+}/Pb	-0,126
K^+/K	-2,925	Zn^{2+}/Zn	-0,763	H^+/H_2	0,000...
Ca^{2+}/Ca	-2,87	Fe^{2+}/Fe	-0,440	Cu^{2+}/Cu	+0,337
Na^+/Na	-2,714	Cd^{2+}/Cd	-0,403	Ag^+/Ag	+0,799
Mg^{2+}/Mg	-2,37	Tl^+/Tl	-0,336	Hg^{2+}/Hg	+0,854
Al^{3+}/Al	-1,66	Ni^{2+}/Ni	-0,250	Au^{3+}/Au	+1,50

pro 25°C

Oxidačně-redukční potenciály

Vodič z ušlechtilého kovu (Pt, Au) ponořený do roztoku elektrolytu obsahujícího obě složky redoxního systému (Ox a Red)



se nabije na potenciál odpovídající aktivitám složek Ox a Red. Tento potenciál definuje

Nernstova-Petersova rovnice

$$E = E^{\circ}_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$ – standardní redox potenciál

a_{Ox} – aktivita oxidované formy redoxního páru

a_{Red} – aktivita redukované formy redoxního páru

Aktivní koeficient

$$-\log \gamma_i = 0,5092 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{\mu}$$

$$-\log \gamma_i = 0,5092 \cdot |z_+ z_-| \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

$$-\log \gamma_i = 0,5092 \cdot |z_+ z_-| \frac{\sqrt{\mu}}{1 + d \cdot B \sqrt{\mu}}$$

$$-\log \gamma_i = 0,5092 \cdot |z_+ z_-| \frac{\sqrt{\mu}}{1 + d \cdot B \sqrt{\mu}} - C\mu$$

(B,C...konstanta, d...průměr iontů)

Standardní redox potenciál $E^{\circ}_{\text{Ox/Red}}$

potenciál měrné elektrody v roztoku o jednotkových aktivitách oxidované a redukované formy

Jeho hodnota je *mírou oxidační nebo redukční schopnosti* daného redox páru.

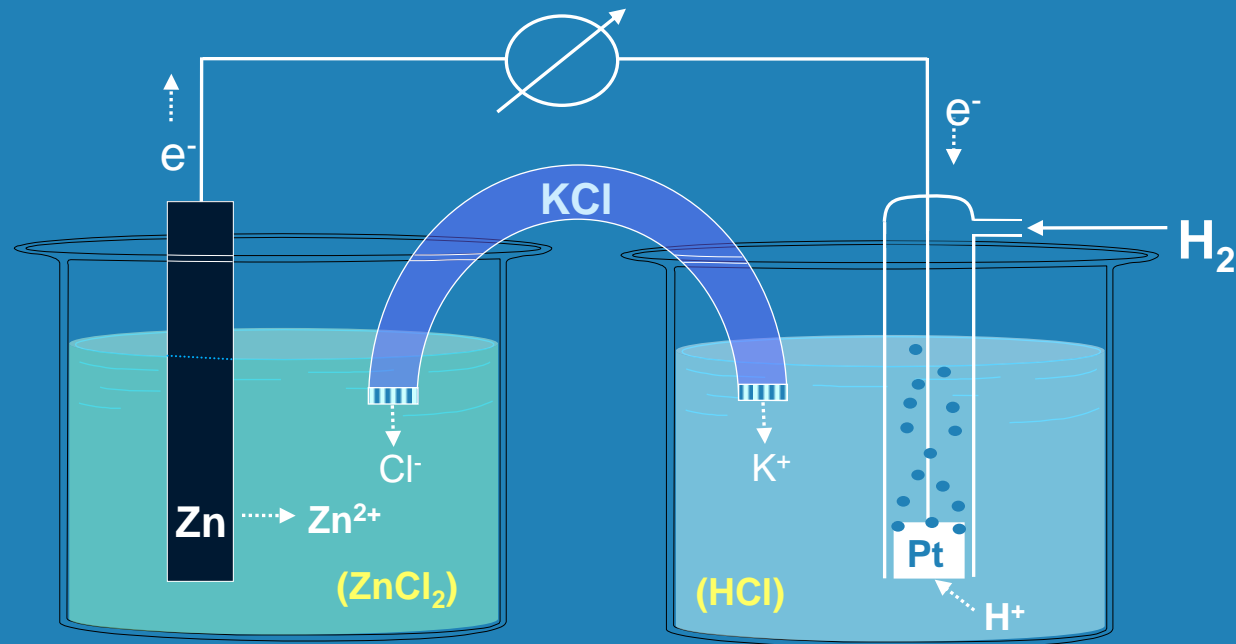
System	E° (V)
$\text{S} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0,508
$2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}^{+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
$\text{Sn}^{4+} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0,15
$\text{I}_3^{-} + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 3 \text{I}^{-}$	0,534
$\text{MnO}_4^{-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^{-}$	0,588
$\text{HNO}_3 + 3 \text{H}^{+} + 3 \text{e}^{-} \rightarrow \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,96
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Br}^{-}$	1,087
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^{+} + 6 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	1,33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^{-} \rightarrow 2 \text{Cl}^{-}$	1,358
$\text{MnO}_4^{-} + 8 \text{H}^{+} + 5 \text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	1,491

rostou oxidační vlastnosti

rostou redukční vlastnosti

Standardní vodíková elektroda

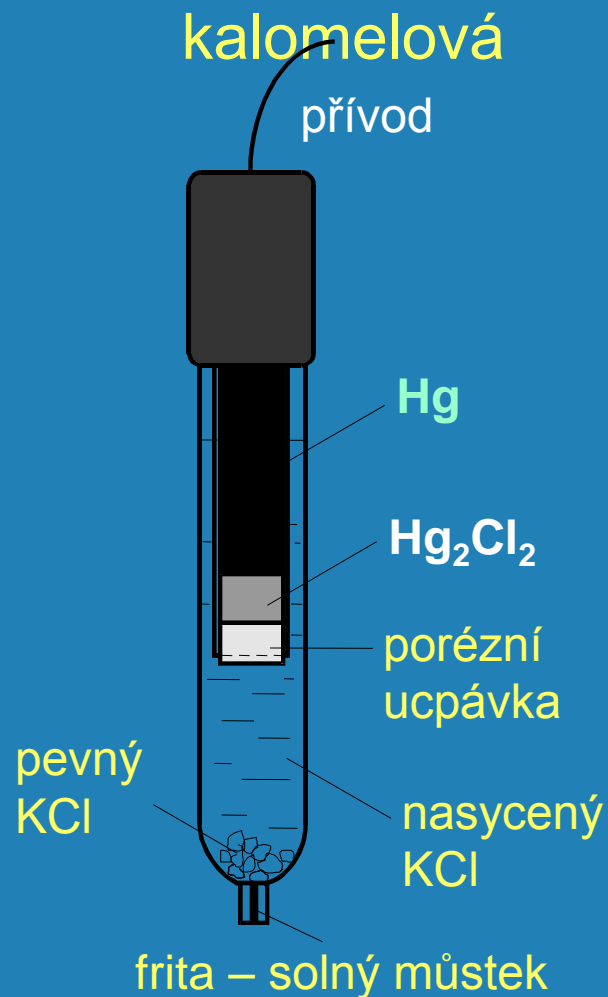
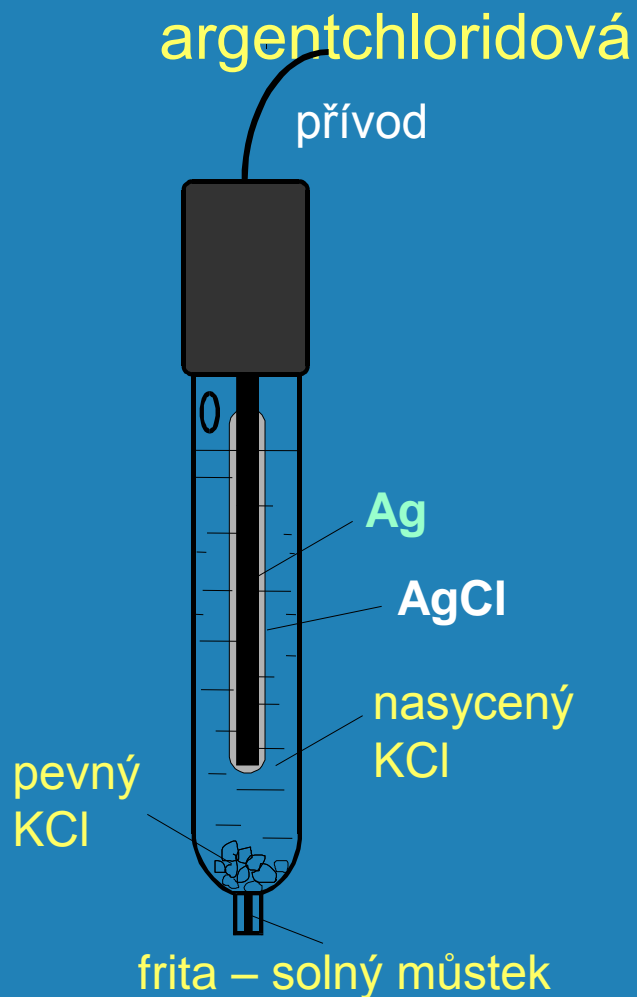
Definujeme-li potenciál jedné z elektrod v článku (referenční), můžeme měřit potenciál dalších elektrod vůči této referenční elektrodě.



Standardní vodíková elektroda (SHE, $p = 0,1 \text{ MPa}$, $a_{\text{H}^+} = 1$) je primární referenční elektrodou, její potenciál je definatoricky roven nule při všech teplotách.

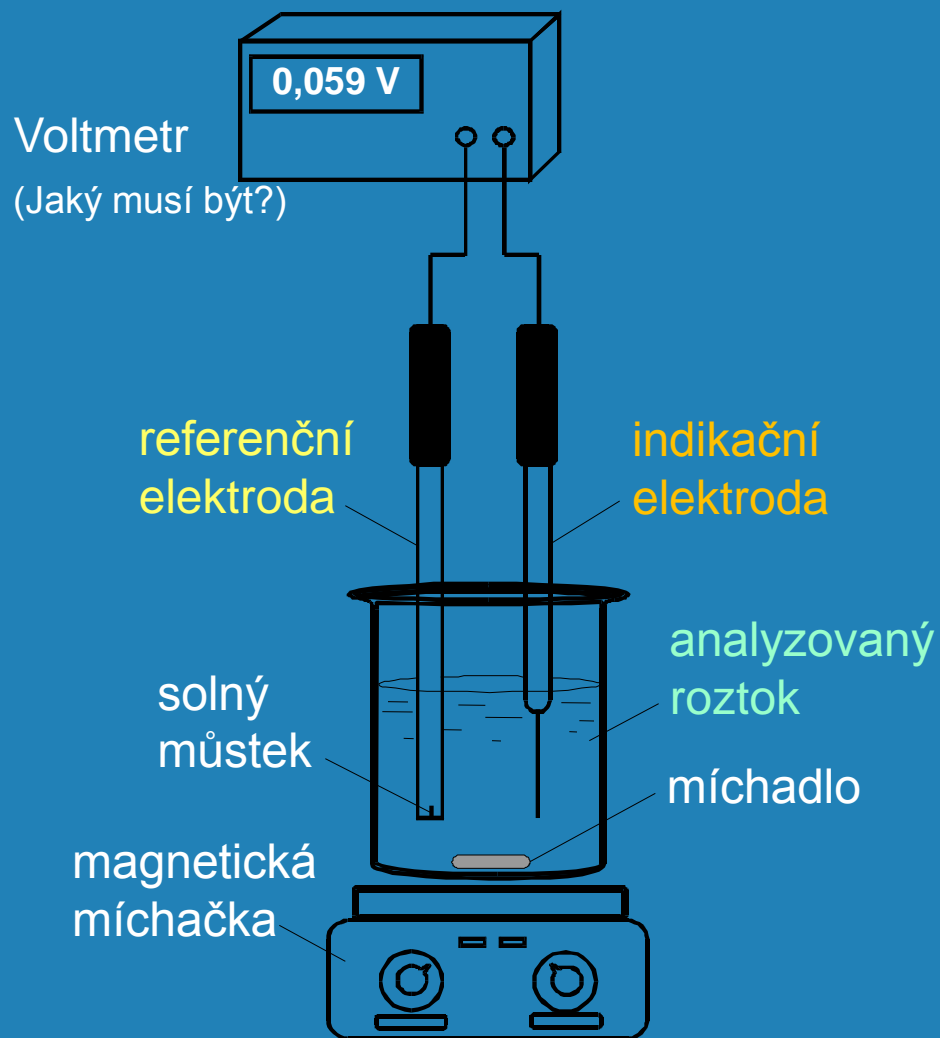
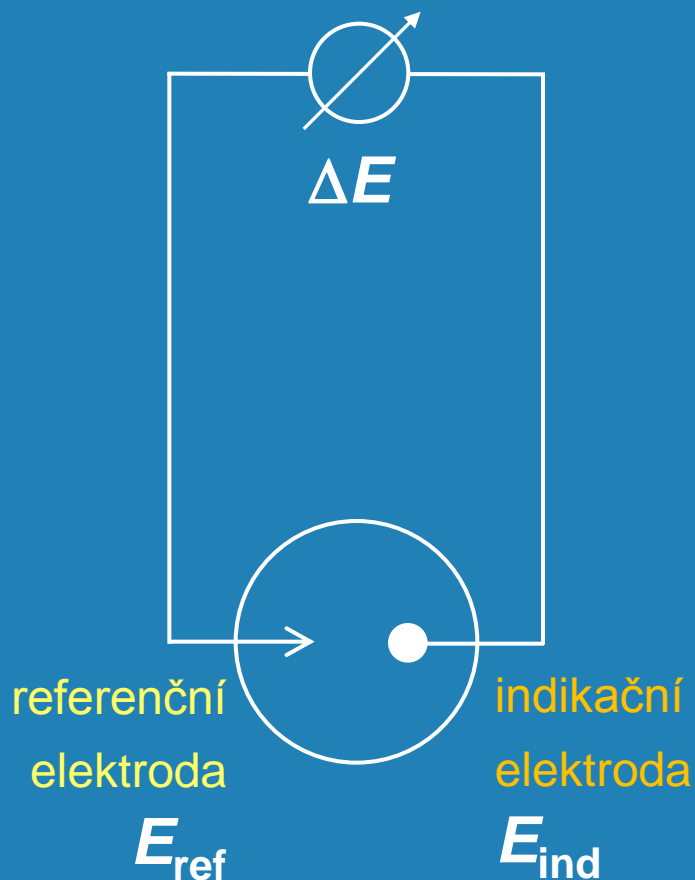
Referenční elektrody

Ω (sekundární) – elektrody II. druhu:



Potenciometrické uspořádání

Ω Základní



Analytické využití potenciometrie

Přímá potenciometrie

Potenciometrická titrace

- měří se rovnovážné napětí článku
referenční elektroda || indikační elektroda
- potenciál indikační elektrody závisí na **aktivitě** analytu
(indiferentní elektrolyt)
- kalibrační měření

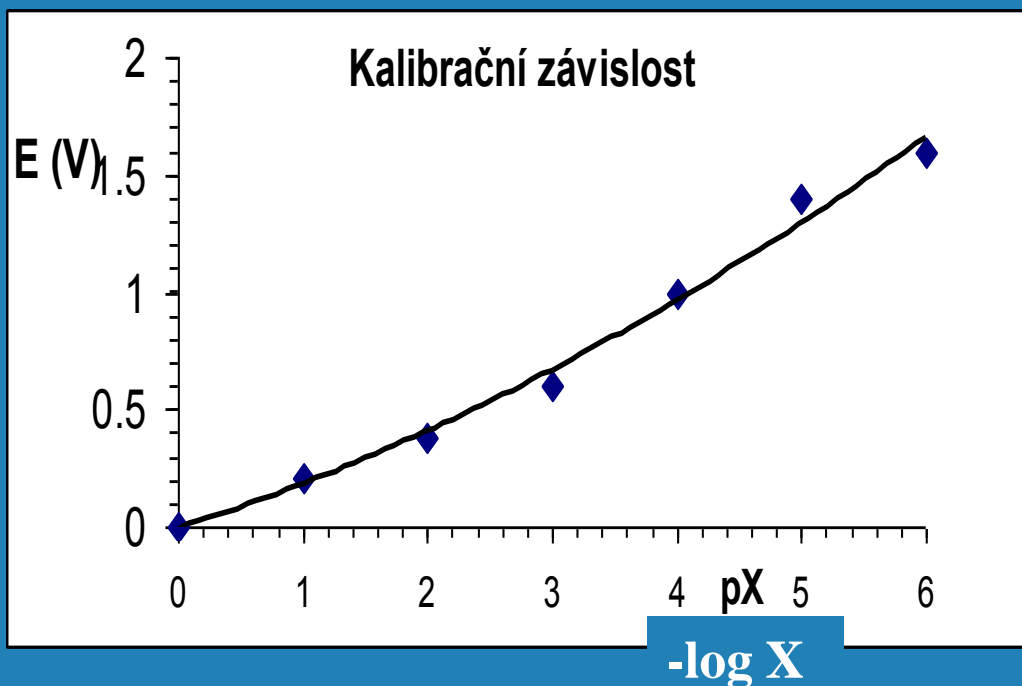
Indikační elektrody –

I. a II. druhu (omezené použití),
iontově selektivní elektrody (ISE)

Přímá potenciometrie

Využití kalibrační závislosti

- změření potenciálu u roztoků o známé koncentraci
- sestavení kalibrační závislosti
- změření roztoku o neznámé koncentraci



Iontově selektivní elektroda

Nernst

$$E_M = E_M^o + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i$$

Nikolskij-Eisenman

$$E_M = E_M^o + \frac{RT}{z_i F} \ln \left(a_i + \sum_j (k_{ij} a_j^{z_i/z_j}) \right)$$

Iontově selektivní elektrody

Potenciál membránové iontově selektivní elektrody E_{ISE}

není určován redoxní reakcí, ale reakcí výměnnou.

E_{ISE} vyjadřuje **Nikolského-Eisenmanova rovnice** :

$$E = E^{\circ}_{ISE} \pm \frac{RT}{F} \ln(a_X + K_{XY}^{pot} a_Y)$$

E°_{ISE} – konstanta zahrnující vliv membrány, vnitřního roztoku ISE a vnitřní referentní elektrody

a_X, a_Y – aktivita iontů X a Y v měřeném roztoku

K_{XY}^{pot} – koeficient selektivity pro rušící ion Y vzhledem ke stanovovanému iontu X

Glass (Cremer 1906, Beckman 1940), liquid, solid

Potenciometrické měření pH

- ∞ Porovnává membránový potenciál elektrody změřený v analyzovaném roztoku a standardním roztoku
- ∞ Nejčastějšími elektrodami – skleněná, kalomelová
- ∞ Elektroda se standardizuje na dva standardní roztoky o známém pH a poté se změří pH neznámého roztoku
- ∞ V oblasti lineární závislosti lze vypočítat hodnotu pH neznámého roztoku z naměřeného potenciálu standardního pufru o známém pH

$$E_S = E_0 - 0,059 \text{ pH}_S$$

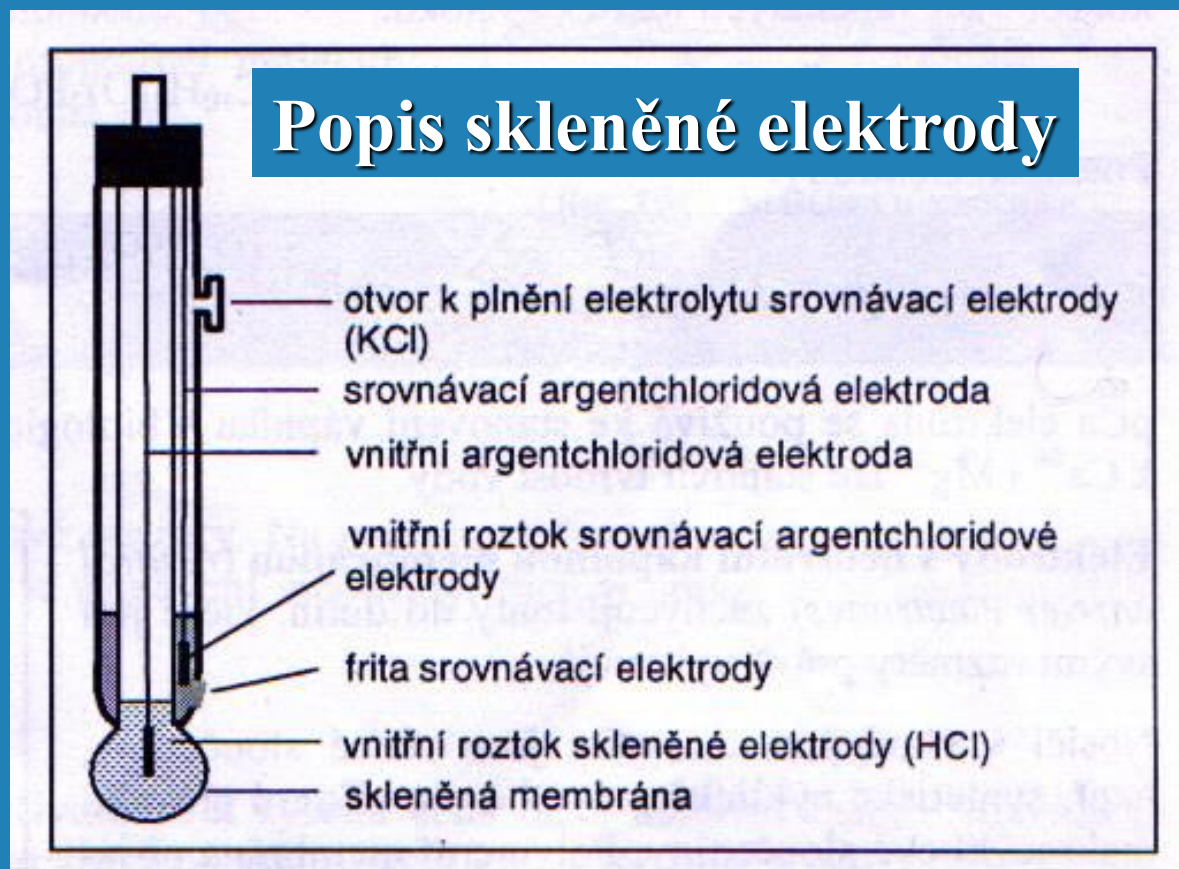
$$E_x = E_0 - 0,059 \text{ pH}_x$$

$$E_x - E_S = 0,059 \cdot (\text{pH}_S - \text{pH}_x)$$

$$\text{pH}_x = \text{pH}_S + (E_x - E_S) / 0,059$$



Skleněná elektroda



72% SiO_2 , 22% Na_2O , 6% CaO

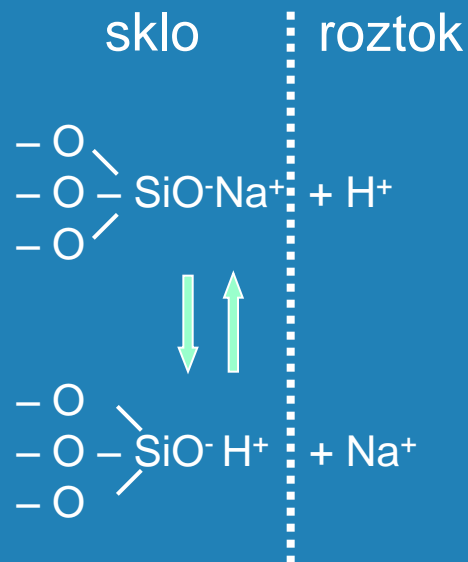
72% SiO_2 , 22% K_2O , 6% CaO

80% SiO_2 , 10% Li_2O , 10% CaO

Typy skleněných elektrod



Výměnná reakce na membráně



rychlé ustavení rovnováhy
pH je lineární funkcí potenciálu
z ISE nejdelší životnost

skleněná elektroda

Na, Li, K - sklo

Skleněná elektroda

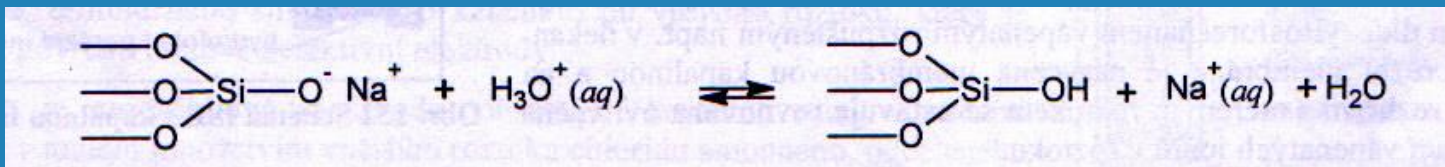
- Ω 1909 – Haber- Klemensiewicz
- Ω pH elektroda - Iontově selektivní elektroda tvořena baničkou z elektrodového skla s vnitřním roztokem o stálém pH a koncentraci chloridových iontů, ve kterých je ponořena srovnávací elektroda
- Ω Donnanův potenciál na povrchu elektrody se ustavuje mezi sklem a roztokem (rozdíl Donnanových potenciálů na vnější a vnitřní straně membrány)
- Ω Potenciál elektrody závisí na poměru aktivit H_3O^+ iontů

$$E = \text{const} - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{\text{H}}(\text{inner}) / a_{\text{H}}$$

aktivita iontů uvnitř membrány je konstantní a lze ji zahrnout do konstanty (při 25°C):

$$E = \text{const}' + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}} = \text{const}' - 0,059 \text{ pH}$$

Skleněná elektroda



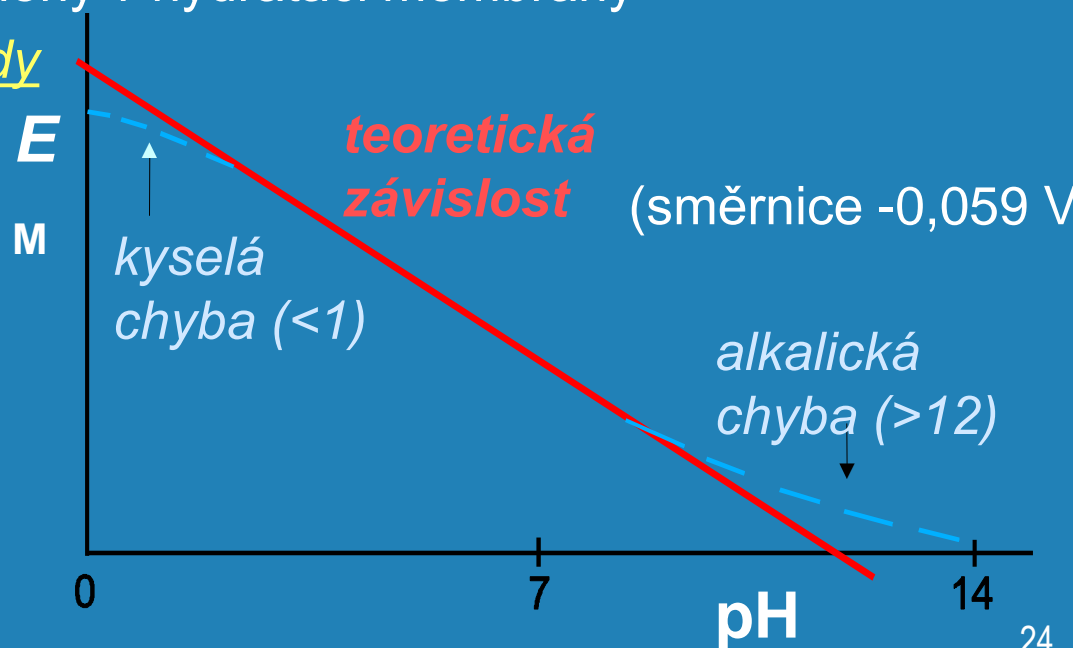
Závislost potenciálu skleněné elektrody na pH

– v alkalických roztocích se projevuje rušivý vliv sodných iontů = alkalická chyba elektrody

- kyselé roztoky působí změny v hydrataci membrány = kyselá chyba elektrody

⇒ bere se pouze
lineární část křivky
⇒ nutná kalibrace elektrody

? chyba ISE ?



Elektrody s kapalnou membránou

vodou nerozputná membrána, impregnace polymer membránou

iontoměnič, makrocyclus

PVC matrice

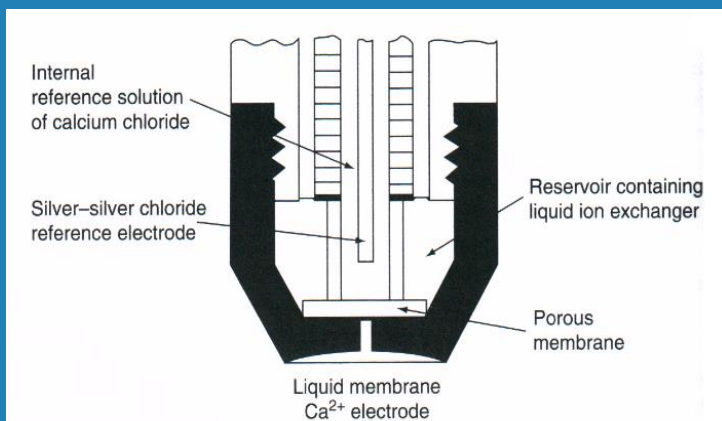
rozpoznávací – recognition + plasticizer – změkčovadlo

EDTA

E_{PB} – phase boundary potential

Iontoměničové elektrody

Ca – membrána - alifatický diester fosforečné
(Ca tvoří stabilní komplexy s fosfátovými ionty)



aniontová ISE

(lipofilní kvartérní amoniové soli)

Lipofilní anionty – viz Hoffmeisterova řada



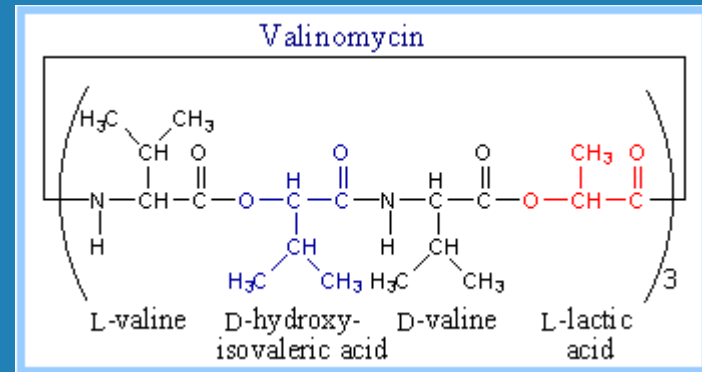
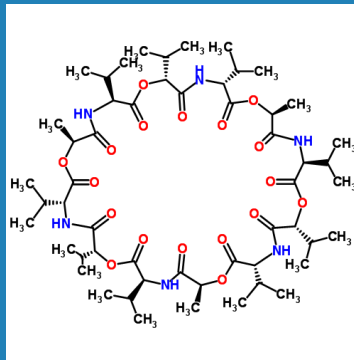
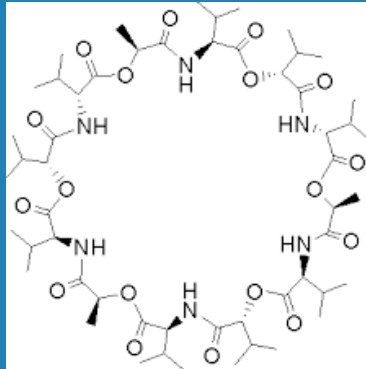
alkylamonium chlorid

tridodecyl-methylamonium chlorid (TDMAC)
stanovení heparinu (Na^+SO_3^-)

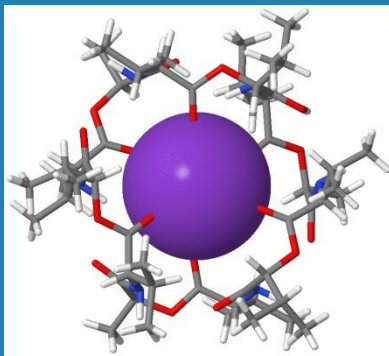
Elektrody s kapalnou membránou

Elektrody s neutrálním nosičem

Neutrální nosič – cyklický polyether chytající ionty



Valinomycin-cation complex. Conformational energy aspects



http://www.chemgapedia.de/vsengine/vlu/vsc/de/ch/8/bc/vlu/transport/membranentransport.vlu/Page/vsc/de/ch/8/bc/transport/pep_antibiot.vscml.html

LOD subnanomolární koncentrace

Solid-state elektrody

krystalické, polykrystalické, směsně krystalické

F, Cl, Br, I, SCN, CN – ISE $\text{Ag}_2\text{S-AgX}$ CdS, CuS, PbS,
silikonová pryž (0,5 mm)

migrace nebo skoky přes membránu

LOD submikromolární koncentrace
(efekt součinu rozpustnosti, interference iontů)

Characteristics of Solid-State Crystalline Electrodes

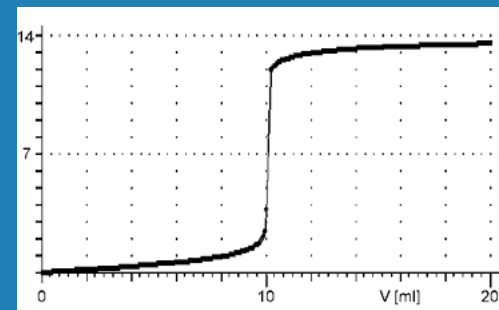
Analyte Ion	Concentration Range (M)	Major Interferences
Br^-	10^0 – 5×10^{-6}	CN^- , I^- , S^{2-}
Cd^{2+}	10^{-1} – 1×10^{-7}	Fe^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+
Cl^-	10^0 – 5×10^{-5}	CN^- , I^- , Br^- , S^{2-}
Cu^{2+}	10^{-1} – 1×10^{-8}	Hg^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+}
CN^-	10^{-2} – 1×10^{-6}	S^{2-}
F^-	Saturated to 1×10^{-6}	OH^-
I^-	10^0 – 5×10^{-8}	
Pb^{2+}	10^{-1} – 1×10^{-6}	Hg^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+}
$\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$	Ag^+ : 10^0 – 1×10^{-7} S^{2-} : 10^0 – 1×10^{-7}	Hg^{2+}
SCN	10^0 – 1×10^{-6}	I^- , Br^- , CN^- , S^{2-}

Potenciometrická titrace

měří se E článku v závislosti na
přídavku titračního činidla

Volba elektrody závisí na typu titrace

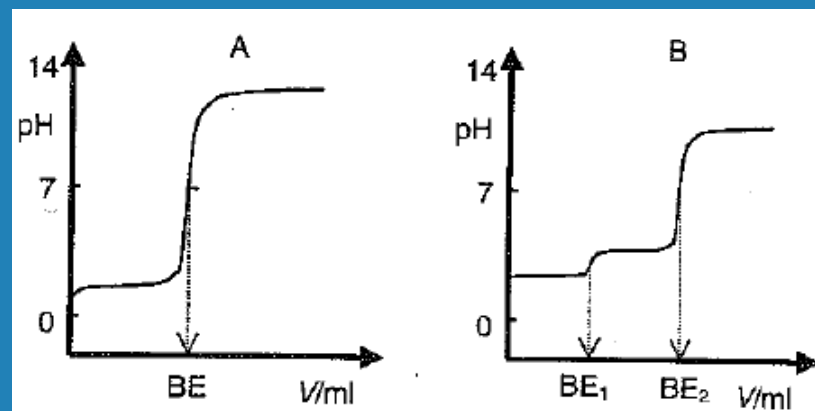
- ∞ neutralizační titrace – skleněná elektroda
- ∞ srážecí titrace – Ag, ISE
- ∞ komplexotvorné titrace – ISE
- ∞ redoxní titrace – Pt



výsledkem je potenciometrická titrační křivka

esoovitý tvar se strmým nárůstem nebo poklesem napětí – potenciálový skok způsoben velkými kvantitativními změnami koncentrace látky v okolí bodu ekvivalence

bod ekvivalence = inflexní bod



Přístrojové vybavení I.



- **Automatický titrátor Titrand 835**

- Možnost titrace v různých objemech
- Možnost titrace ve vodných a směsných prostředích

- **Operační systém Tiamo 01/02**

- Vytvoření vlastní titrační metody (MET U – monotonic endpoint titration)
- Nastavení titračního módu (optimal)
- Nastavení přídavku titračního činidla

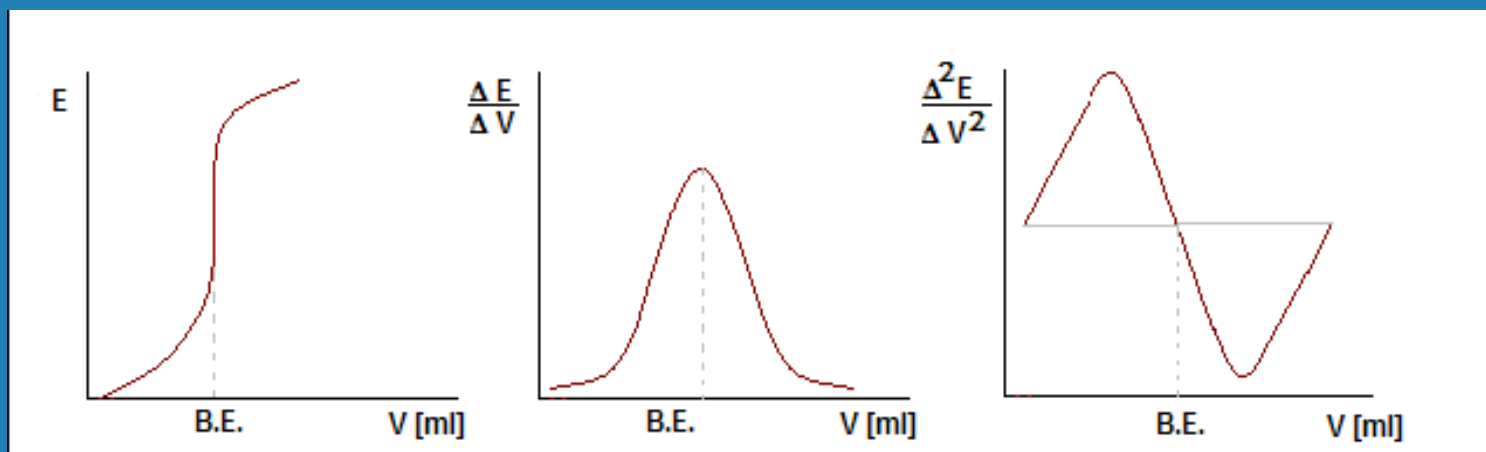
- **LL Ecotrode plus** – kombinovaná iontově-selektivní elektroda pro titrace ve vodných i směsných prostředích

Vyhodnocování titrací

Titrační křivka = závislost potenciálu na objemu titračního činidla

Graficky

- využívá se první a druhé derivace křivky
- u první derivace přechází inflexní bod křivky maximem nebo minimem
- u druhé derivace prochází inflexní bod křivky nulovou hodnotou



Vyhodnocování titrací

Výpočtem

Vypočte se hodnota objemu
v bodě ekvivalence

V^+ - hodnota objemu u
poslední kladné

ΔV – rozdíl v přidavku
titračního činidla

$\Delta^2 E^+$ - poslední (největší)
kladná hodnota druhé
derivace potenciálu

$\Delta^2 E^-$ - první (největší)
záporná hodnota druhé
derivace potenciálu

V	ΔV	E	ΔE	$\Delta E / \Delta V$	$\Delta^2 E$
4,5		205			
	0,2		8	40	
4,7		213			14
	0,2		22	110	
4,9		235			33
	0,2		55	275	
5,1		290			-15
	0,2		40	200	
5,3		330			-30

$$V_{\text{ekv}} = V^+ + \Delta V \times \frac{(\Delta E^+)_2}{(\Delta E^+)_2 + |(\Delta E^-)_2|}$$

Vyhodnocování titrací

Granova metoda

Linearizace titrační křivky

- ∞ Titrační křivka se rozdělí na část před bodem ekvivalence (F1) a část za bodem ekvivalence (F2) ⇒ poté se jednotlivě řeší
- ∞ Při titraci silné kyseliny silnou zásadou:
 - ▲ Před bodem ekvivalence

$$[H^+] = (c_k \cdot V_0 - c_z \cdot V) / V_0 + V$$

- c_k = počáteční koncentrace kyseliny
- V_0 = objem titrovaného roztoku
- c_z = koncentrace zásady v titračním roztoku
- V = aktuální spotřeba titračního činidla v daném okamžiku
- c_k není známa, ale je-li znám bod ekvivalence, lze ji spočítat

$$c_k \cdot V_0 = c_z \cdot V_{eq}$$
$$[H^+] = c_z (V_{eq} - V) / V_0 + V$$

- $[H^+]$ lze vyjádřit i jako $[H^+] = 10^{-pH}$

Granova linearizace

= spojením posledních dvou rovnic dostaneme:

$$(V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}} = c_z \cdot (V_{\text{eq}} - V)$$

- pravá strana rovnice je lineární a to samé musí platit o straně levé
- pro linearizaci titrační křivky před bodem ekvivalence se použije:

$$F_1 = (V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}}$$

F₁

Za bodem ekvivalence platí: $[\text{OH}^-] = (c_z \cdot V - c_k \cdot V_0) / V_0 + V$

$$[\text{OH}^-] = c_z (V - V_{\text{eq}}) / V_0 + V$$

- při zanedbání iontové síly platí:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-\text{pOH}} = 10^{-(14-\text{pH})} = 10^{\text{pH}-14}$$

- při spojení obou rovnic:

$$(V_0 + V) \cdot 10^{\text{pH}-14} = c_z (V - V_{\text{eq}})$$

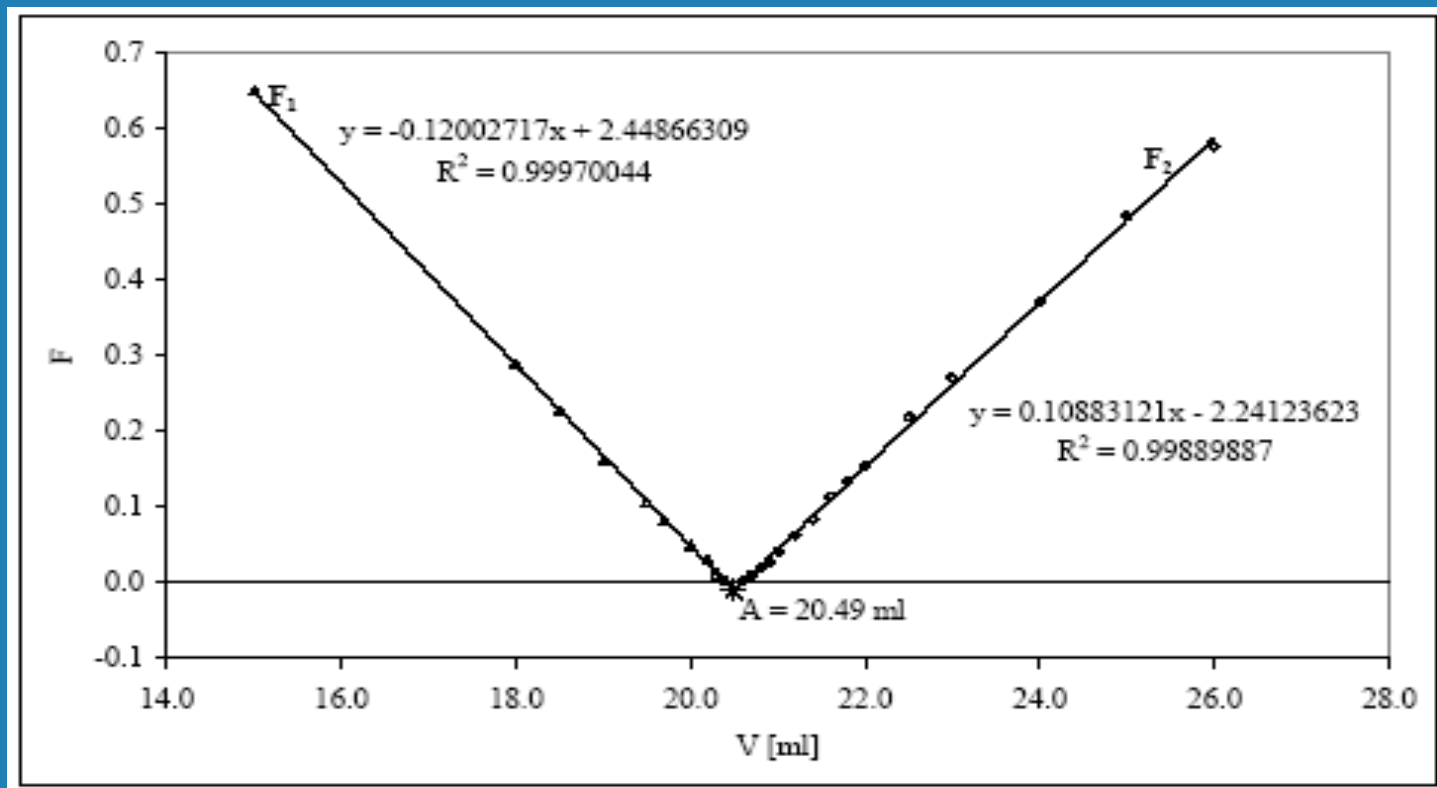
- pravá strana je opět lineární a tedy levou stranu můžeme použít jako mlinearizaci:

$$F_2 = (V_0 + V) \cdot 10^{\text{pH}-14}$$

F₂

Granova linearizace

- ∞ F1 a F2 se vynesou do grafu v závislosti na V
- ∞ Bod ekvivalence je průsečíkem těchto částí s osou V
- ∞ Proložení se většinou provádí pomocí lineární regrese ⇒ získání rovnic a výpočet



Granova linearizace

- pro několik základních příkladů titračních křivek

Typ titrace	F1	F2
Titrace silné kyseliny silnou zásadou	$(V_0+V).10^{-pH}$	$(V_0+V).10^{pH-14}$
Titrace silné zásady silnou kyselinou	$(V_0+V).10^{pH-14}$	$(V_0+V).10^{-pH}$
Titrace slabé kyseliny silnou zásadou	$V.10^{-pH}$	$(V_0+V).10^{pH-14}$
Titrace slabé zásady silnou kyselinou	$V.10^{pH-14}$	$(V_0+V).10^{-pH}$
<p>Redox</p> <p>n-počet elektronů přijatých molekulou analytu (n_A) nebo titrantu (n_T)</p> <p>F – Faradayova konstanta (96485 C/mol)</p> <p>R – univerzální plynová konstanta (8,314 J/K.mol)</p> <p>T – termodynamická teplota</p> <p>π - potenciál (V)</p>	$V \cdot \exp(z_A \cdot F \cdot E / R \cdot T)$	$\exp(z_T \cdot F \cdot E / R \cdot T)$

Výhody a nevýhody GM a potenciometrických titrací



Ω Výhody a nevýhody Granovy linearizace

- Ω + k nalezení b.e. mohou být použity téměř všechny body titrační křivky
- Ω + nejméně náchylná na chyby měření
- Ω + není nutné dotitrovat až do bodu ekvivalence, postačuje první část titrační křivky
- Ω - Nutnost nalézt pro každý případ vhodné transformační rovnice
- Ω - Není - li dodržen předpoklad iontové síly, nemusí být F1 a F2 lineární funkcí objemu
- Ω - Vyžaduje znalost dodatečných parametrů (hodnota V_0 , T)

Ω Výhody potenciometrických titrací

- Ω + není zatížena subjektivní chybou
- Ω + lze použít u silně zbarvených nebo zakalených roztoků, kde není možné použít vizuální indikaci
- Ω + lze stanovit vedle sebe více látek jednou titrací
- Ω + snadná automatizace

Samsonkova metoda

Polynom

Předpoklad

- ∞ bod ekvivalence se nachází v inflexním bodě titrační křivky
- ∞ titrační křivce v okolí inflexního bodu je přiřazen ekvivalentní polynom

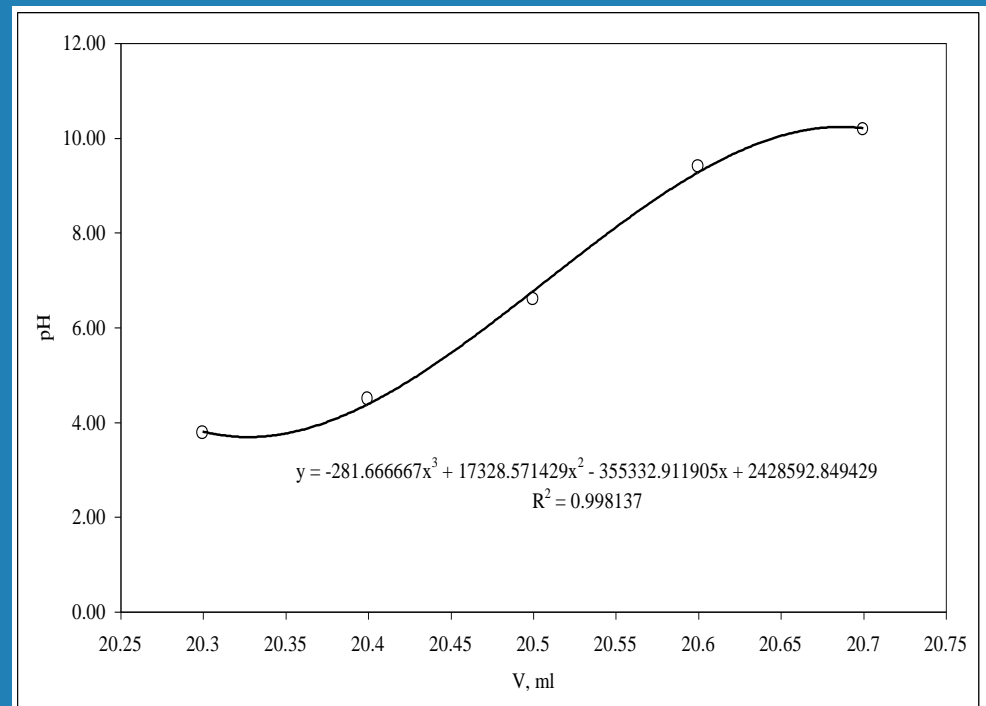
Omezení

- ∞ polynom min.třetího stupně max.pátého
- ∞ vhodný počítačový program pro řešení polynomu

Samsonkova metoda pro BE

Nalezený polynom dvakrát zderivujeme a položíme nule : $0 = -3 * 2 * 281.67 x + 2 * 17328.57$

$$x = \frac{2 * 17328.57}{3 * 2 * 281.6} = 20,51 ml$$



Druhá derivace pro BE

$$V^* = \frac{V_1 + V_2}{2}$$

první derivace

$$pH' = \frac{dpH}{dV} = \frac{pH_2 - pH_1}{V_2 - V_1}$$

druhá derivace

$$pH'' = \frac{d^2pH}{dV^2} = \frac{pH'_2 - pH'_1}{V_2^* - V_1^*}$$

$$V^{**} = \frac{V_1^* + V_2^*}{2}$$

rovnice přímky daná dvěma body mezi kterými křivka druhé derivace osu objemu protíná (numerické určení průsečíku)

$$V_{eq} = V_1 - pH_1 \quad // \quad \frac{V_2 - V_1}{pH_2 - pH_1} //$$

