

1. REDOXNÍ ROVNOVÁHA

Redoxními reakcemi jsou takové reakce, při nichž dochází k přenosu elektronů mezi reakčními složkami.

Oxidace: ztráta elektronů.

Redukce: příjem elektronů.

Oxidační činidlo: akceptor elektronů, $\text{Ox}_1 + n_1\text{e} \leftrightarrow \text{Red}_1$

Redukční činidlo: donor elektronů, $\text{Red}_2 \leftrightarrow \text{Ox}_2 + n_2\text{e}$

Redoxní rovnováha obecné redoxní (polo)reakce:



B, D = obecné látky účastnící se reakce

Míra oxidačních / redukčních vlastností - redox potenciál E ; velikost rovnovážného redox potenciálu - Nernstova rovnice:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^c(\text{Red})a^d(\text{D})}{a^a(\text{Ox})a^b(\text{B})} = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{a^c(\text{Red})a^d(\text{D})}{a^a(\text{Ox})a^b(\text{B})}$$

$a(\text{X})$ = aktivita látky X

n = počet vyměňovaných elektronů (e)

F = Faradayova konstanta, 96 485 C/mol

R = univerzální plynová konstanta, 8,314 J/K*mol

T = absolutní teplota, K

E^0 = standardní redoxní potenciál, V; (E' , formální redoxní potenciál)

Ve standardním stavu jsou aktivity rozpuštěných látek jednotkové, parciální tlak plynu nad roztokem je roven 101,3 kPa.

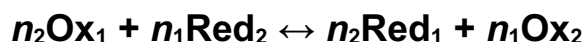
Konstanta E^0 charakterizuje redoxní vlastnosti redox systému, člen s logaritmem pak vliv rovnovážného složení roztoku na redox potenciál. Číselná konstanta 0,059 V platí pro teplotu 298,15 K, tj. 25° C.

Příklady redox poloreakcí a jejich potenciálů :

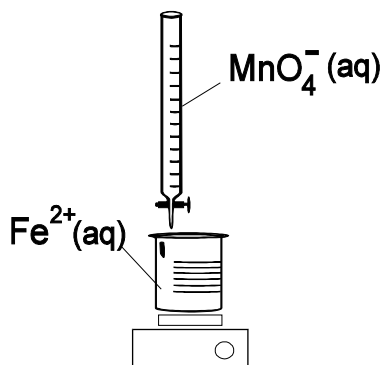
Redoxní (polo)reakce	E^0 , [V]
$\text{MnO}_4^- + 5\text{e} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1,359
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Pt}$	+ 1,2
$\text{Ag}^+ + \text{e} \leftrightarrow \text{Ag}$	+ 0,799
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0,771
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	+ 0,337
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Fe}$	- 0,440
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Zn}$	- 0,763

Stechiometrie redoxní reakce:

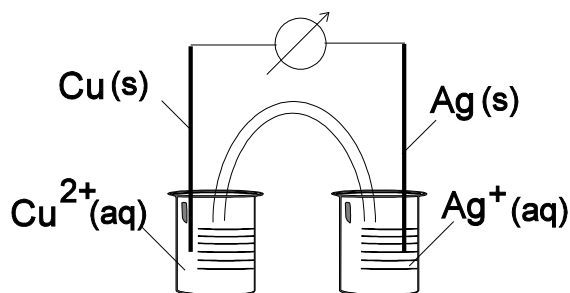
k redoxním reakcím může dojít pouze v systémech, kde je přítomen jak donor, tak i akceptor elektronů (analogie - viz acidobazická rovnováha).



Provádění redoxních reakcí v analytické chemii:



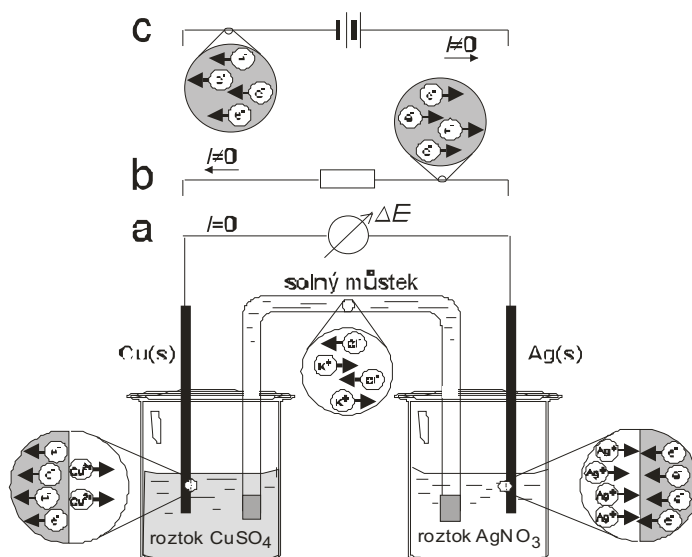
V homogenním systému (titrace)



**V heterogenním systému
(v elektrochemickém článku)**

2. ELEKTROCHEMICKÝ ČLÁNEK

Elektrochemický článek (celu) tvoří minimálně dvě elektrody.



Elektroda: pevná vodivá fáze v kontaktu s roztokem elektrolytu. Redoxní reakce probíhají na rozhraní pevná vodivá fáze/roztok.

Nejdůležitější prvky elektrochemického článku:

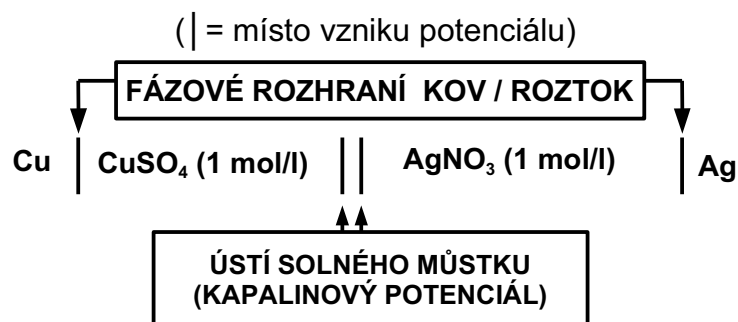
- levá elektroda (poločlánek) = anoda, potenciál E_A , probíhá oxidace.
- pravá elektroda (poločlánek) = katoda, potenciál E_K , probíhá redukce.
- solný můstek - zajišťuje vodivé spojení mezi elektrodami, ale brání promíchání roztoků u jednotlivých elektrod.

Napětí na elektrodách: $\Delta = E_K - E_A$

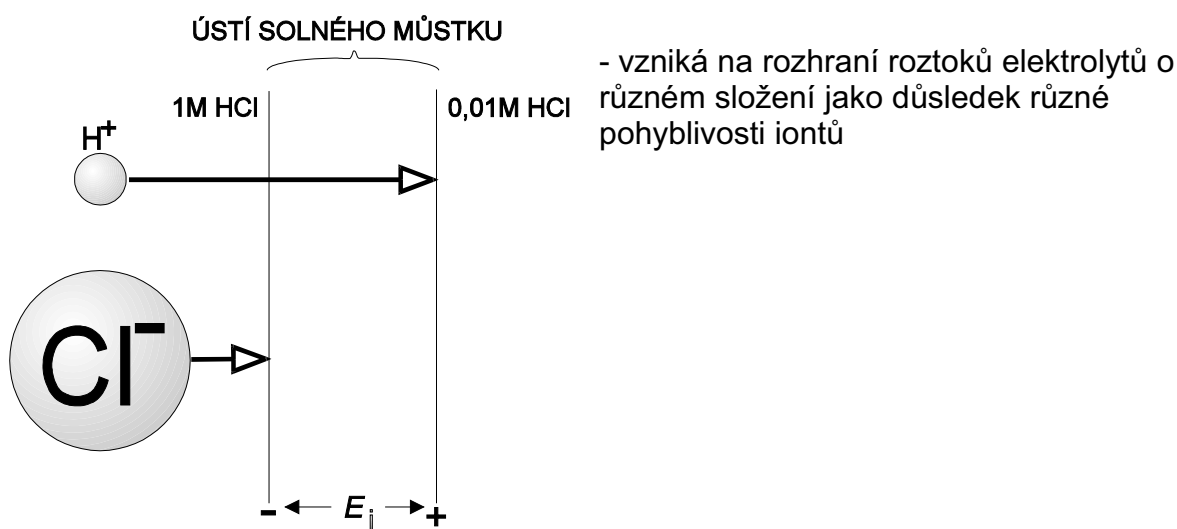
Typy elektrochemických článků:

- $\Delta E > 0$, galvanický článek
- $\Delta E < 0$ elektrolyzátor
- $\Delta E = 0$ článek v rovnováze
- reverzibilní článek, ireverzibilní článek

Schematické znázornění elektrochemického článku:



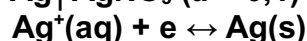
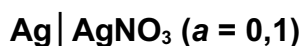
Kapalinový potenciál E_j :



Hlavní typy elektrod:

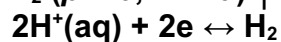
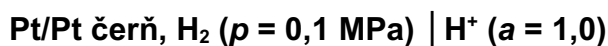
A) elektrody I. druhu:

- kov (plíšek, drátek) ponořený v roztoku svých iontů, např. stříbrná elektroda:



$$E = E^\circ(\text{Ag}) + 0,059 \log a(\text{Ag}^+) = 0,799 - 0,059 = 0,740 \text{ V}$$

- plyn v kontaktu se svými ionty v roztoku, např. vodíková elektroda:



$$E = E^\circ(\text{H}_2 / \text{H}^+) + 0,059 \log \frac{a(\text{H}^+)}{\sqrt{p(\text{H}_2)}} = 0 \text{ V}$$

Potenciál standardní vodíkové elektrody (SHE) je definitoricky roven nule při všech teplotách. Elektrodový potenciál libovolné elektrody je pak definován jako rovnovážné napětí článku:

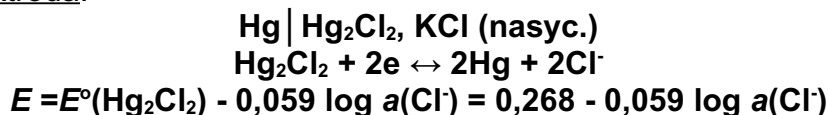


$$\Delta E = E (\text{Měř.el.}) - E (\text{SHE}) = E (\text{Měř.el.})$$

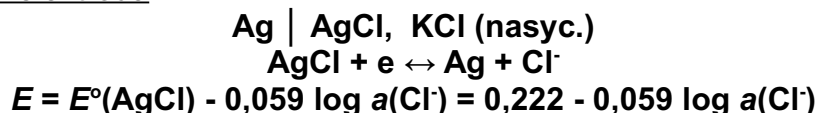
B) elektrody II. druhu:

- kov pokrytý vrstvou své málo rozpustné soli v roztoku obsahujícím anion této soli. Běžné jsou:

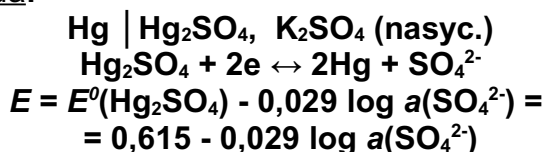
kalomelová elektroda:



argentchloridová elektroda:

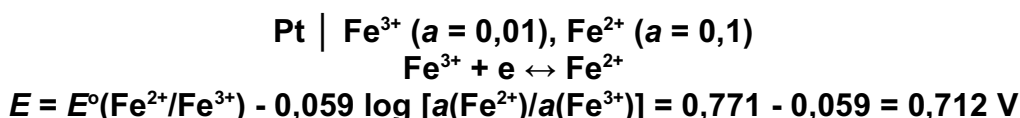


merkurosulfátová elektroda:



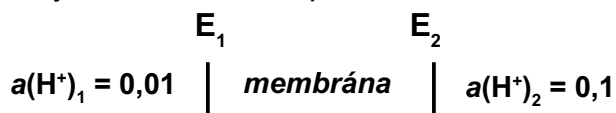
C) elektrody redoxní:

- inertní kov (Pt, Au, Hg, případně uhlík) ponořený v roztoku obsahujícím oxidovanou i redukovanou formu téže látky, např. $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ elektroda:



D) elektrody membránové:

- membrána oddělující dva roztoky obsahující ionty, které se účastní výměnné reakce s ionty v membráně, např:



$$E_M = E_1 - E_2 = 0,059 \log [a(\text{H}^+)_1/a(\text{H}^+)_2] = -0,059 \text{ V}$$

E_M = membránový potenciál

Použití elektrod v elektroanalytické chemii:

elektrody I. druhu, redox elektrody a elektrody membránové - elektrody indikační či pracovní; elektrody II. druhu - elektrody referentní

Pojmem elektroda se v elektroanalytické praxi rozumí zpravidla pouze tuhá vodivá fáze; stříbrnou elektrodou je tak míněn Ag drátek, redoxní elektrodou Pt plíšek, atp.

V elektrochemických člancích využívaných v elektroanalytické chemii je jednou z elektrod taková, jejíž potenciál, případně proud jí protékající, závisí na obsahu analytu v analyzovaném vzorku (indikační, pracovní) a druhou elektrodou je elektroda jejíž vlastnosti na složení analyzovaného vzorku nezávisí (referentní).

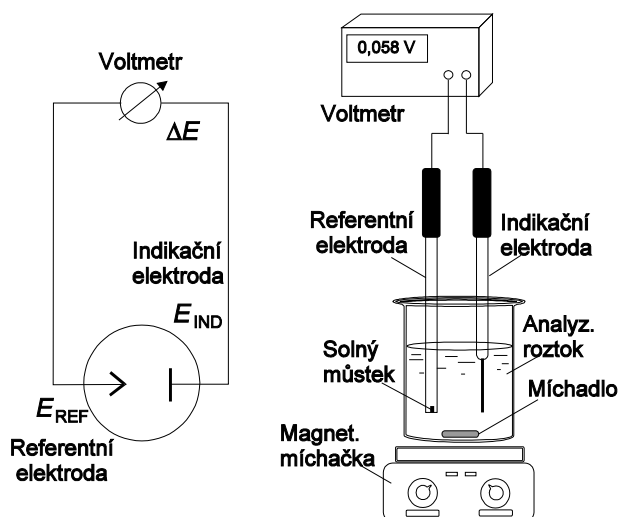
Nejčastěji v praxi používané referentní elektrody:

Referentní elektroda	Potenciál, E [V] vs. SHE, 25°C
Nasyc. kalomelová	0,244
Nasyc. argentchloridová	0,199
Nasyc. merkurosulfátová	0,650

3. POTENCIOMETRIE

je analytickou metodou, při níž se koncentrace analytu stanovuje z napětí elektrochemického (galvanického) článku tvořeného indikační elektrodou ponořenou do analyzovaného roztoku a elektrodou referentní spojenou s analyzovaným roztokem solným můstkem. Měření je prováděno tak, aby článkem netekl elektrický proud. Základem analytického využití potenciometrie je Nernstova rovnice.

A) Přímá potenciometrie



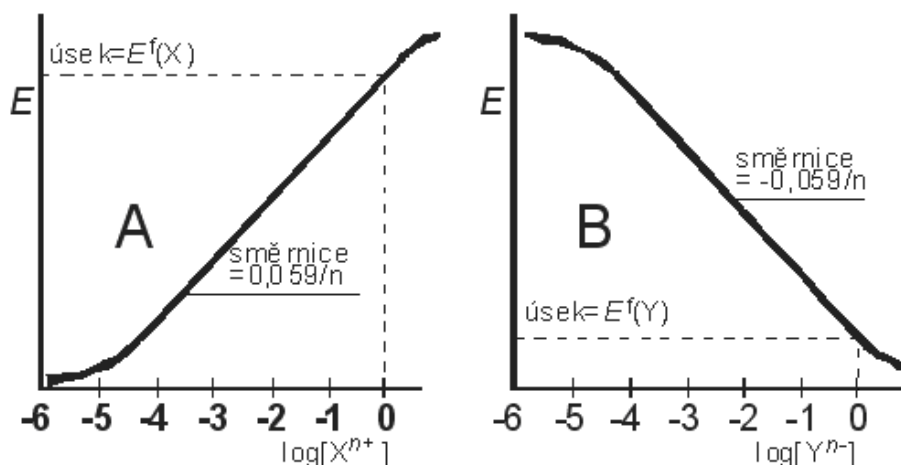
Schema a realizace základního uspořádání elektrochemické cely pro potenciometrická měření.

Indikační elektrody:

a) elektrody I. a II. druhu

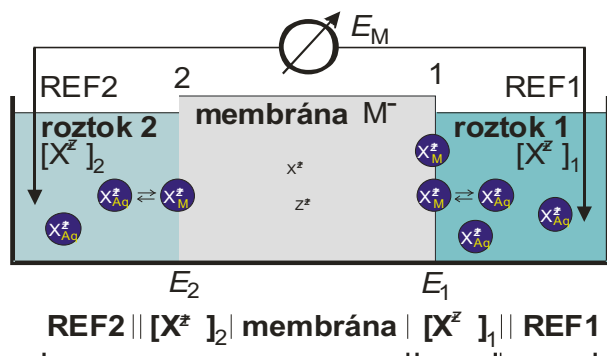
$$E = E^f(X^{n+}) + \frac{0,059}{n} \log[X^{n+}]$$

$$E = E^f(Y^{n-}) - \frac{0,059}{n} \log[Y^{n-}]$$



Závislost elektrody I. (A) a II. (B) druhu na koncentraci

b) membránové indikační elektrody - membránovými elektrodami jsou vesměs **iontové selektivní elektrody, ISE**.



Schema potenciometrického měření s membránovou elektrodou, vyměňuje se kation X^{z+}

Membránový potenciál: (v případě, že obě referenční elektrody jsou stejné):

$$\Delta E = (E_1 - E_{REF1}) - (E_2 - E_{REF2}) = E_1 - E_2 = E_M$$

$$a(X^{z+})_1 = a(X^{z+})_2 \rightarrow E_M = 0$$

$$a(X^{z+})_1 \neq a(X^{z+})_2 \rightarrow E_M = (0,059/z) \log a(X^{z+})_1/a(X^{z+})_2$$

roztok2 - referenční (vnitřní), $a(X^{z+})_2 = \text{konst.}$

roztok1 - roztok analyzovaný, pak:

$$E_M = K + (0,059/z) \log a(X^{z+})_1$$

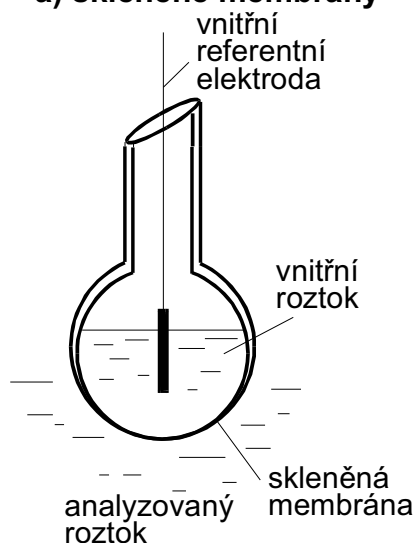
Vyměňuje-li membrána s roztokem anion Y^{z-} , jehož aktivita ve vnitřním roztoku $a(Y^{z-})_2 = \text{konst.}$, platí pro membránový potenciál:

$$E_M = K' - (0,059/z) \log a(Y^{z-})_1$$

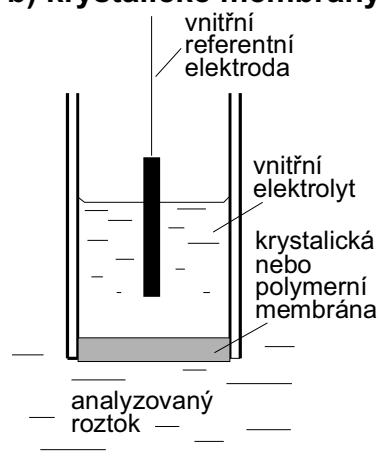
Materiál iontové selektivních membrán:

- schopný vyměňovat určitý ion s roztokem (ten ion, který membrána vyměňuje může být stanoven);
- nerozpustný v analyzovaném roztoku;

a) skleněné membrány



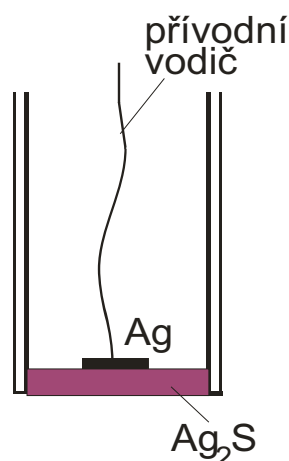
b) krystalické membrány



používané pro stanovení iontů: H^+ , Na^+ , \blacktriangledown monokrystalické, např. LaF_3 , stanovení F^- ; K^+ , NH_4^+ , Li^+ ; selektivita dána složením skla; \blacktriangledown lisované z polykrystalického materiálu, např.

b) krystalické membrány

materiál	stanovovaný ion
AgI	I ⁻
Ag ₂ S	Ag ⁺ , S ²⁻
PbS	Pb ²⁺
CuS	Cu ²⁺
CdSe	Cd ²⁺



solid-state ISE -
vnitřní roztok a vnitřní ref. elektroda
je nahrazena kontaktem vhodného
materiálu s membránou, (např.
kontakt Ag/Ag₂S), na němž se
vytváří konstanční potenciál.

c) kapalně membrány

membrána z vhodného nosiče (PVC) obsahujícího rozpuštěnou aktivní komponentu S:

S = iontoměnič (tvoří asociát $Y + S^+ \leftrightarrow Y^+S$);

S = ionofor (tvoří komplex $X^+ + S \leftrightarrow XS^+$);

používané pro stanovení např. Ca²⁺, Ca²⁺ + Mg²⁺, K⁺, Cl⁻, NO₃⁻...

Typické složení iontově selektivní membrány:

- ~ 30% PVC
- ~ 60% změkčovadla
- ~ 1 – 5% aktivní komponenty
- ~ 1 – 5% pomocné látky

Selektivita ISE:

vliv interferujících iontů v roztoku vzorku na odezvu ISE popisuje rovnice Nikolského:

♥ pro stanovení kationtů

$$E_M = K + (0,059/z) \log \{[X^{z+}] + \sum k_{X,B}[B^{z+}]\}$$

♥ pro stanovení aniontů

$$E_M = K - (0,059/z) \log \{[Y^{z-}] + \sum k_{Y,B}[B^{z-}]\}$$

[X^{z+}], [Y^{z-}] koncentrace kationtu či aniontu

[B^{z±}] koncentrace interferujícího iontu

k_{X,B}, k_{Y,B} koeficient selektivity

Vybrané koeficienty selektivity NO₃⁻ ISE, $k_{NO_3^-,B}$

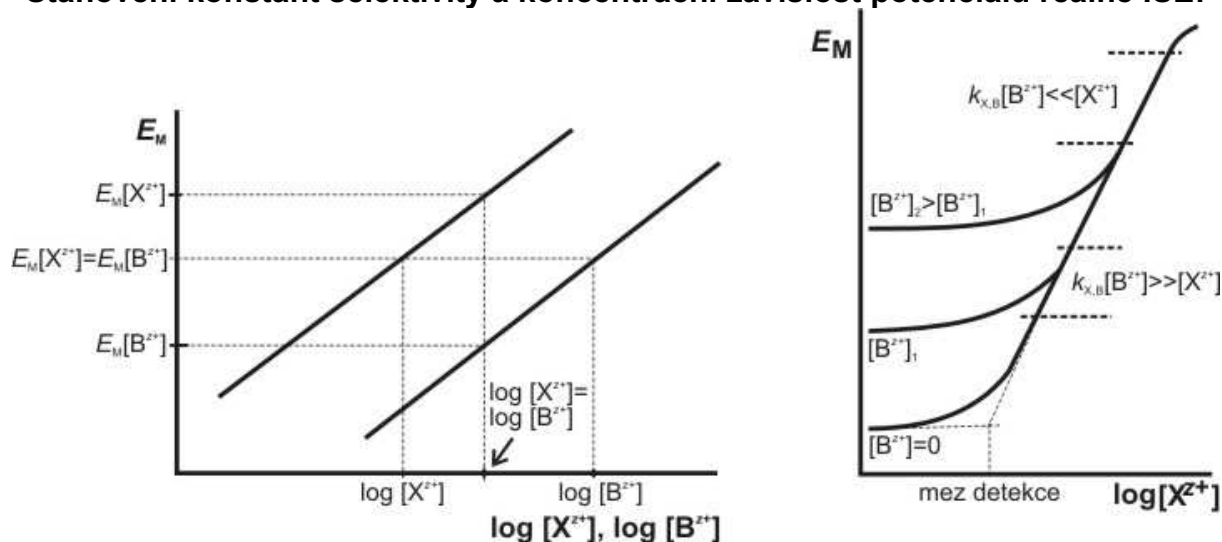
Interferující ion, B	$k_{NO_3^-,B}$	Interferující ion, B	$k_{NO_3^-,B}$
ClO ₄ ⁻	10 ³	Br ⁻	0,9
I ⁻	20	S ²⁻	0,57
ClO ₃ ⁻	2	NO ₂ ⁻	0,06
		CN ⁻	0,02

Čím nižší je hodnota konstanty selektivity, tím méně příslušný interferent interferuje.

Koeficienty selektivity, draslíkové ISE

Typ membrány	k_{K^+,Na^+}
kapalná s valinomycinem	10^{-4}
skleněná	0,3 až 1

Stanovení konstant selektivity a koncentrační závislost potenciálu reálné ISE:



Příklad stanovení koeficientů selektivity (viz obr. vlevo):

$$E_M(X^{z+}) = K + \frac{0,059}{|z|} \log[X^{z+}]$$

$$E_M(B^{z+}) = K + \frac{0,059}{|z|} \log k_{X,B}[B^{z+}] \quad \frac{|z|[E_M(X^{z+}) - E_M(B^{z+})]}{0,059} = \log[X^{z+}] - \log[B^{z+}] - \log k_{X,B}$$

- (a) z grafu pro stejné koncentrace analytu i interferentu, $\log[X^{z+}] = \log[B^{z+}]$,
 (b) z grafu pro stejné membránové potenciály, $E_M(X^{z+}) = E_M(B^{z+})$

Analyt. využití přímé potenciometrie

ISE – do konc. ca 10^{-6} mol/l;

Lin. dynam. rozsah – 10^{-5} až 0,1 mol/l;

Obvyklé vyjadřování koncentrace – $pI = -\log[I]$;

Speciace analytů.

Příklady aplikačních oblastí ISE:

Biologie-medicína	Ca^{2+} , CO_2 , NH_3 , K^+ , Na^+
Stomatologie	F^- , Ca^{2+} v zubních pastách
Produkce masa	NO_3^- , NO_2^- , Cl^-
Galvanovny	F^- , Cu^{2+} , Cd^{2+} , CN^-
Rostlinné tkáně	NO_3^- , Cl^- , I^- , F^- , CN^- , K^+ , Na^+
Půda (zemědělství)	NO_3^- , NH_3 , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Br^- , Cl^- , F^-
Papírenský průmysl	Na^+ , Cl^- , S^{2-} , Ca^{2+}
Pitná voda	NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , $Ca^{2+}+Mg^{2+}$
Mořská voda	Na^+ , Cl^- , F^- , NO_3^- , NH_3
Víno	K^+ , Na^+ , F^- , Ca^{2+}

Pracovní podmínky:

- doporučováno měření v roztocích o konstantní (a vysoké) iontové síle;
- nutná častá kalibrace (kalibrační graf nebo standardní přídavek).

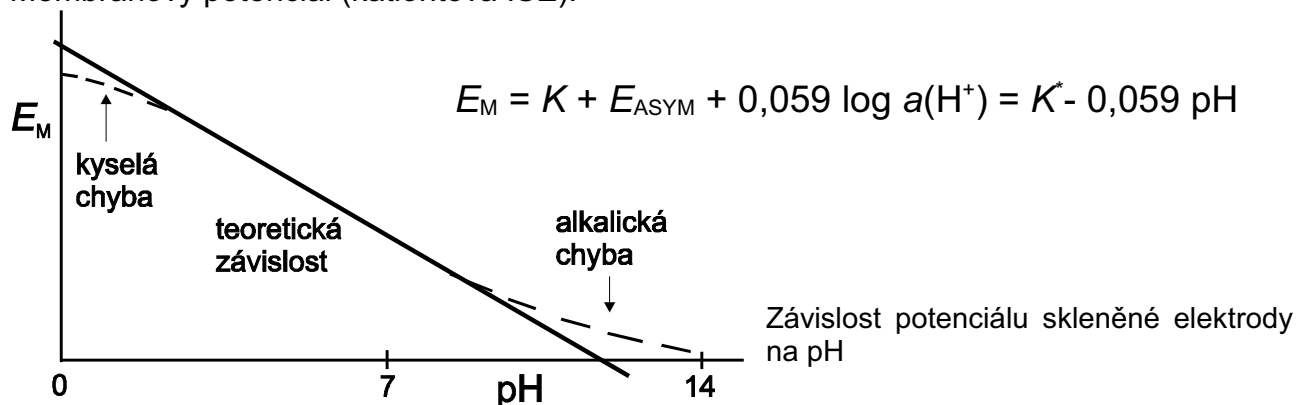
Měření pH (teoret. definice: $\text{pH} = -\log a(\text{H}^+)$) skleněnou elektrodou:

Struktura skla: $(\text{SiO}_4)^4-$, Na^+ , Ca^{2+} ;

Vytvoření hydrat. vrstvy: $\text{Na}^+\text{Gl}^- + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+\text{Gl}^- + \text{Na}^+(\text{aq})$;

Iontově výměnná reakce: $\text{H}^+\text{Gl}^- \rightleftharpoons \text{H}^+(\text{aq})$

Membránový potenciál (kationtová ISE):



Praktická definice pH – porovnání potenciálu elektrody v analyzovaném roztoku s jejím potenciálem v roztoku o známém pH

odezva v analyzovaném roztoku:

$$E_M(x) = K^* - 0,059 \text{ pH}(x)$$

odezva ve standardním roztoku:

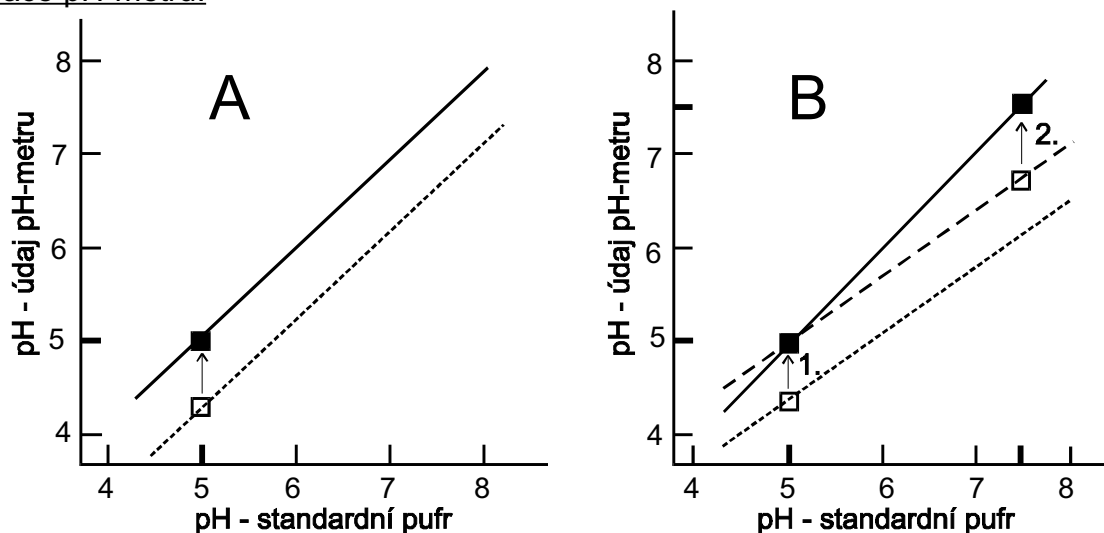
$$E_M(\text{st}) = K^* - 0,059 \text{ pH}(\text{st})$$

praktická definice:

$$\text{pH}(x) = \text{pH}(\text{st}) - \frac{E_M(x) - E_M(\text{st})}{0,059}$$

Měření pH: speciální voltmetry – pH-metry;

Kalibrace pH-metrů:



Schema kalibrace pH-metrů jedním (A) a dvěma (B) standardními pufr.

Příklady primárních standardních pufrů pro kalibraci pH elektrod

Pufr*	pH (25°C)
hydrogenvinan draselný, nasycený roztok	3,557
0,05m hydrogenftalan draselný	4,008
0,025m KH_2PO_4 + 0,025m Na_2HPO_4	6,865
0,01m tetraboritan sodný	9,180

*) Koncentrace jsou uvedeny v **molalitách** (počet molů/kg rozpouštědla) z důvodů přesnosti přípravy při různých teplotách.

Jiné elektrody pro měření pH:

elektroda antimonová či bismutová; ISFET.

Další použití přímé potenciometrie:

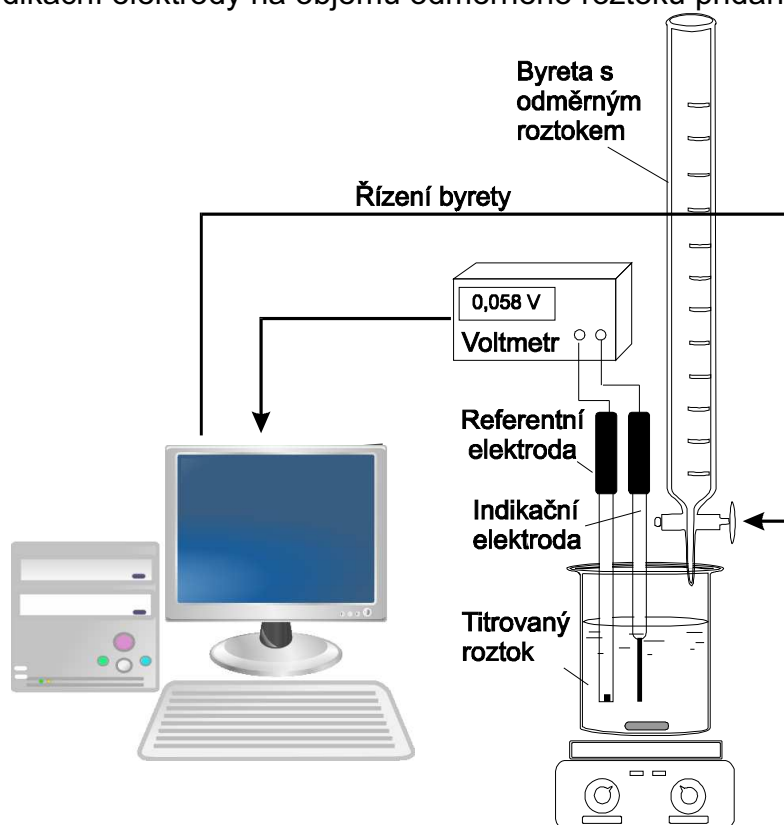
Potenciometrické senzory plyných látek (Severinghaus);

Potenciometrické biosenzory;

Solid-state senzory plyných látek;

B) Nepřímá potenciometrie, potenciometrické titrace

jsou objektivní metodou zjišťování konečného bodu titrace měřením závislosti potenciálu indikační elektrody na objemu odměrného roztoku přidaného do titrovaného vzorku.



Experimentální sestava pro provádění titrací s potenciometrickou indikací (manuální či automatická titrace).

Volba indikační elektrody:

Titrační metoda	Indikační elektroda
acidobazické titrace	
argentometrické titrace	

redoxní titrace	
komplexometrické titrace	

Titrační křivka:

závislost E , pH či pl na objemu přidaného odměrného činidla – možnost odečtení některých důležitých fyz.-chem. konstant (pK , E').

4. METODY PŘI NICHŽ TEČE ELEKTROCHEMICKÝM ČLÁNKEM ELEKTRICKÝ PROUD

Vedení el. proudu:

vodiče I. třídy (kovy) – elektrony
vodiče II. třídy (elektrolyty) – ionty
systémy s kombinovanou vodivostí – **elektrodový proces** (elektrolýza), spojený s konverzními reakcemi;

Základní kroky elektrodového procesu:

- a) transport látky k povrchu elektrody
difúze
konvekce
(migrace);
- b) elektrodová reakce (přenos náboje);
- c) transport produktů od povrchu;

Polarizace elektrod:

článkem teče menší (žádný) proud než odpovídá napětí na elektrodách, kdyby v něm byly pouze vodiče I. třídy – důsledek toho, že některý krok elektrodového procesu je za daných podmínek pomalý (neprobíhá vůbec); koncentrační polarizace, aktivační polarizace.

Polarizační křivka:

závislost proudu tekoucího polarizovatelnou elektrodou na jejím potenciálu (na napětí na ní vloženém)

Polarizovatelné elektrody:

např. elektrody s malým povrchem;

Nepolarizovatelné elektrody:

např. elektrody velkoplošné a elektrody II. druhu;

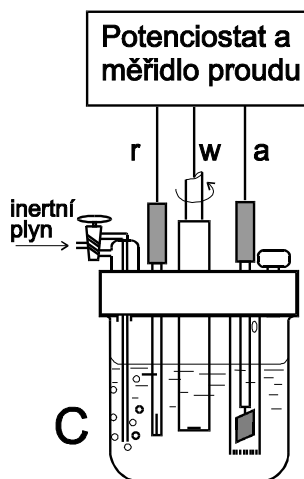
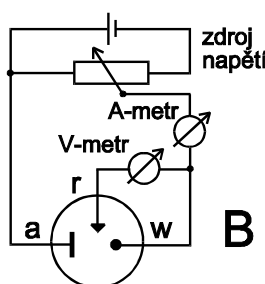
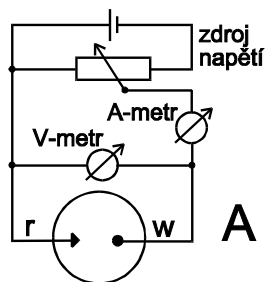
Depolarizátory:

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

5. VOLTAMETRIE A POLAROGRAFIE

jsou elektroanalytickými metodami v nichž se používá elektrochemických článků (elektrolýzérů) tvořených pracovní polarizovatelnou elektrodou a referenční nepolarizovatelnou elektrodou. Měří se závislost proudu protékajícího pracovní elektrodou

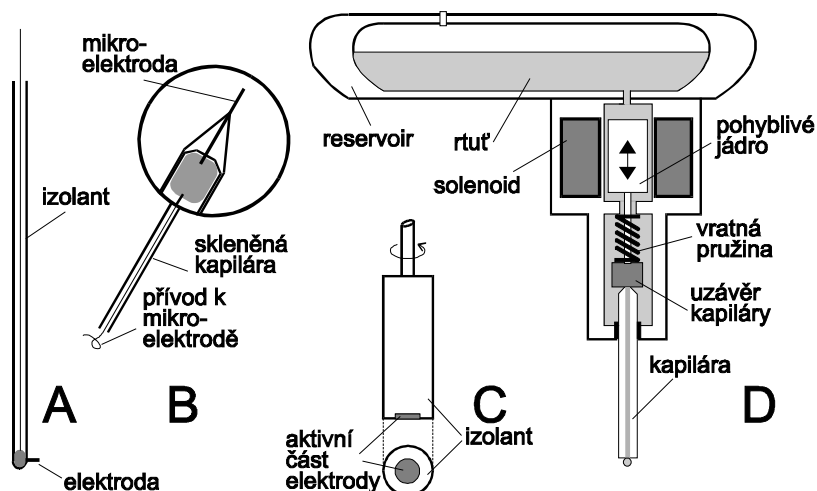
na potenciálu měnícím se s časem, který je na ni vkládán. Velikost proudu tekoucího elektrodou v přítomnosti analytu (depolarizátoru) je funkcí jeho koncentrace.



Dvouelektrodové (A) a tříelektrodové zapojení (B) elektrochem. článku pro voltametrickou analýzu. Příklad realizace voltametrické nádoby (C) (pracovní elektrodou je zde rotující disková elektroda).

Pracovní elektrody (polarizovatelné):

- voltametrie: stacionární (visící) Hg elektroda, elektrody z tuhých inertních materiálů (Pt, Au, C);
- polarografie: Hg kapající elektroda;



A-drátková elektroda, B-mikroelektroda, C-rotující disková elektroda, D-moderní rtuťová kapková elektroda.

Referentní elektrody (nepolarizovatelné):

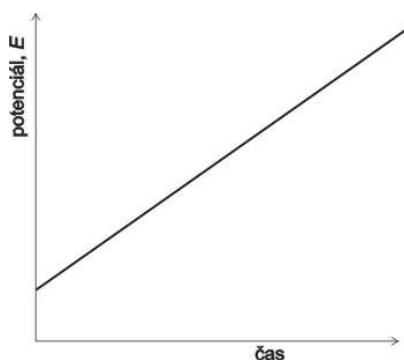
elektrody II. druhu (spojené s analyzovaným roztokem solným můstkem);

Pomocné elektrody (nepolarizovatelné):

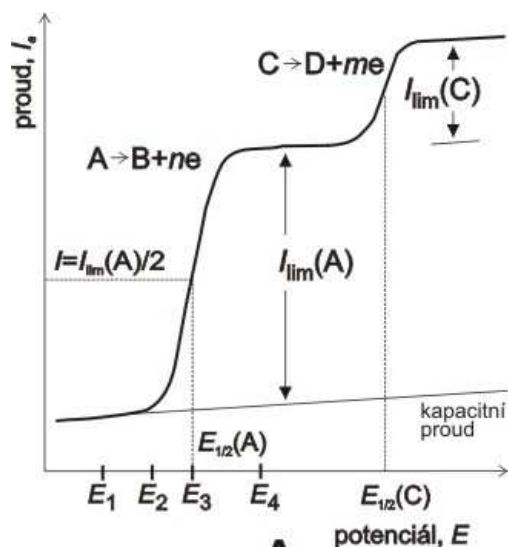
elektrody z inertního materiálu (Pt, C) o velkém povrchu (často oddělené fritou od analyzovaného roztoku);

Příprava roztoku k analýze:

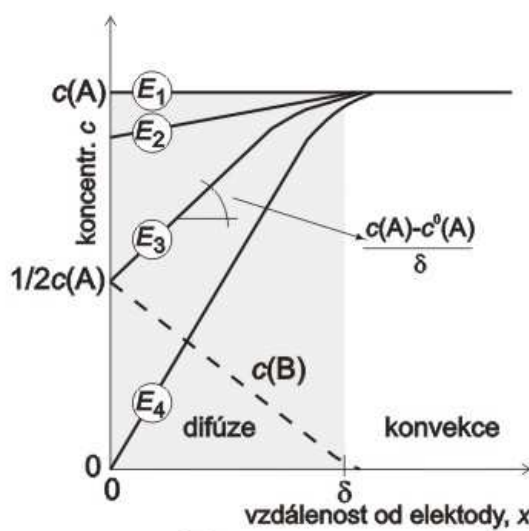
- přidavek indiferentního elektrolytu
- odstranění rozpuštěného vzdušného kyslíku;



♥ **DC voltametrie (polarografie)** - polarizační křivka v roztoku obsahujícím analyt – vznik voltametrické vlny a její analyt. využití:



A



B

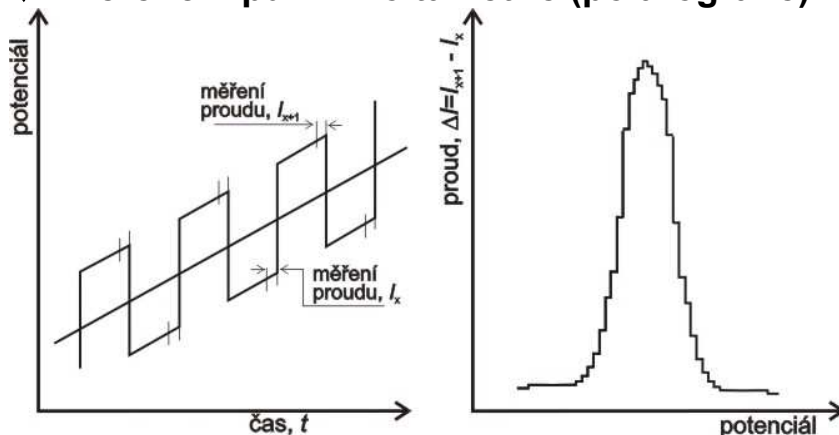
Průběh potenciálu, proudu (A) a koncentrace (B) u pracovní elektrody při voltametrické analýze
Základní parametry voltametrické vlny:

půlvlnový potenciál, $E_{1/2}$ – kvalitativní údaj;

limitní proud – údaj kvantitativní, I_{lim} je přímo úměrný koncentraci analytu $I_{lim} = K c(A)$

hodnota konstanty K závisí na typu pracovní elektrody a na způsobu měření polarizační křivky;

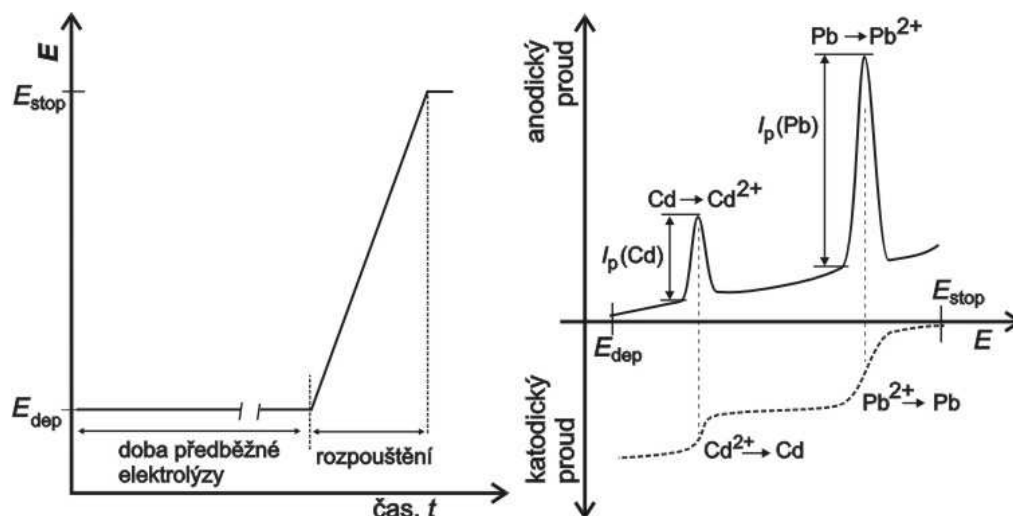
♥ Diferenční pulzní voltametrie (polarografie)



Diferenční pulzní voltametrie – průběh potenciálu vkládaného na pracovní elektrodu (A) a závislost proudu na potenciálu (B).

♥ Elektrochemická rozpouštěcí voltametrie – metoda stopové analýzy:

- 1.krok – nakoncentrování analytu předběžnou elektrolýzou na elektrodě
- 2.krok – rozpouštění nakonc. analytu z elektrody



Časový průběh potenciálu a závislost proudu na potenciálu při elektrochemické rozpouštěcí voltametii.

Použití voltametrie a polarografie:

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

Limity detekce a rozdíly půlvlnových potenciálů potřebných pro současné stanovení dvou analytů při některých voltametrických metodách:

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

6. AMPÉROMETRIE

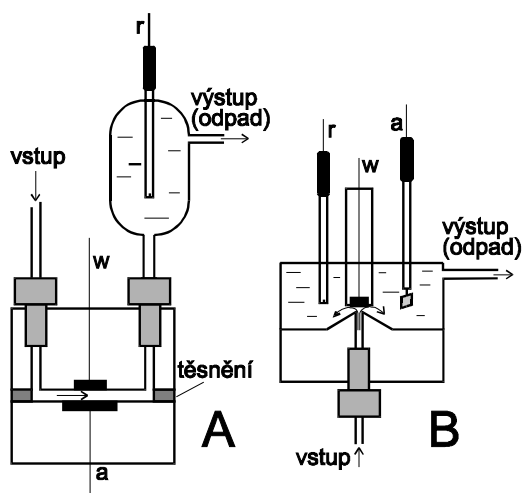
je metoda, při níž je na pracovní elektrodu vložen konstantní potenciál a měří se proud jí tekoucí v závislosti na čase. Velikost tohoto proudu v přítomnosti analytu (depolarizátoru) je mírou jeho koncentrace. Jde o metodu odvozenou od metod voltametrických a polarografických, lze při ní použít stejné instrumentace.

Ampérometrické detektory:

voltametrické (polarografické) cely speciální konstrukce používané pro určité účely:

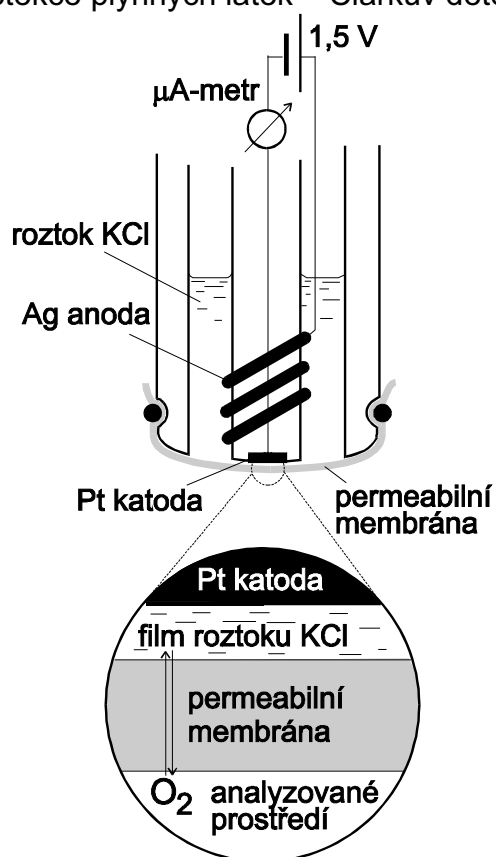
♥ Detekce látek v proudících kapalinách:

v průtokových analytických metodách a v kapalinové chromatografii (sleduje se časová závislost proudu, hodnota vloženého potenciálu je volena zpravidla tak, aby elektrodou tekla v přítomnosti analytu limitní proud)



Thin-layer (A) a wall-jet (B) uspořádání ampér. detektorů

♥ Detekce plyných látek – Clarkův detektor:



- stanovení kyslíku v kapalinách a plynech;
- detekční prvek v biosenzorech;
- stanovení jiných plyných látek.

7. ELEKTROGRAVIMETRIE A COULOMETRIE

jsou elektroanalytické metody, při nichž dochází v důsledku elektrolýzy probíhající na pracovní elektrodě ke kvantitativní přeměně analytu přítomného v elektrochemické cele:

elektrogravimetrie - analyt je stanoven z hmotnosti látky vyloučené na pracovní elektrodě;

coulometrie - analyt je stanoven z velikosti náboje prošlého elektrodou.

Společné vlastnosti metod

- kvantitativní přeměna analytu
- a) vyčerpávající elektrolýzou (oxidace či redukce);
- b) chemickou reakcí s látkou vznikající elektrolyticky na elektrodě;
- vztah mezi hmotností látky a nábojem spojeným s její elektrochemickou přeměnou (vznikem či rozkladem) – Faradayův zákon

$$m = M_r Q / n F$$

m = hmotnost přeměněné látky, g

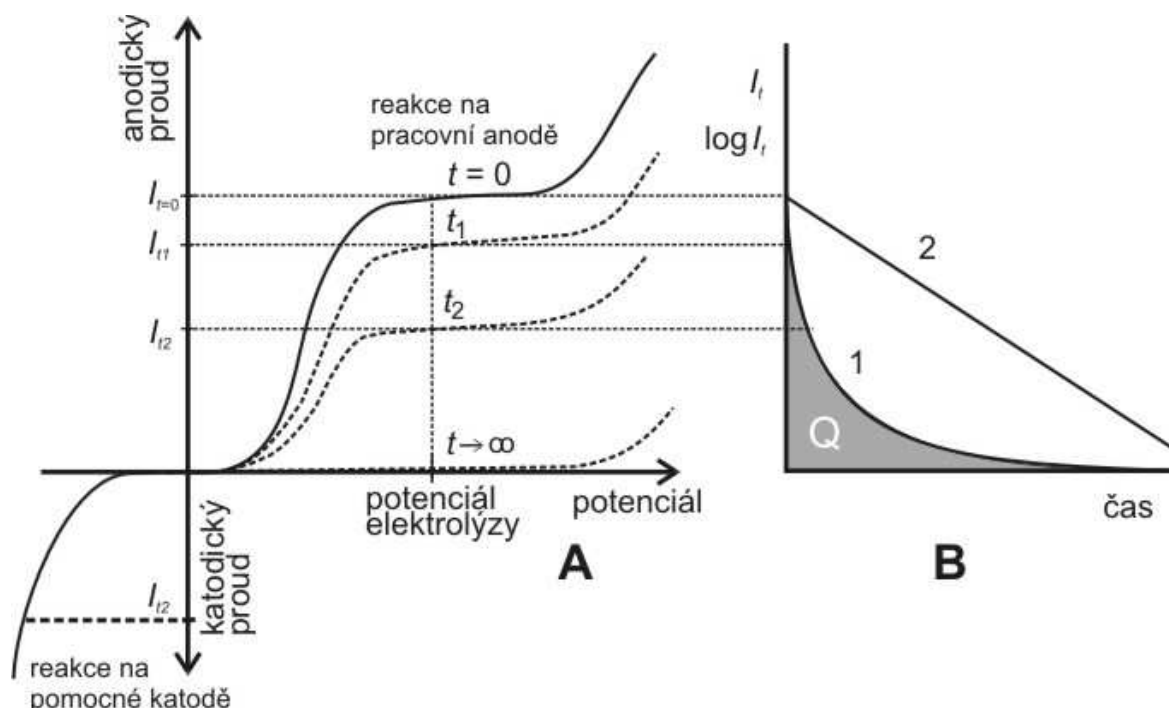
M_r = molekulová hmotnost látky, g/mol

Q = náboj prošlý elektrochemickou celou, C;

- pracovní elektrody – velkoplošné, Pt síťka či plech, rtuťová "louže";
- pomocné elektrody – Pt, C (oddělené od pracovního prostoru cely);
- základním transportním mechanismem analytu k elektrodě – konvekce;
- metody lze považovat za absolutní, nevyžadují kalibraci;
- při coulometrii musí elektrolýza probíhat se 100% proudovou účinností.

Potenciostatická elektrogravimetrie a coulometrie

- zapojení, viz tříelektrodové zapojení elchem. článku pro voltametrická měření;
- konstantní potenciál pracovní elektrody je udržován potenciostatem, elektrolýza se provádí obvykle při takovém potenciálu, při němž teče elektrodou limitní proud oxidace (redukce) analytu;
- proud v průběhu elektrolýzy exponenciálně klesá;
- konec elektrolýzy: $I = 0$, negativní důkaz přítomnosti analytu;
- coulometrie – náboj prošlý elektrolyzérem, $Q = \int_0^t I(t) dt$, se zjišťuje integrátorem;
- elektrogravimetrie – elektroda s vyloučenou látkou se zvaží

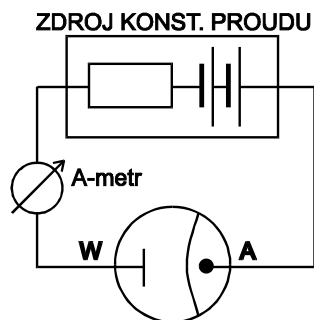


Polarizační křivky a časová závislost proudu při potenciostatické elektrogravimetrii a coulometrii

Příklady stanovení látek elektrolyzou za konstantního potenciálu:

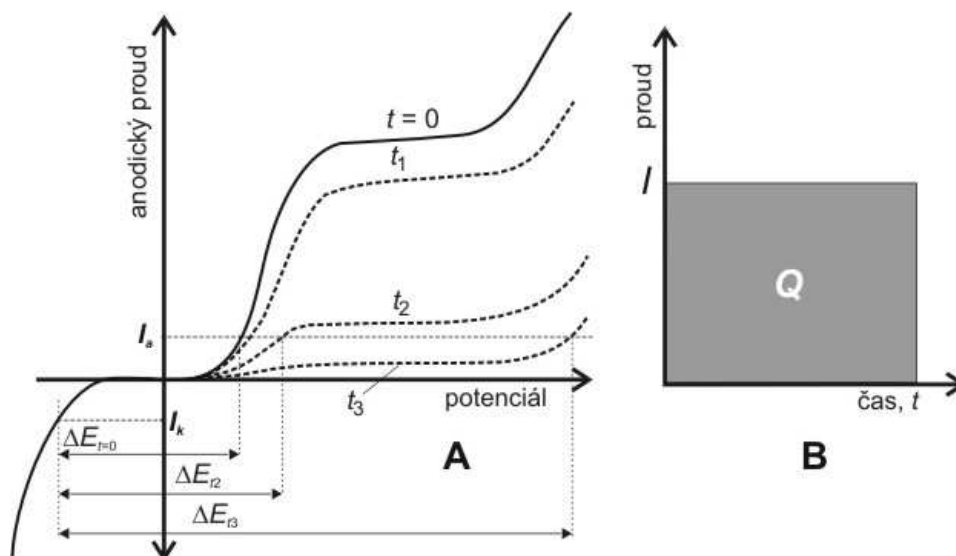
Analyt	Reakce na pracovní elektrodě
coulometrie	
Cd^{2+}	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$ redukce na Hg elektrodě; příklad stanovení kovů tvořících amalgam.
As^{3+}	$\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+} + 2\text{e}$ oxidace na Pt elektrodě; příklad stanovení iontů vyskytujících se v různých oxidačních stavech.
nitrolátky	$-\text{NO}_2 + 6\text{e} \rightarrow -\text{NH}_2$ redukce na Hg elektrodě; příklad stanovení organických látek redukcí.
hydrochinon	hydrochinon \rightarrow chinon oxidace na Pt elektrodě; příklad stanovení organických látek oxidací.
elektrogravimetrie	
Cu^{2+}	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ příklad stanovení kovů po jejich vyredukování na Pt elektrodě
Pb^{2+}	$\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+} + 2\text{e}$ $\text{Pb}^{4+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{PbO}_2 + 2\text{H}^+$ příklad stanovení kovů vylučujících se po oxidaci na Pt elektrodě ve formě povlaku nerozpustné sloučeniny
Br^-	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}$ $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{AgBr}$ příklad stanovení analytu, který se vylučuje na Ag anodě ve formě nerozpustné sloučeniny tvořící se reakcí s ionty vznikajícími jejím anodickým rozpouštěním

Galvanostatická elektrogravimetrie a coulometrie



- elektrochemickým článkem teče konstantní proud, schema zapojení elektrod:

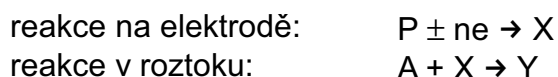
- konec elektrolýzy: negativní důkaz přítomnosti analytu;
- náboj prošlý elektrolýzérem: $Q = I \cdot t$
- galvanostatické provedení elektrolýzy je málo selektivní;



Polarizační křivky s vyznačenou změnou potenciálu pracovní elektrody a časová závislost proudu při galvanostatické elektrogravimetrii a coulometrii

Coulometrické titrace

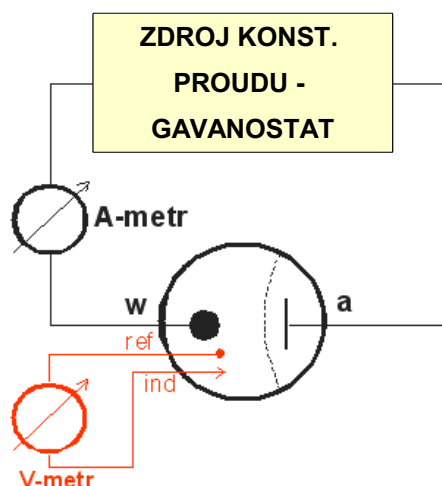
- na pracovní elektrodě se z pomocné látky P galvanostaticky se 100% proudovou účinností generuje činidlo X, s nímž analyt A reaguje na produkt Y:



- činidlo je generováno tak dlouho, aby s ním analyt právě kvantitativně zreagoval, tj. byl jím ztitrován;

- v elektrochemické cele musí být vhodný indikační systém (např. elektrody pro potenciometrickou indikaci);

- obsah analytu se určí z množství činidla vygenerovaného nábojem $Q = I \cdot t$ a ze známé stechiometrie chemické reakce v roztoku;



- výhody coulometrických titrací:

- ♥ snadná titrace i málo stálými a těkavými činidly (Br_2 , Ti^{3+});
- ♥ činidla není nutno standardizovat;
- ♥ ve srovnání s klasickou volumetrií lze stanovovat nižší koncentrace analytů;
- ♥ metodu lze snadno automatizovat;

Schema obvodu pro provádění coulometrických titrací.

Příklady použití coulometrických titrací:

♥ titrační stanovení (činidlo vyznačeno tučně)

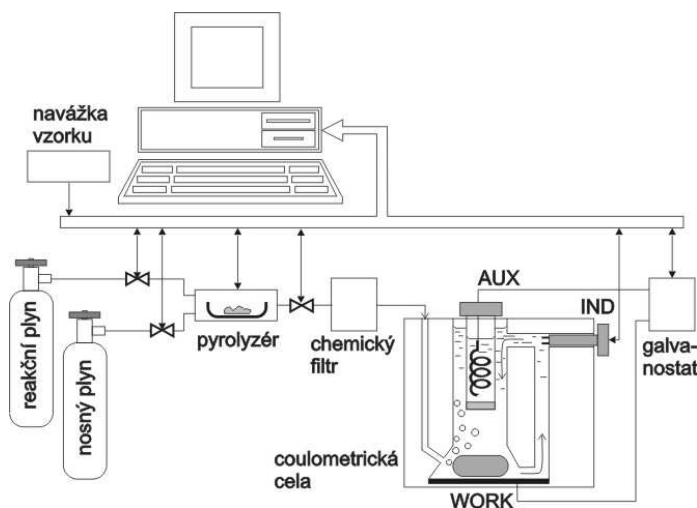
Analyt	Reakce na generační elektrodě
kyseliny	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$
zásady	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
Cl^- , Br^- , I^- (argentometrie)	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$
As^{3+} , Sb^{3+}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

*) stanovení dle K.Fischera

♥ stanovení celkového obsahu analytu:

a) analyt je převeden do jedné formy (pyrolýzou): $\text{Org-S} \rightarrow \text{SO}_2$

b) produkt je kvantitativně absorbován v coulometrické cele, kde zreaguje s galvanostaticky generovaným činidlem: $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$



Příklad uspořádání přístroje pro coulometrického stanovení totálního obsahu analytu.

Coulometrické titrace, příklad:

Do 10 ml roztoku vzorku obsahujícího As^{3+} ($M_{\text{As}}=74,92$) byl přidán nadbytek KBr ($M_{\text{Br}} = 79,9$) a z něj byl galvanostaticky generován Br_2 ($M_{\text{Br}_2}=159,81$) proudem 3,5 mA. K úplnému ztitrování arsenu bylo nutno generovat bróm 230 s. Jaký je obsah As ve vzorku v hmot. %?

Dom. úkol. H_2S ve 100 ml přírodní vody byl ztitrován coulometricky generovaným jódem z KI . Proud – 36,32 mA, doba generace – 10,12 minut. Jaký je obsah H_2S ve vodě v ppm? ($\text{H}_2\text{S} + \text{I}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{I}^-$).

8. KONDUKTOMETRIE A DIELEKTRIMETRIE

jsou elektroanalytickými metodami, při níž se analyt stanovuje na základě měření určité elektrické vlastnosti roztoku jako celku.

Vedení elektrického proudu roztokem v důsledku:

- migrace (ionty)
- polarizace molekul a orientace dipólů;

konduktometrie – měří se elektrická vodivost roztoku (migrace iontů);

dielektrimetrie (dk-metrie) – měří se permitivita (dielektrická konstanta) roztoku (orientace a tvorba dipólů).

Rozdíl proti ostatním elektroanalytickým metodám:

- nejsou založeny na redoxní reakci;
- jsou neselektivní

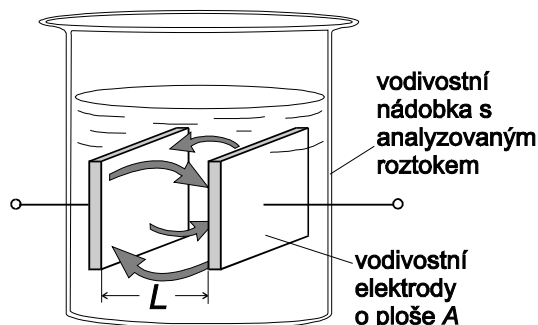
KONDUKTOMETRIE

Při měření vodivosti se používá střídavý proud

a) nízké frekvence (**101 až 104 Hz**) **nízkofrekvenční konduktometrie**

b) vysoké frekvence (**106 až 108 Hz**) **vysokofrekvenční konduktometrie**

Nízkofrekvenční konduktometrie



- vodivost roztoku mezi elektrodami:

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{L}$$

G – vodivost [S, Ω^{-1}]

R – odpor [Ω]

κ – měrná vodivost [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]

A – plocha elektrod [cm^2]

L – vzdálenost mezi elektrodami [cm]

Měrná vodivost je charakteristickou vlastností roztoku, závisí na koncentraci všech iontů v roztoku:

$$\kappa = G \Theta$$

$$\kappa = \sum |z_i| c_i \lambda_i$$

$\Theta = 1/A = \text{tzv. konstanta vodivostní nádoby}$, cm^{-1} c_i = koncentrace i -tého iontu, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$

z_i = náboj i -tého iontu

λ_i = iontová vodivost i -tého iontu, $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Příklady měrných vodivostí některých roztoků

Roztok	Měrná vodivost S/cm
superčistá voda	$5 \cdot 10^{-8} - 10^{-7}$
destilovaná voda (v kontaktu se vzduchem)	10^{-6}
přírodní vody	$3 \cdot 10^{-5} - 10^{-3}$
0,1M KCl	0,0129
2% NaOH (0,5 mol/l)	0,1
20% HCl (6 mol/l)	1

Molární vodivost, Λ [$\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]:

$\Lambda = \frac{\kappa}{c} = \sum \lambda_i$ V důsledku meziontových interakcí a interakcí ion/rozpouštědlo u silných elektrolytů a v důsledku různého stupně disociace u elektrolytů slabých je Λ závislá na koncentraci:

silné elektrolyty – Kohlrauschův vztah $\Lambda = \Lambda^0 - k \sqrt{c}$

k – empirická konstanta

Λ^0 – molární vodivost při nekonečném zředění

slabé elektrolyty –

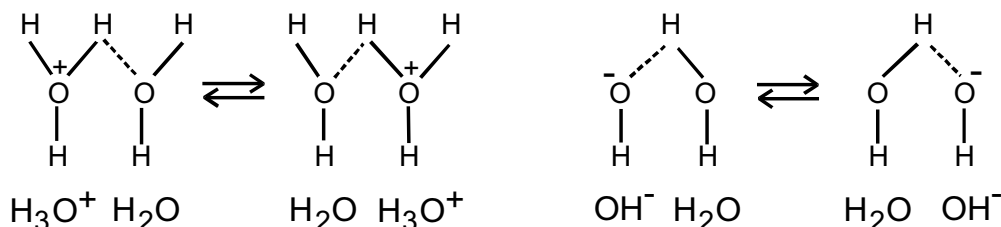
$$\Lambda = \Lambda^0 \alpha \quad \alpha = \frac{c^0 - c}{c^0}$$

c^0 – analytická koncentrace

c – koncentrace nerozdisoc. molekul

Při nekonečném zředění ($c \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$) $\Lambda \rightarrow \Lambda^0 = \sum \lambda_i^0$.

Mechanismus vedení proudu H_3O^+ a OH^- ionty:

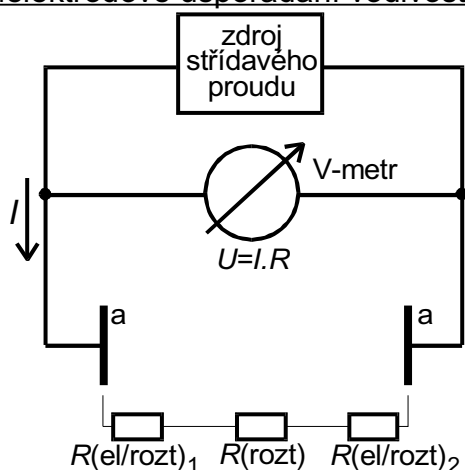


Mechanismus přenosu náboje v roztocích H_3O^+ a OH^- iontů (někdy zvaný Grotthussův mechanismus). Čárkovaně jsou naznačeny vodíkové vazby.

Způsoby měření vodivosti při nízkofrekvenční (nf) konduktometrii

- Pt elektrody se pokrývají Pt černí;
- elektrody jsou ve vodivostní nádobce fixovány ve stabilní poloze, aby se neměnilo jejich geometrické uspořádání a tím i hodnota konstanty nádoby;
- při přesných měření měrné vodivosti je nutné vodivostní nádoby temperovat;
- hodnota odporové konstanty nádoby se určí měřením vodivosti roztoku elektrolytu o známé měrné vodivosti (KCl);

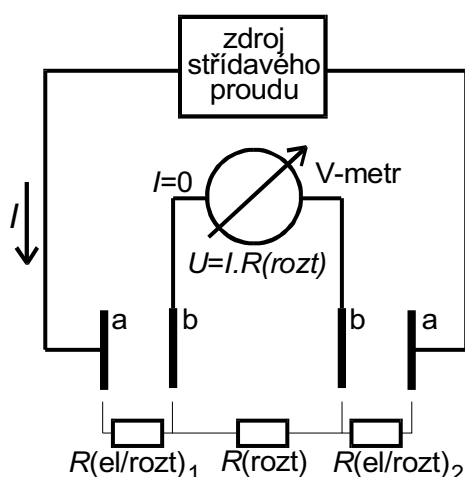
a) dvouelektrodové uspořádání vodivostní nádoby



změřený odpor:

$$R = R(\text{rozt}) + R(\text{el/rozt})_1 + R(\text{el/rozt})_2$$

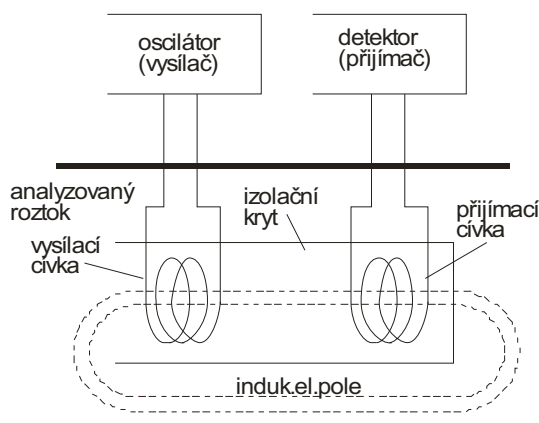
b) čtyřelektrodové uspořádání vodivostní nádoby



změřený odpor:

$$R = R(\text{rozt})$$

c) bezelektrodové indukční měření vodivosti:

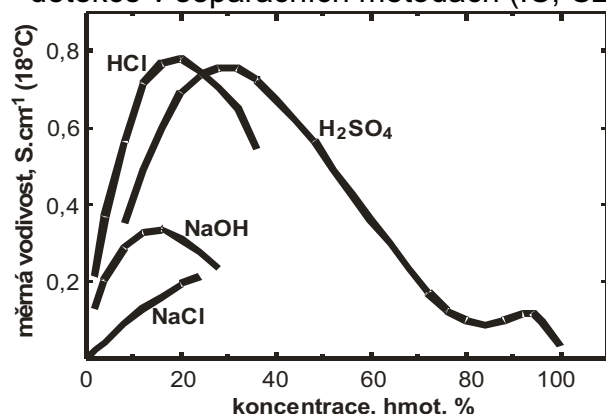


Použití nf konduktometrie:

a) přímá konduktometrie

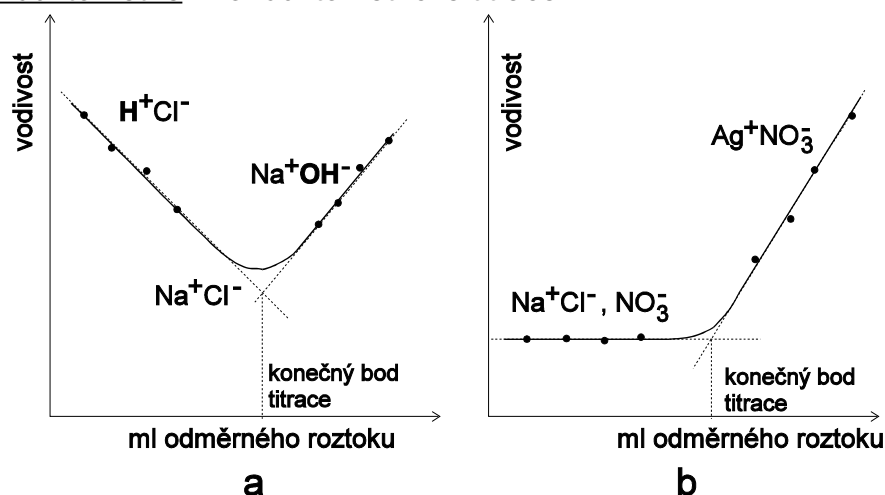
- indikace čistoty destilované či deionizované vody;
- stanovení celkového obsahu iontů v roztocích;
- stanovení obsahu solí, kyselin či zásad v jednosložkových technologických roztocích;

- určování obsahu anorg. látek v roztocích neelektrolytů;
- detekce v separačních metodách (IC, CZE);

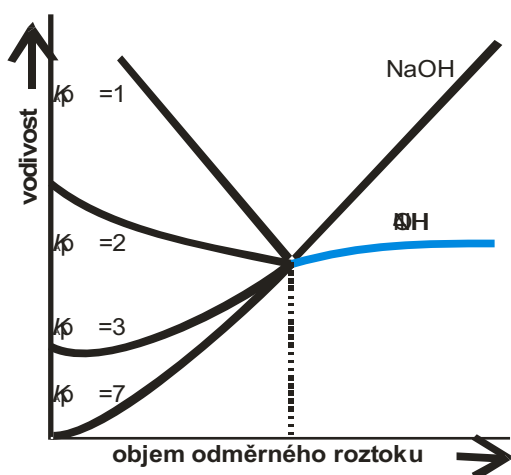


Závislost měrné vodivosti některých elektrolytů na koncentraci

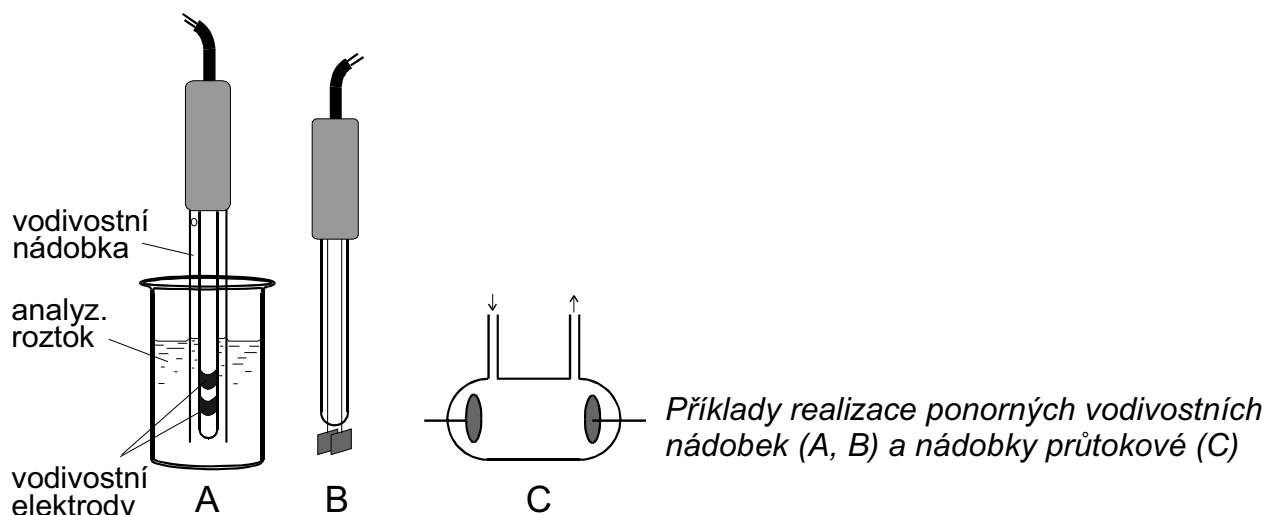
b) nepřímá konduktometrie - konduktometrické titrace



Konduktometrické titrační křivky při acidobasické titraci kyseliny chlorovodíkové hydroxidem sodným (a) a při srážecí titraci chloridu sodného dusičnanem stříbrným (b) (vyznačeny jsou ionty, které se nejvíce podílí na vodivosti roztoku v průběhu titrace).



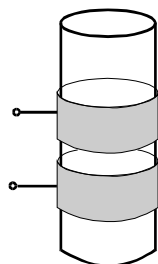
Titrační křivky při stanovení slabých kyselin silnou a slabou zásadou



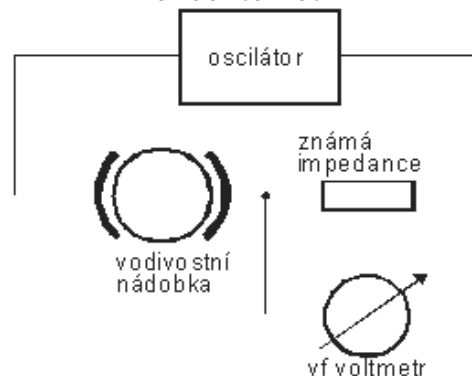
Vysokofrekvenční (vf) konduktometrie

- vodivostní elektrody jsou vně nádoby (vf proud vstupuje do roztoku stěnami nádoby);

Příklad bezkontaktní nádoby kapacitního typu pro vf konduktometrii a dk-metrii.



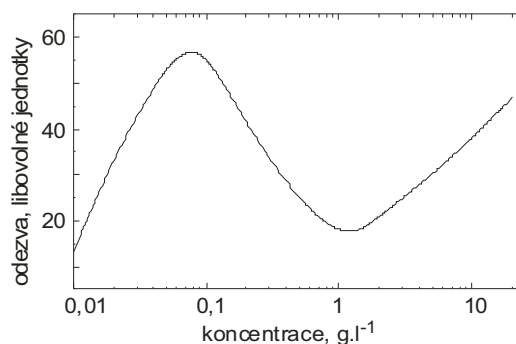
Příklad zapojení obvodu pro vf konduktometrii



- použití vf konduktometrie:

a) přímá konduktometrie

- kontrola roztoků (i v uzavřených nádobách);
- měření vodivosti tavenin...

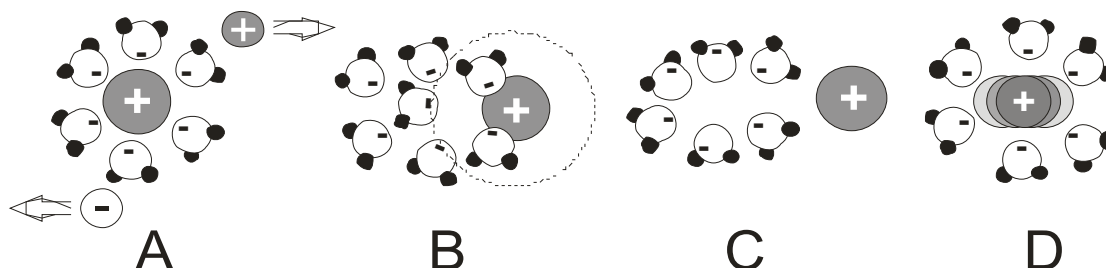


Závislost vf vodivosti kys. sírové na koncentraci

b) nepřímá konduktometrie

- indikace konečného bodu při odměrných stanoveních (vf titrace).

Efekty ovlivňující vodivost roztoků elektrolytů:



A) viskózní a elektroforetický efekt
B) relaxační efekt

C) Wienův efekt
D) Falkenhagenův efekt

DIELEKTRIMETRIE

- permitivita roztoku:

$$\varepsilon = \frac{C}{C^0}$$

C = kapacita kondenzátoru, jehož dielektrikem je analyzovaná látka (roztok)

C^0 = kapacita téhož kondenzátoru, jehož dielektrikem je vakuum (vzduch)

- v dielektrimetrii jsou kondenzátory bezkontaktní nádoby s analyzovaným roztokem obdobné nádobkám pro vf konduktometrii (dle způsobu měření lze měřit jejich vodivost nebo kapacitu);

- k přepočtu změřené kapacity na permitivitu je nutno nádoby okalibrovat (zjištěním kapacit nádobek naplněných roztoky o známé ε).

Permitivity některých kapalin a roztoků vody v dioxanu pro kalibraci dk-metrů (20 °C).

ČISTÉ KAPALINY		SMĚS DIOXAN-VODA	
Látka	ε_r	Objem.% vody	ε_r
Benzen	2,3	0 (čistý dioxan)	2,2
Chloroform	4,8	20	11,5
Pyridin	13,6	40	27,0
Aceton	21,4	60	44,4
Methanol	33,8	80	61,8
Nitrobenzen	35,7	100 (čistá voda)	80,3

- použití dielektrimetrie:

- stanovování vody (vlhkosti) v různých materiálech;
- stanovení složek v binárních směsích;
- kontrola čistoty látek (i v uzavřených nádobách, ampulích).