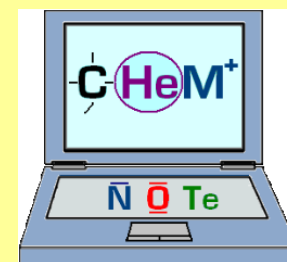


Kvantitativní analýza - instrumentální

*Většina instrumentálních metod
vyžaduje kalibraci.*



**Evropský sociální fond
Praha & EU: Investujeme do vaší budoucnosti**

Metody kalibrace

Důležité pojmy

- **Metoda kalibrační křivky (external standards)**
 - připravíme sérii kalibračních roztoků stanovovaného analytu, pokrývající zamýšlený koncentrační rozsah
 - snažíme se, aby bylo stejné složení matrice jako u vzorku
 - předpokládáme, že vliv matrice je zanedbatelný
 - (když je rozsah koncentrací analytu omezen, vystačíme třeba i s dvěma standardy - „pod“ a „nad“ vzorky)
 - *často se usiluje o lineární závislost „měřené“ veličiny na koncentraci*

Metody kalibrace

Důležité pojmy

- **Metoda standardních přídavků (internal standards)**
 - použitelná v případě, že je nemožné potlačit interference matrice
 - ke změřenému vzorku je přidáno malé množství roztoku standardu a stanovení se opakuje za maximálně možných stejných podmínek
 - metoda je mnohem náročnější na množství práce, vhodná pro ověření vlivu matrice

Metody kalibrace

Důležité pojmy

- **Metoda vnitřního standardu**
 - do všech analyzovaných vzorků i kalibračních (validačních) roztoků je přidáno stejné množství vhodné čisté látky odlišné od analytu
 - jako kalibrační křivku vynášíme poměr odezvy analyt/standard proti koncentraci analytu ve standardních roztocích
 - vnitřní standard by měla být látka podobná analytu, jejíž signál však neinterferuje se signálem analytu

Metody elektroanalytické

Důležité veličiny

- proud I (ampér - A)

- náboj Q (coulomb - C)

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

- napětí, potenciál U , E , φ
(volt - V)

- odpor R (ohm - Ω),
vodivost G (siemens - S)

- teplota T (K), látkové množství n (mol)

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**

- **Konduktometrie ...**

- **difuze**

- **děj řízený koncentračním spádem**

- **Polarografie ...**

- **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*

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

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

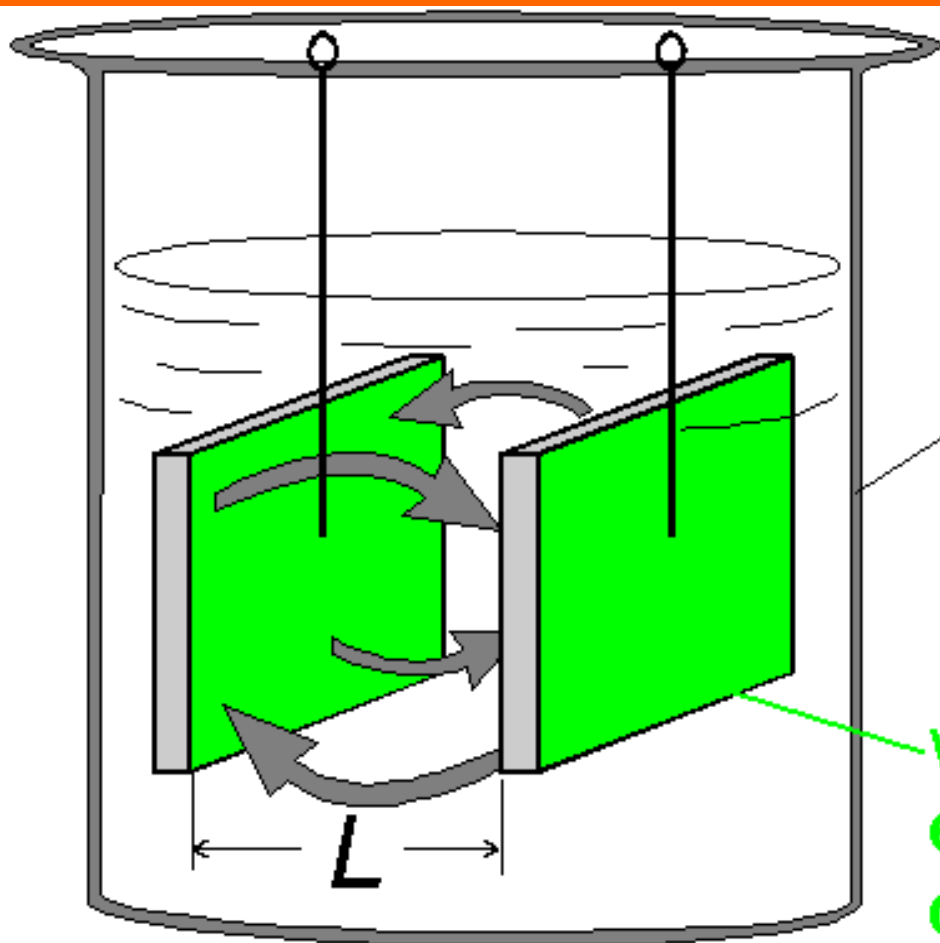
Metody elektroanalytické

- **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

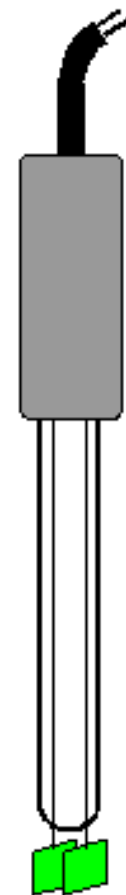
Konduktometrie - nesledujeme elektrodové reakce

- „pouze“ migrace iontů



vodivostní
nádobka s
analyzovaným
roztokem

vodivostní
elektrody
o ploše A



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“

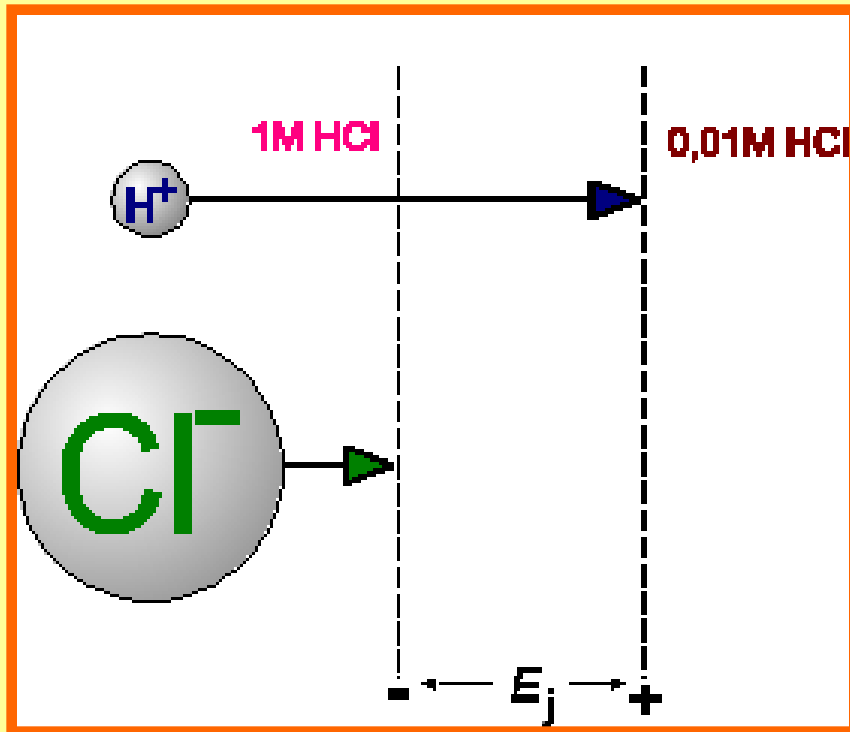
Metody elektroanalytické

- pohyb částic v roztocích
 - migrace

- odlišná pohyblivost různých iontů

– KAPALINOVÝ POTENCIÁL

» na rozhraní roztoků o různém složení (koncentraci)



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

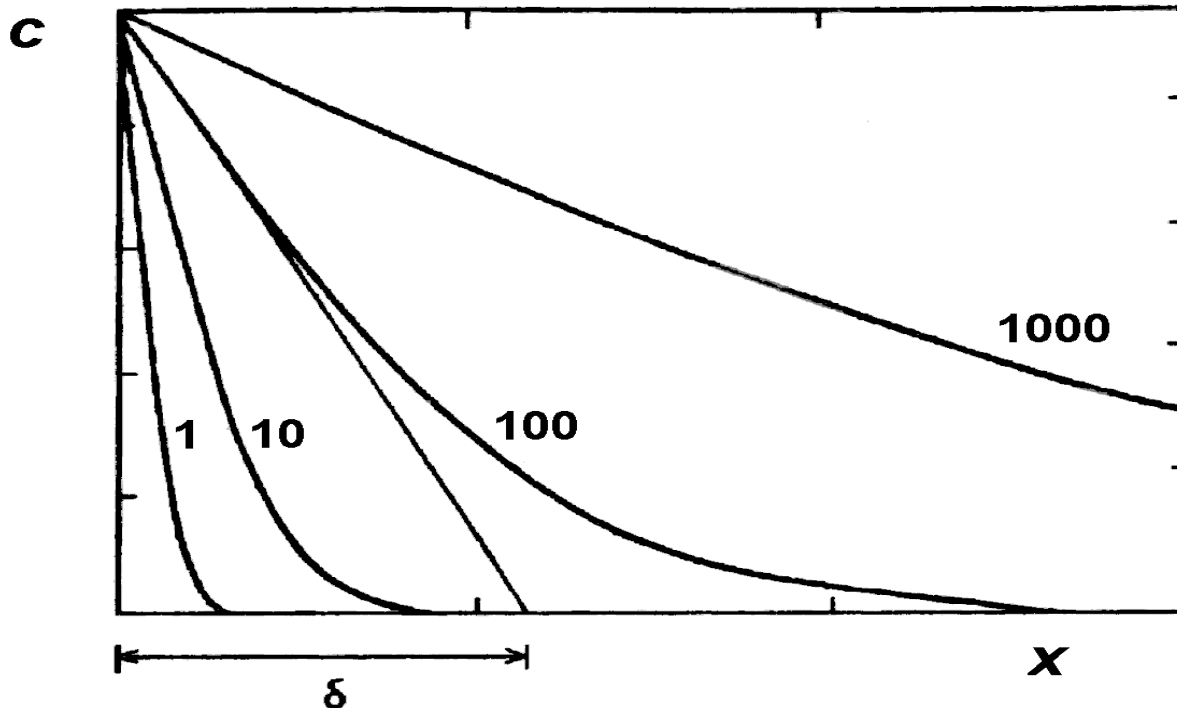
v určitém místě

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

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 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 - referenční
 - pomocná

 - anoda - probíhá na ní oxidace
 - katoda - probíhá na ní redukce

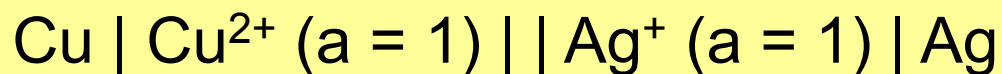
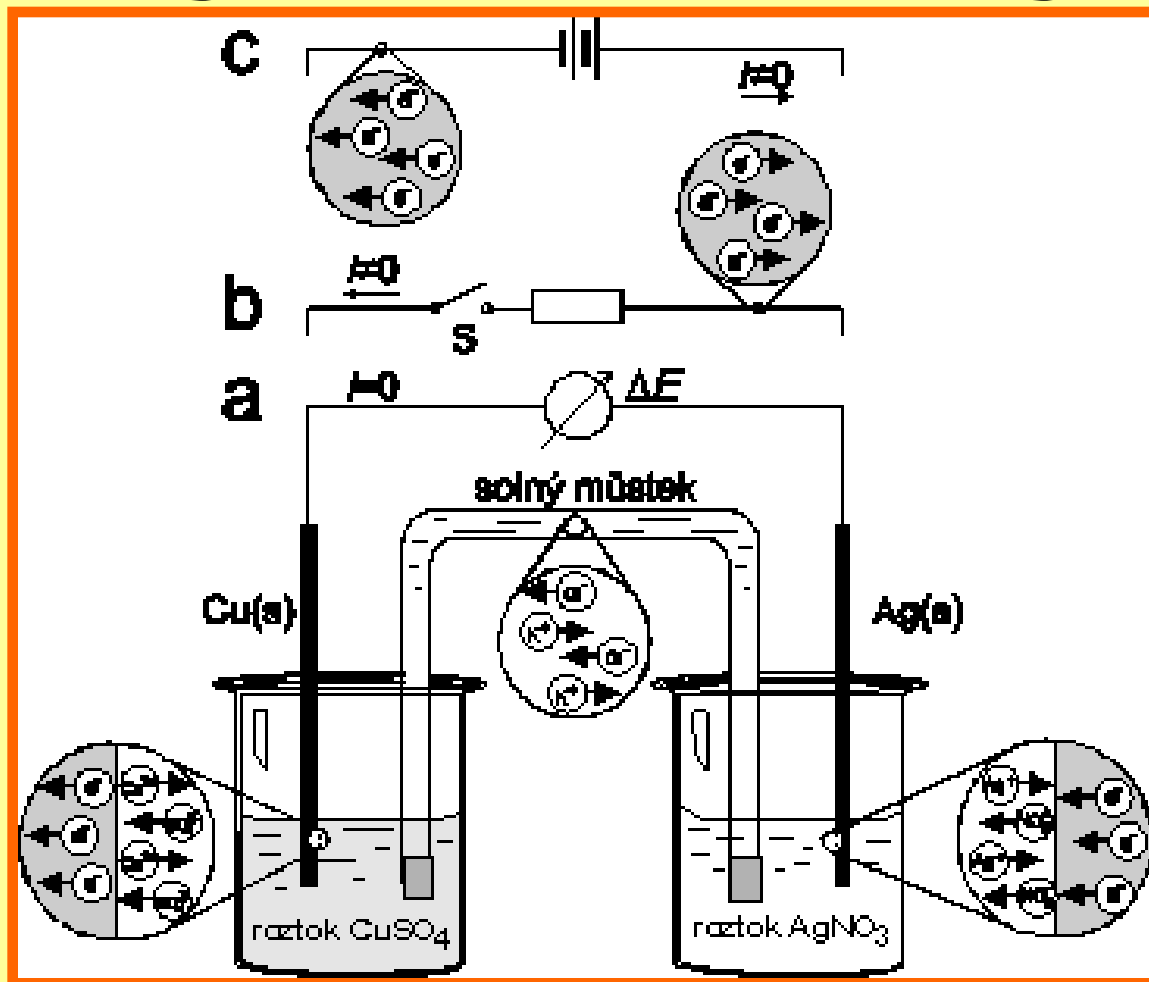
 - **1. druhu** - např. kov a jeho ionty v roztoku
 - **2. druhu** - např. kov, málo rozpustná sůl, anion v roztoku
 - **redoxní elektrody** - redox pár v roztoku
 - **membránové elektrody - ISE**

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
 - $Pt, H_2 (101 \text{ kPa}) | H^+ (a=1) || M^{n+} | M^0$
 - 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 fyzikálně chemické pojmy

- samovolnost děje, rovnováha, Nernstova rovnice
 - samovolné děje - záporné ΔG , kladné ΔE

$$-\Delta G = zF\Delta E$$

- z - počet elektronů vyměněný v článkové reakci

$$-\Delta G^0 = zF\Delta E^0$$

- výpočet standardního napětí článkové reakce

Metody elektroanalytické

Základní pojmy - Nernstova rovnice

$$\Delta E^\circ = -\Delta G^\circ / zF = \frac{RT}{zF} \ln K$$

$$\Delta E = -\Delta G / zF$$

ΔE° - odpovídá standardnímu stavu, tj. mimo jiné jednotkovým aktivitám

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

$$\Delta E = \left(-\Delta G^\circ - RT \ln \prod_i a_i^{v_i} \right) / zF = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{v_i}$$

Metody elektroanalytické

Základní pojmy - Nernstova rovnice

$$\Delta E = \Delta E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

napětí článků s levou elektrodou standardní vodíkovou - pokládáme za potenciály elektrod, tudíž

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i}$$

vystupují zde aktivity částic účastných na poloreakci
aktivity složek standardní vodíkové elektrody jsou jednotkové

Metody elektroanalytické

Základní pojmy - potenciály

- **potenciály standardní**
 - používáme aktivity

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

Metody elektroanalytické

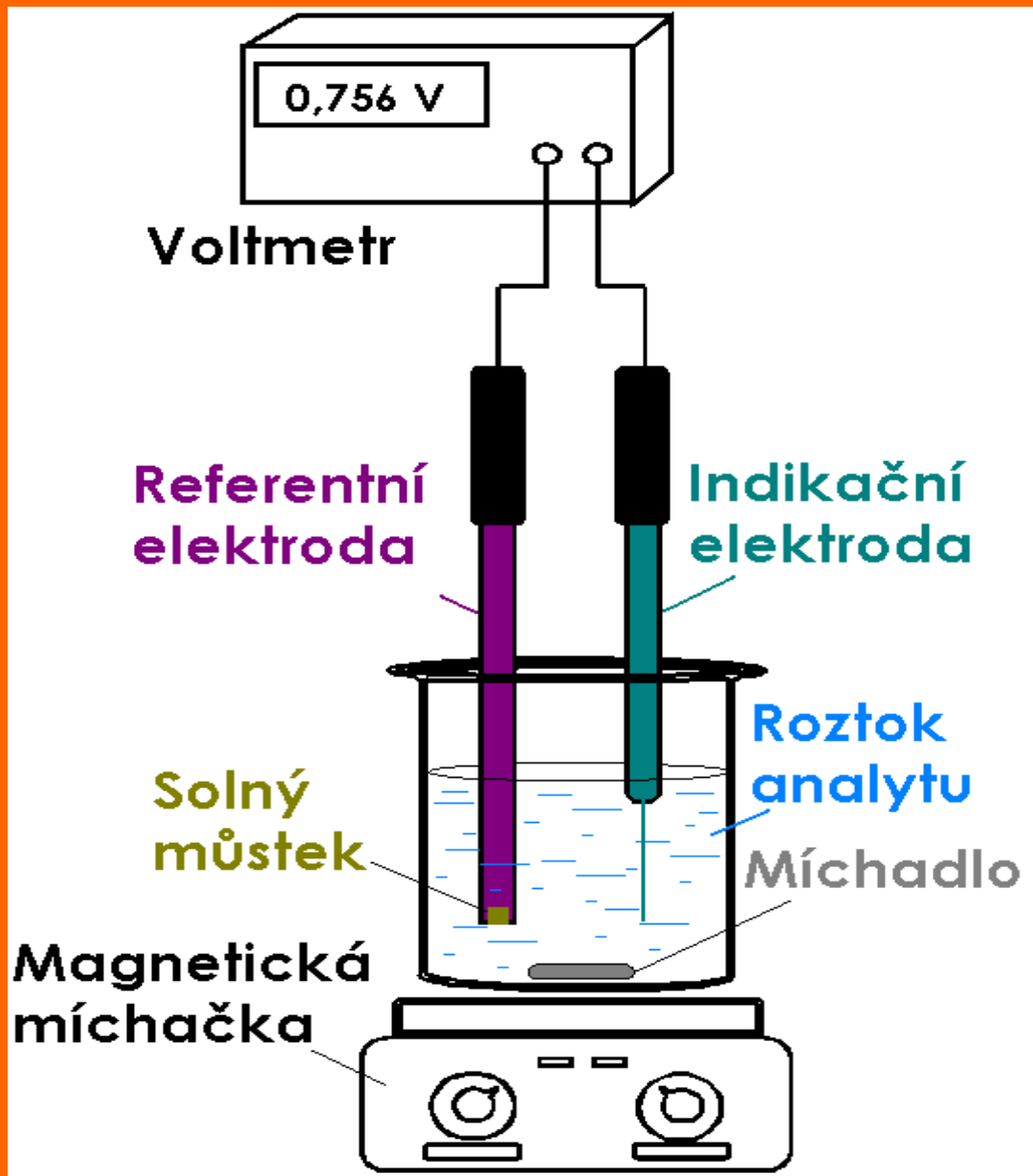
Statické metody

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

POTENCIOMETRIE - koncentrace analytu se stanovuje z napětí galvanického článku

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

Metody elektroanalytické



POTENCIOMETRIE

koncentrace
analytu se
stanovuje

z napětí
galvanického
článku

- indikační elektroda
- referenční elektroda

Metody elektroanalytické

Potenciometrie

referenční 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

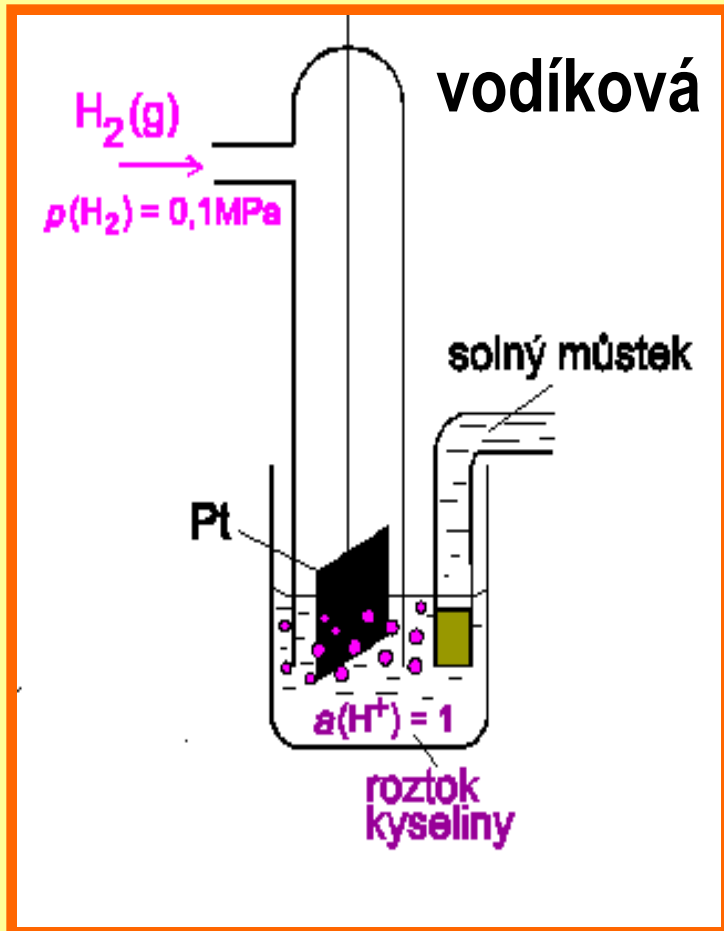
- elektrody 1. druhu
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}}$$
- elektrody 2. druhu
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln a_{X^{n-}}$$
- redoxní elektrody
$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}$$

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

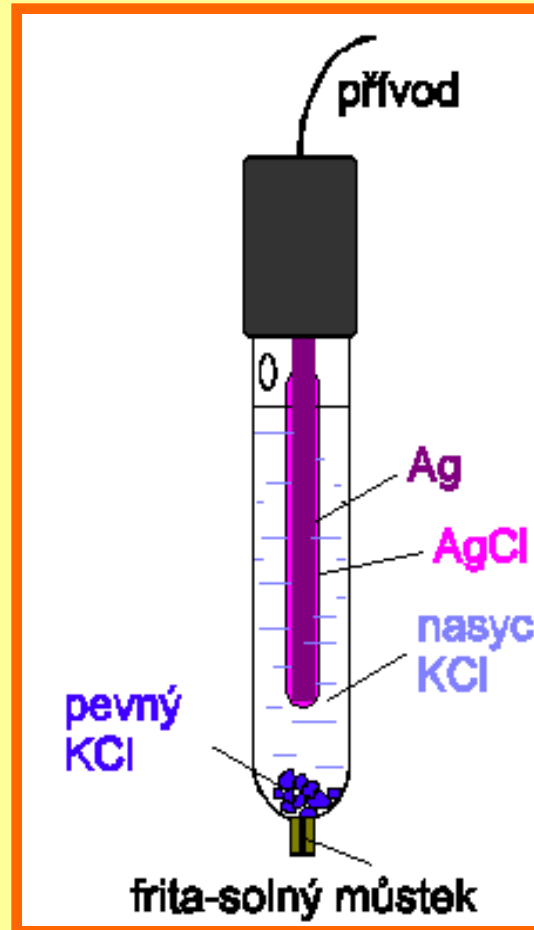
příklad pro skleněnou elektrodu

Metody elektroanalytické

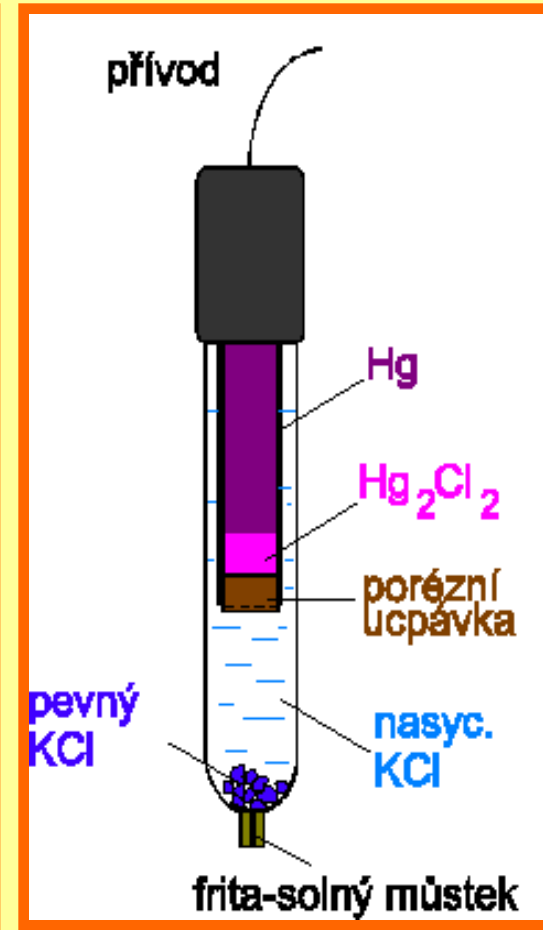
Potenciometrie



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

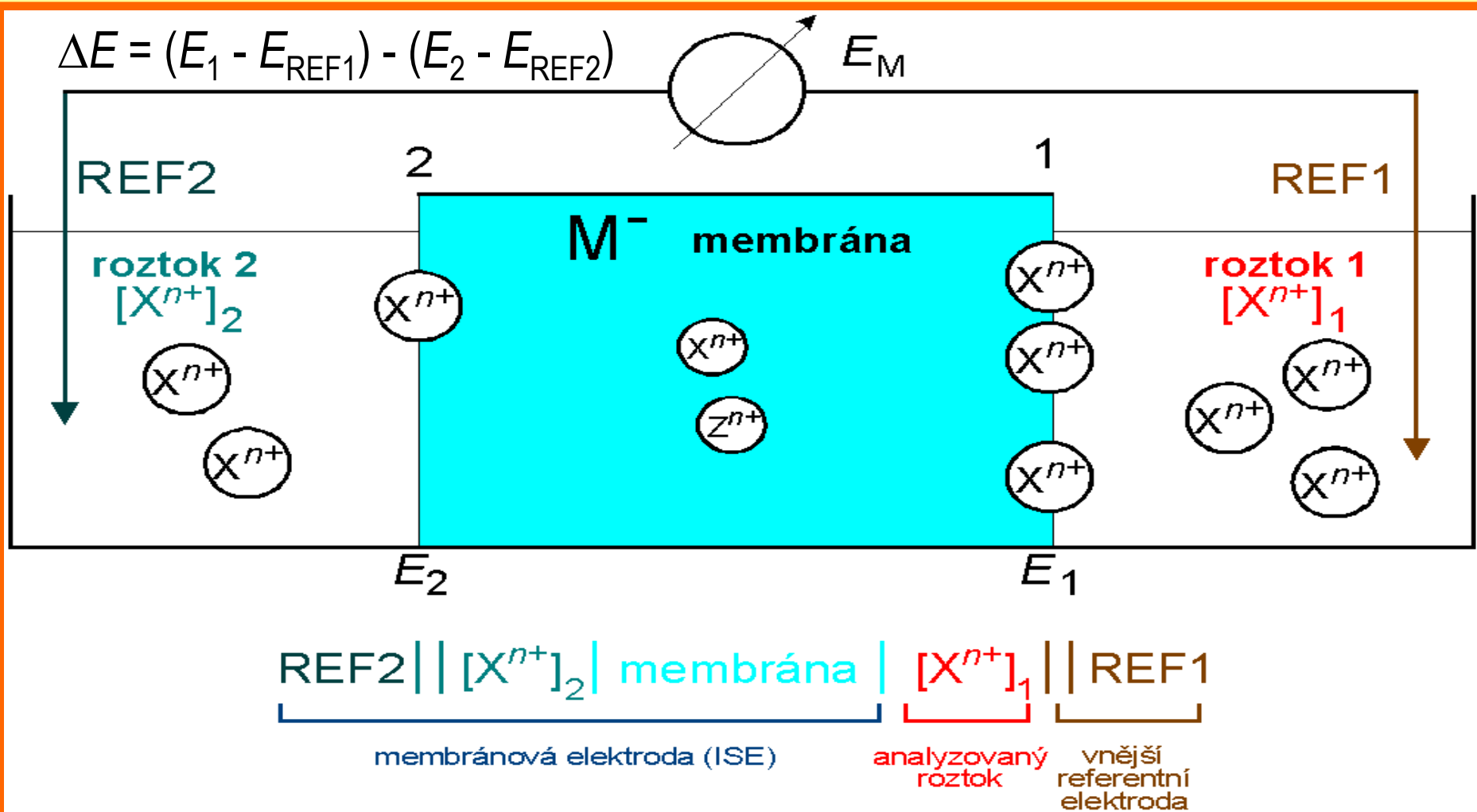
- *iontově selektivní*

Nikolského rovnice

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

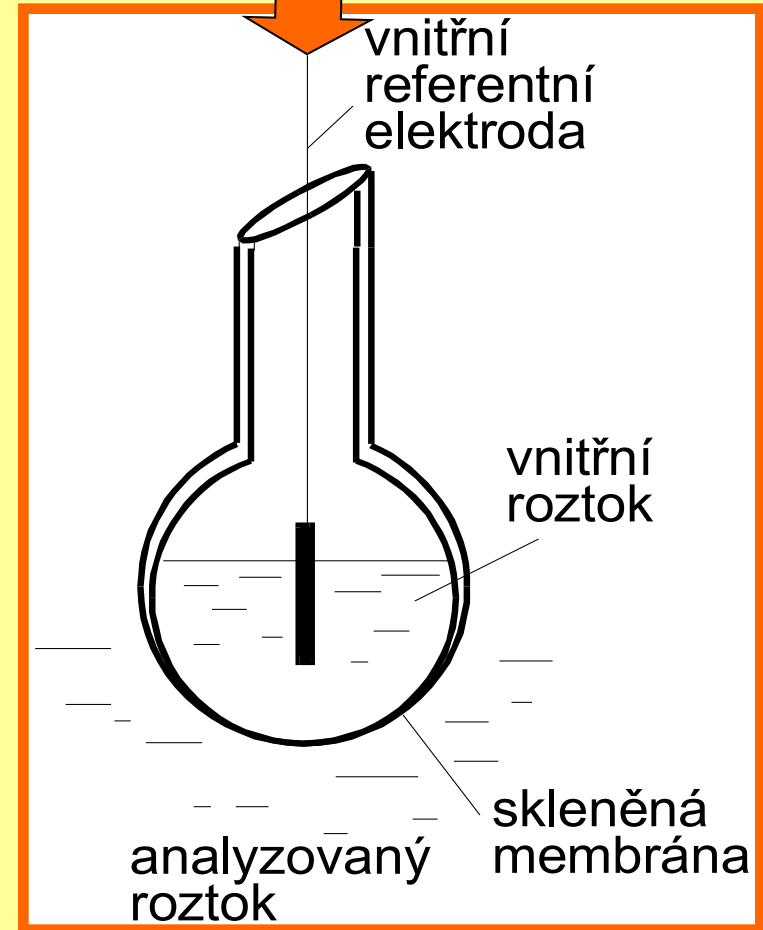
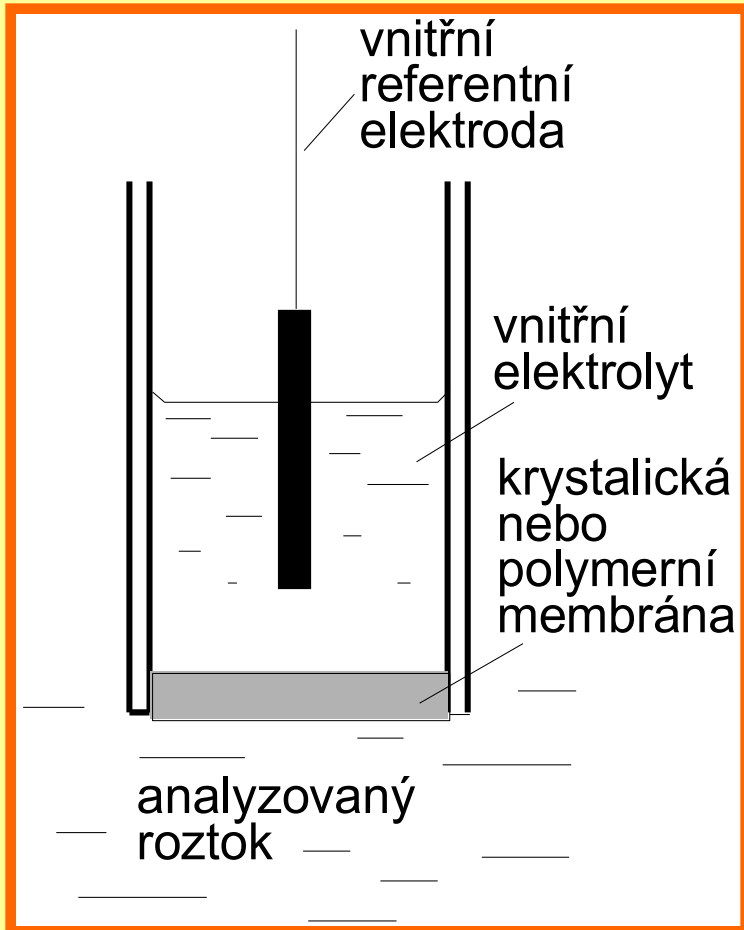
Metody elektroanalytické

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



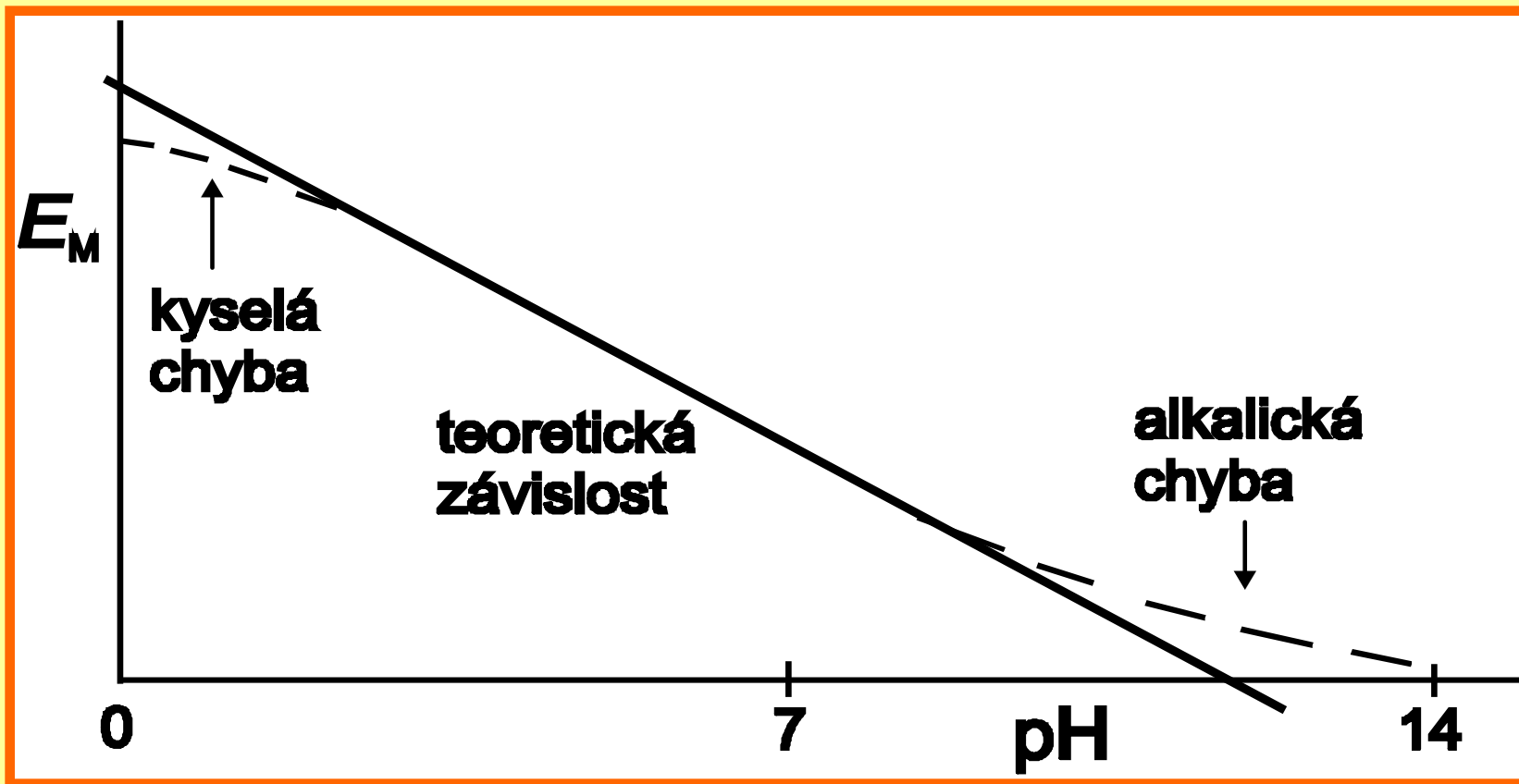
Metody elektroanalytické

- **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** - „mebránový“ 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 - K^+)
 - stanovení některých aniontů (fluoridy, citrát)
- **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
 - nabité a nenabité částice v roztoku
 - **NENABITÉ** částice - žádný příspěvek migrace

Metody elektroanalytické

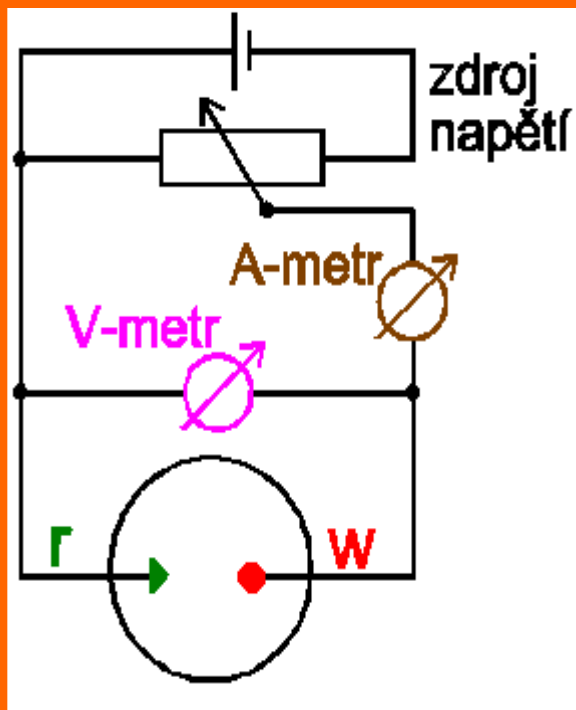
Voltametrie -

vnucené, nespontánní děje

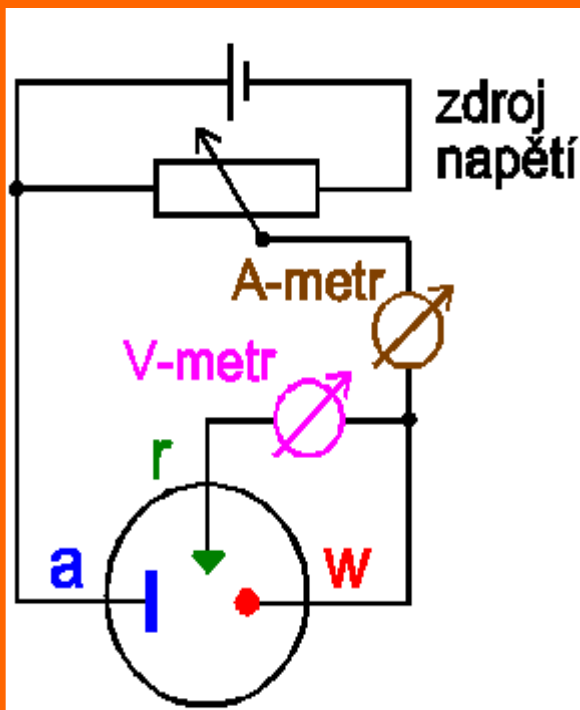
- použití elektrochemický článků jako elektrolyzérů
- závislost proudu protékajícího pracovní elektrodou na v čase proměnném potenciálu, který je na ni vkládán
- hodnota zaznamenávaného proudu je funkcí koncentrace analytu
- dvouelektrodové zapojení - **pracovní** a **referenční**
- tříelektrodové zapojení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

Metody elektroanalytické

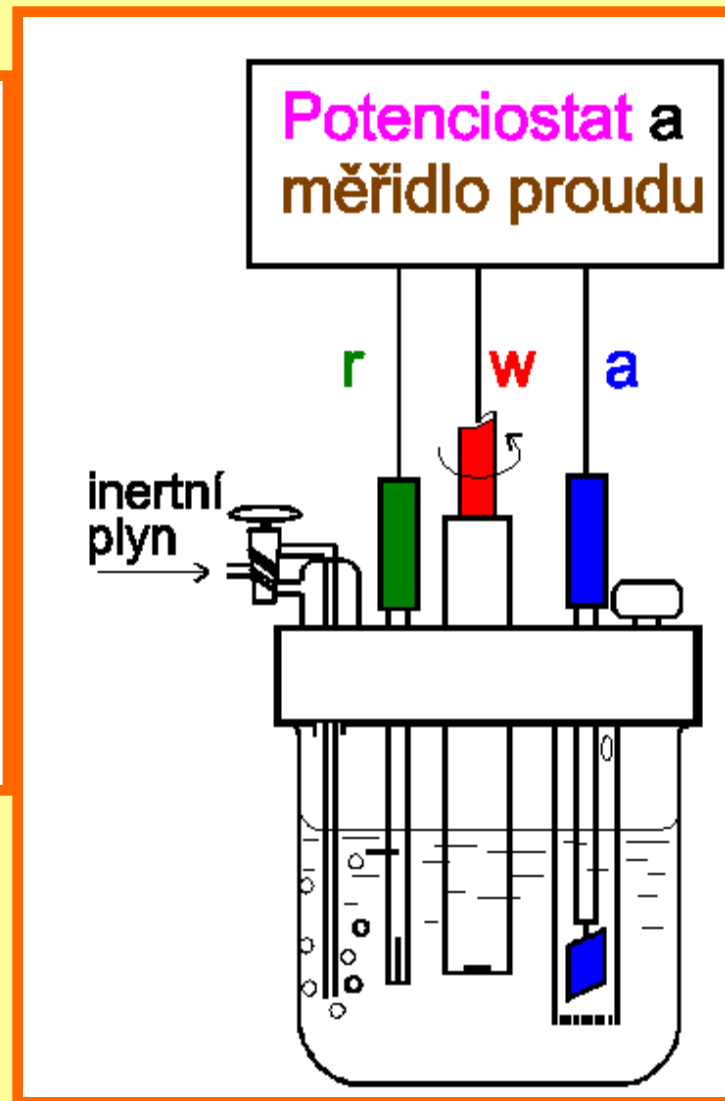
Voltametrie



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

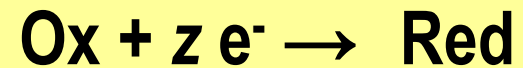
- stanovení anor. i org látek, které mohou být elektrochemicky redukovány či oxidovány -
podléhají elektrolýze - depolarizátory

Depolarizátory

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

Metody elektroanalytické

Voltametrie



- výměnný proud jednoduché
elektrodové (polo)reakce I_0

absolutní hodnota katodického či
anodického proudu za rovnováhy

$$I_0 = I_{a,r} = -I_{k,r} \text{ (katodický proud je záporný)}$$

anodický proces - oxidace (z Red vzniká Ox)

rychlost oxidace

povrchová
koncentrace

$$v_{\text{oxidace}} = - \frac{dn_{\text{red}}}{dt} = k_{\text{oxidace}} A [\text{Red}]^*$$

Metody elektroanalytické

Voltametrie

- katodický proces - redukce (z Ox vzniká Red)

rychlost redukce

rychlostní konstanta

$$v_{\text{redukce}} = - \frac{dn_{\text{ox}}}{dt} = k_{\text{redukce}} A [\text{Ox}]^*$$

z Faradayova zákona

$$I = z F \left(\frac{dn}{dt} \right)$$

pro I_k

$$I_k = z F \left(\frac{dn_{\text{ox}}}{dt} \right)$$

povrchová
koncentrace

pro I_a

$$I_a = z F \left(\frac{dn_{\text{red}}}{dt} \right)$$

Metody elektroanalytické

Voltametrie

- rychlostní konstanty
částečných elektrodových reakcí
 - vztah k (rovnovážným)
potenciálům elektrod
 - vztah k přenosové polarizaci - aktivačnímu přepětí
- povrchové koncentrace
oxidované a redukované formy
 - vztah k transportním procesům
 - vztah ke koncentrační polarizaci - difuze, konvekce, migrace, **PROBLÉM sorpčních dějů a krystalizace**

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

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



koncentrace
u povrchu elektrody

jedná se o IDEÁLNĚ POLARIZOVANOU
ELEKTRODU

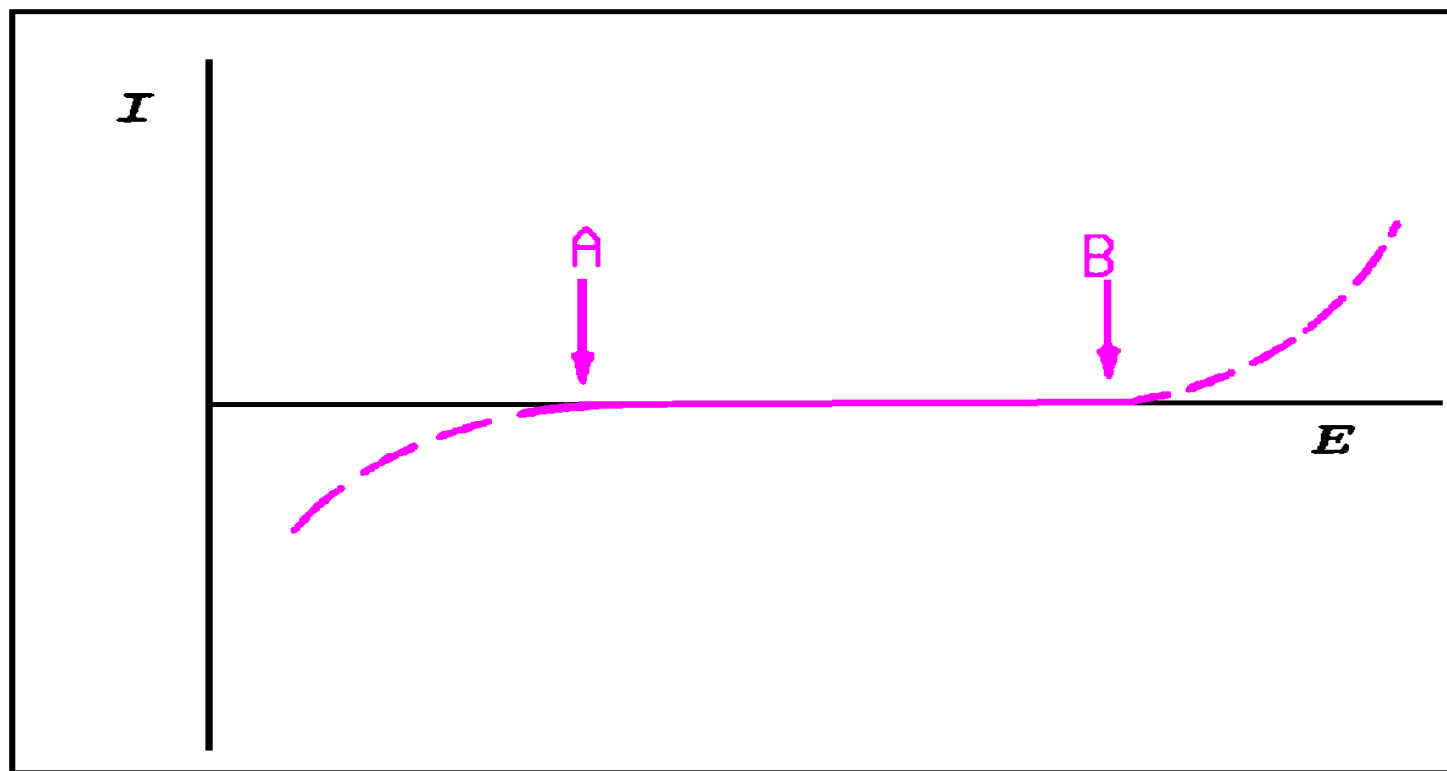
Metody elektroanalytické

- difuze k rovinné elektrodě

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

- proud úměrný koncentraci transportované látky

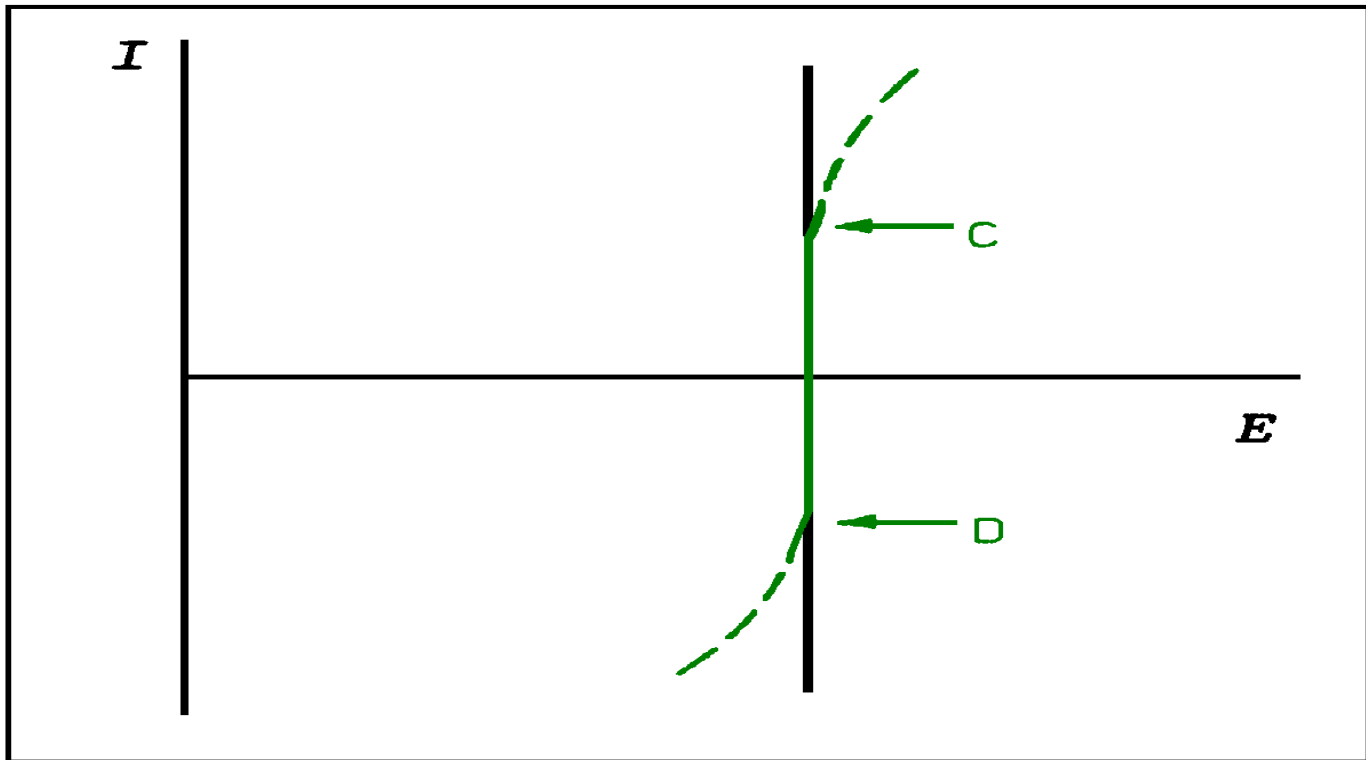
IDEÁLNĚ POLARIZOVANÁ ELEKTRODA



Metody elektroanalytické

- nepolarizovatelné elektrody - referenční
 - 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]

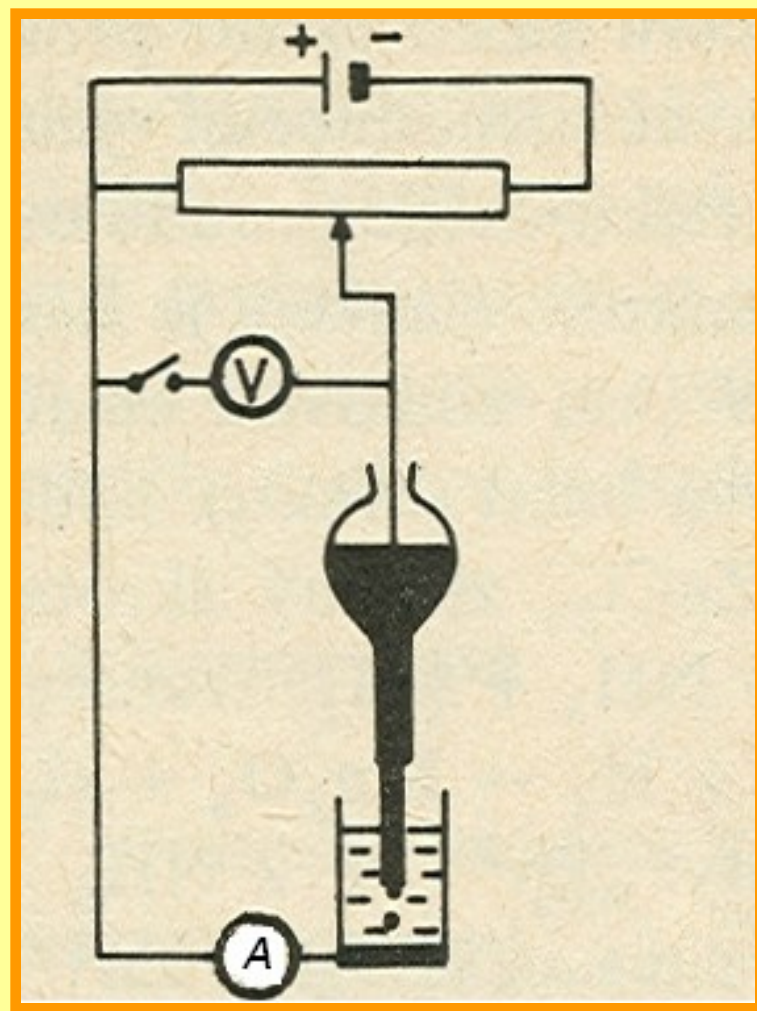
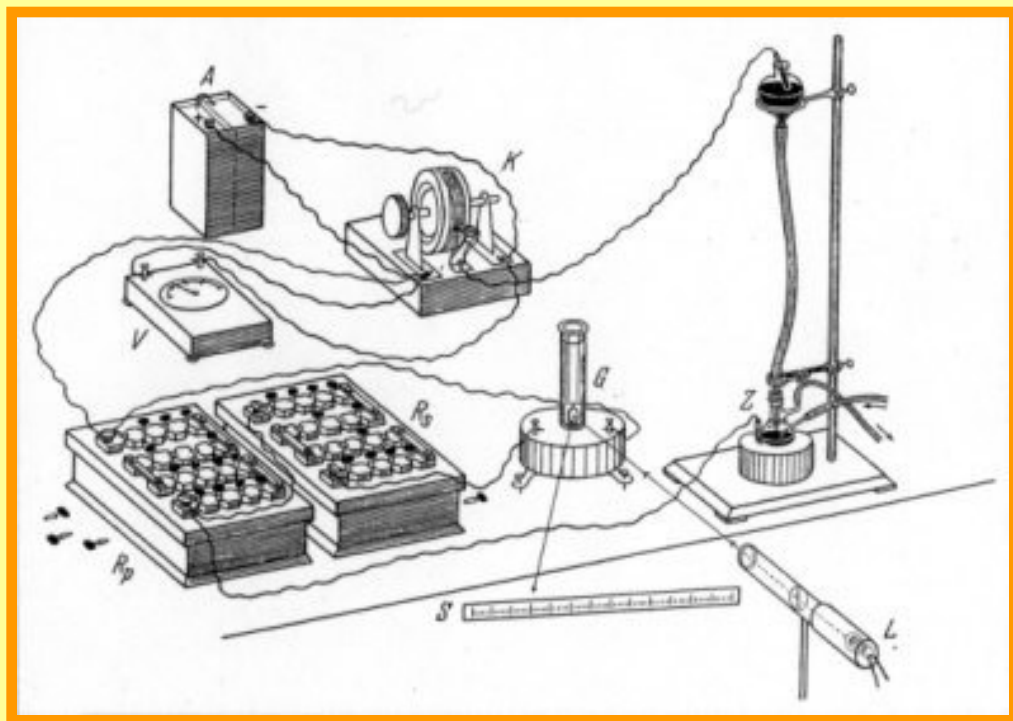
- » hmotnostní průtok rtuti kapilárou -
- m_h [g·s⁻¹]

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

- » v čase se mění plocha povrchu kapky

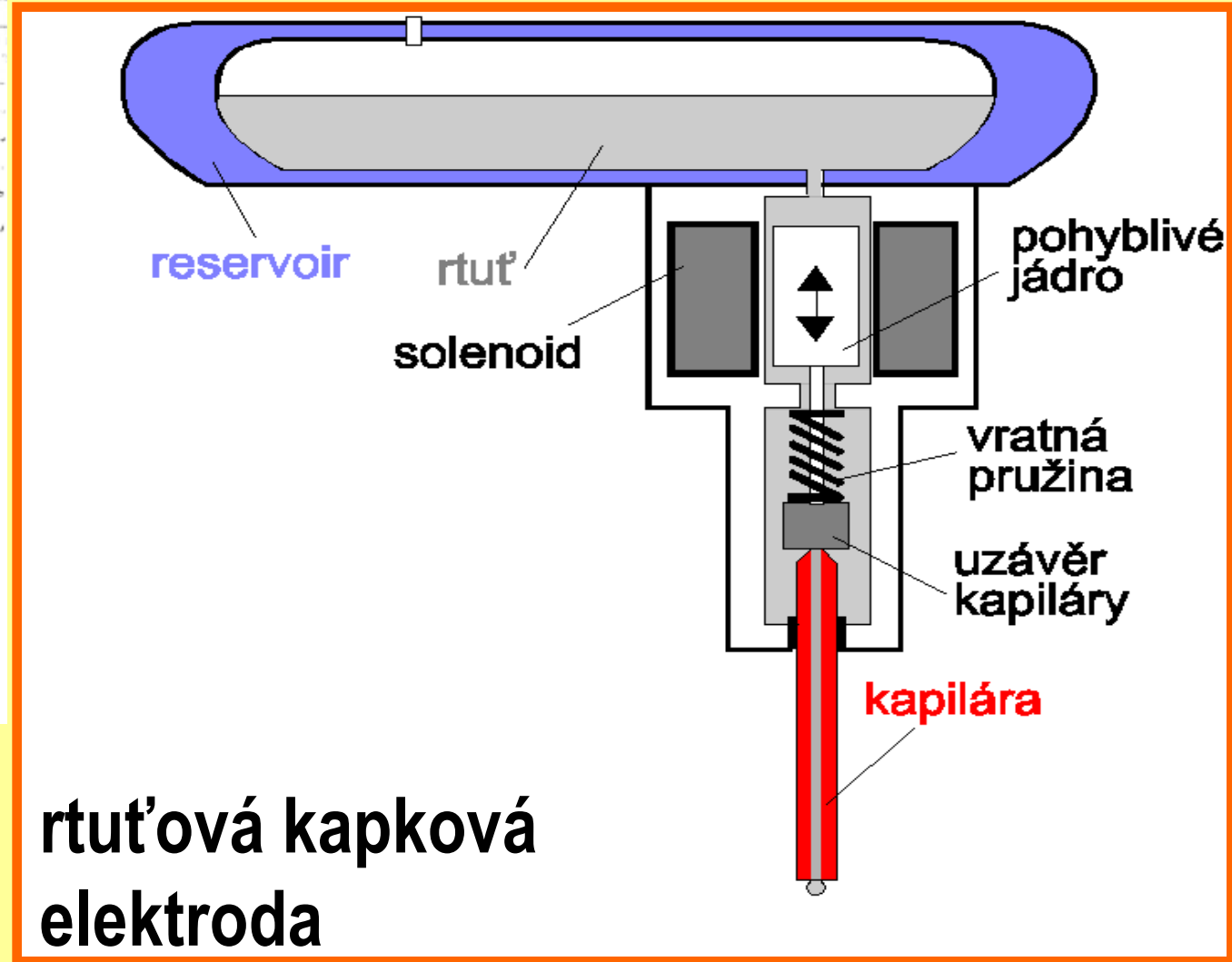
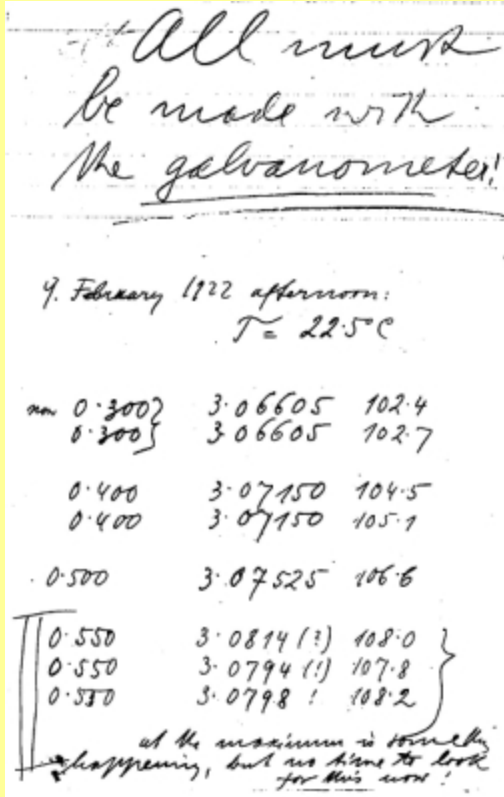
Metody elektroanalytické

POLAROGRAFIE



Metody elektroanalytické

POLAROGRAFIE



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

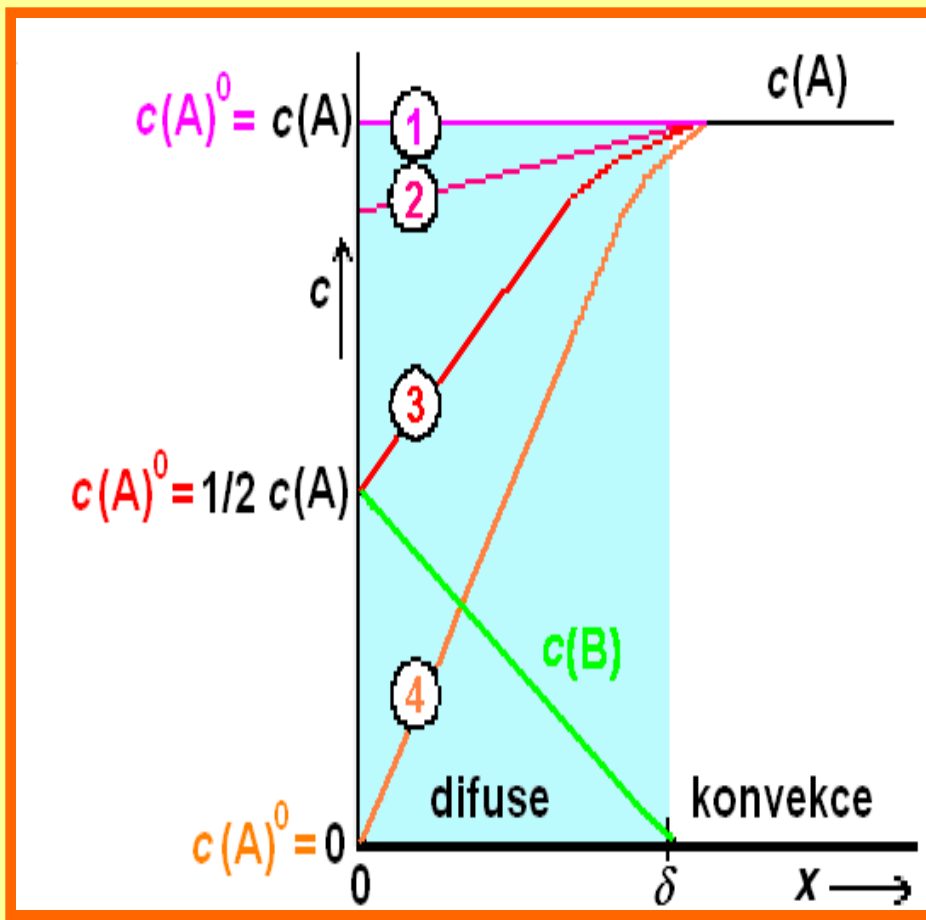
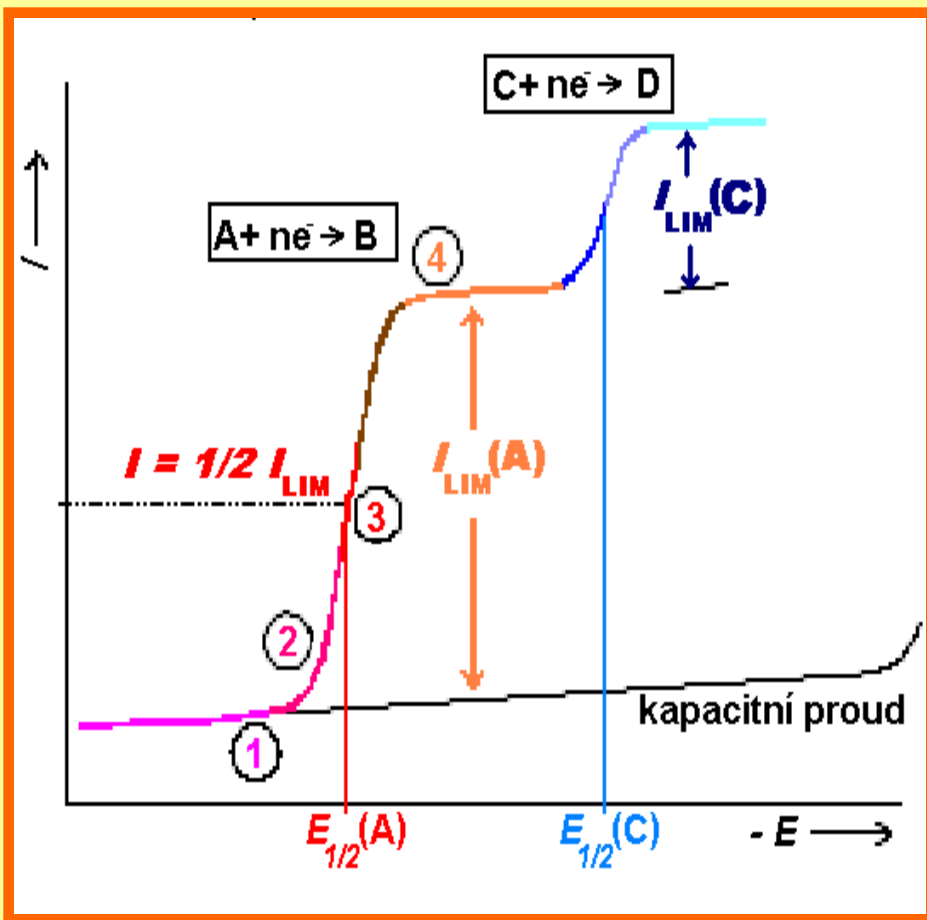
DIFUSE

- **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

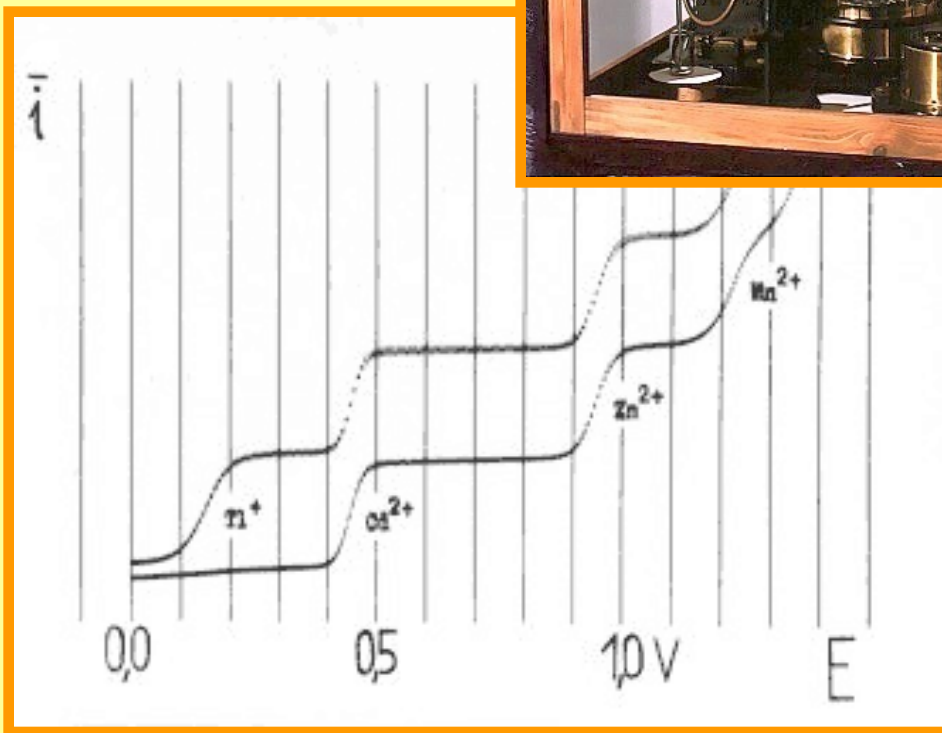
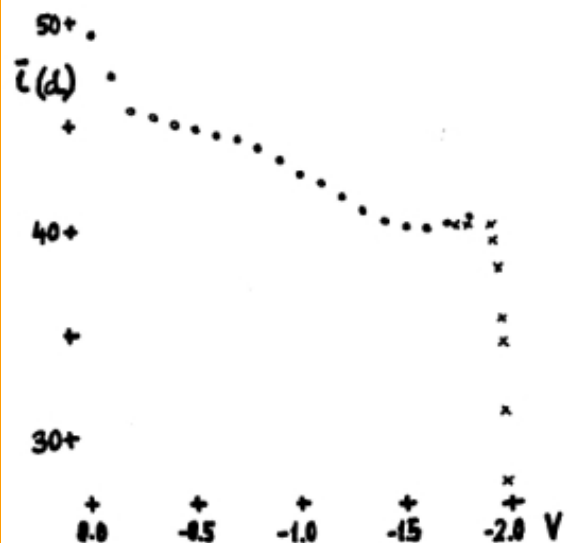


Metody elektroanalytické

POLAROGRAFIE - průběh polarogramu

Friday February 10th 1922 afternoon

In NaCl open to air



Metody elektroanalytické

POLAROGRAFIE

Základní parametry voltametrické vlny:

půlvlnový potenciál $E_{1/2}$ – 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

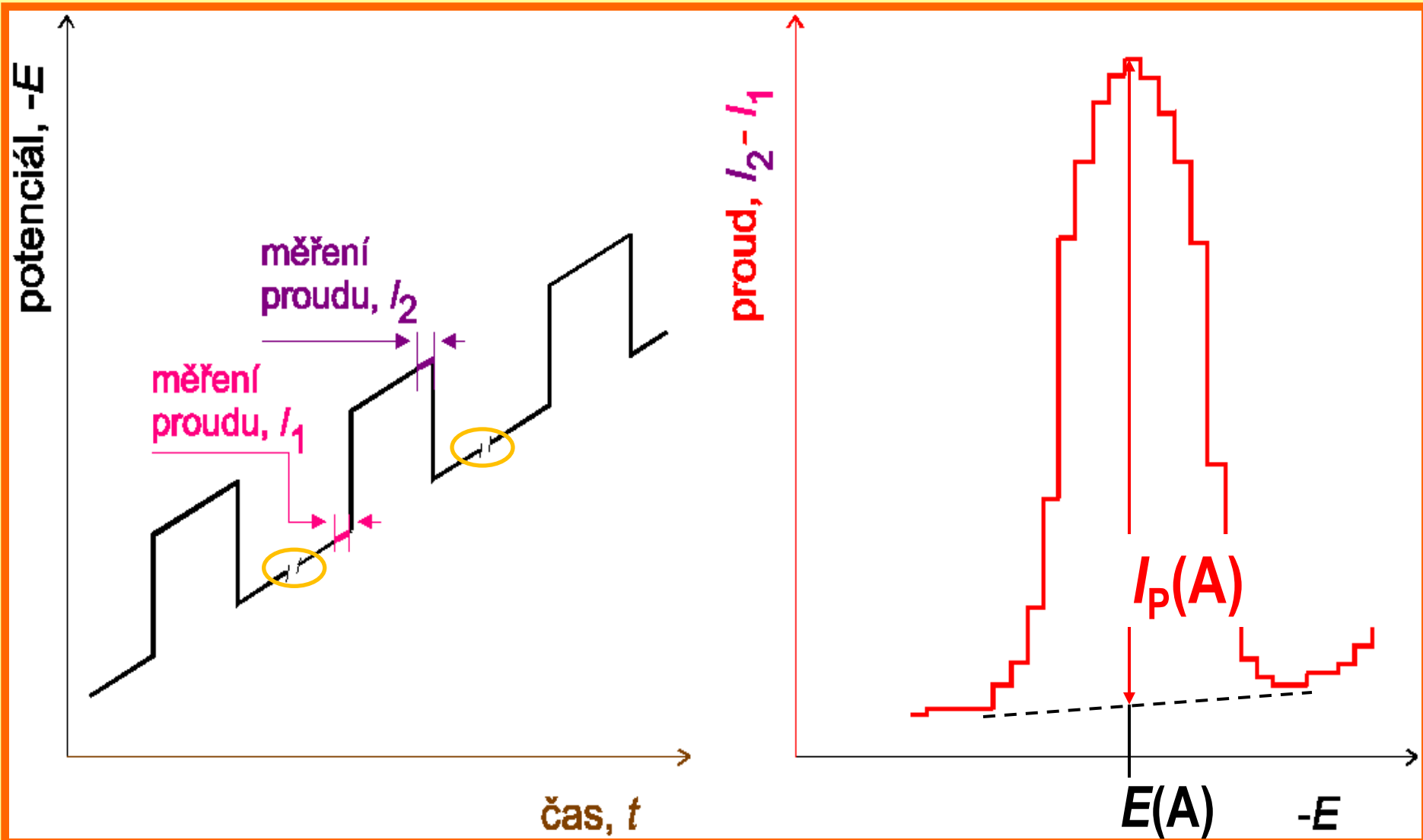
- potlačení vlivu kapacitního proudu
- možnost stanovení nižších obsahů analytů

DIFERENČNÍ PULZNÍ POLAROGRAFIE

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

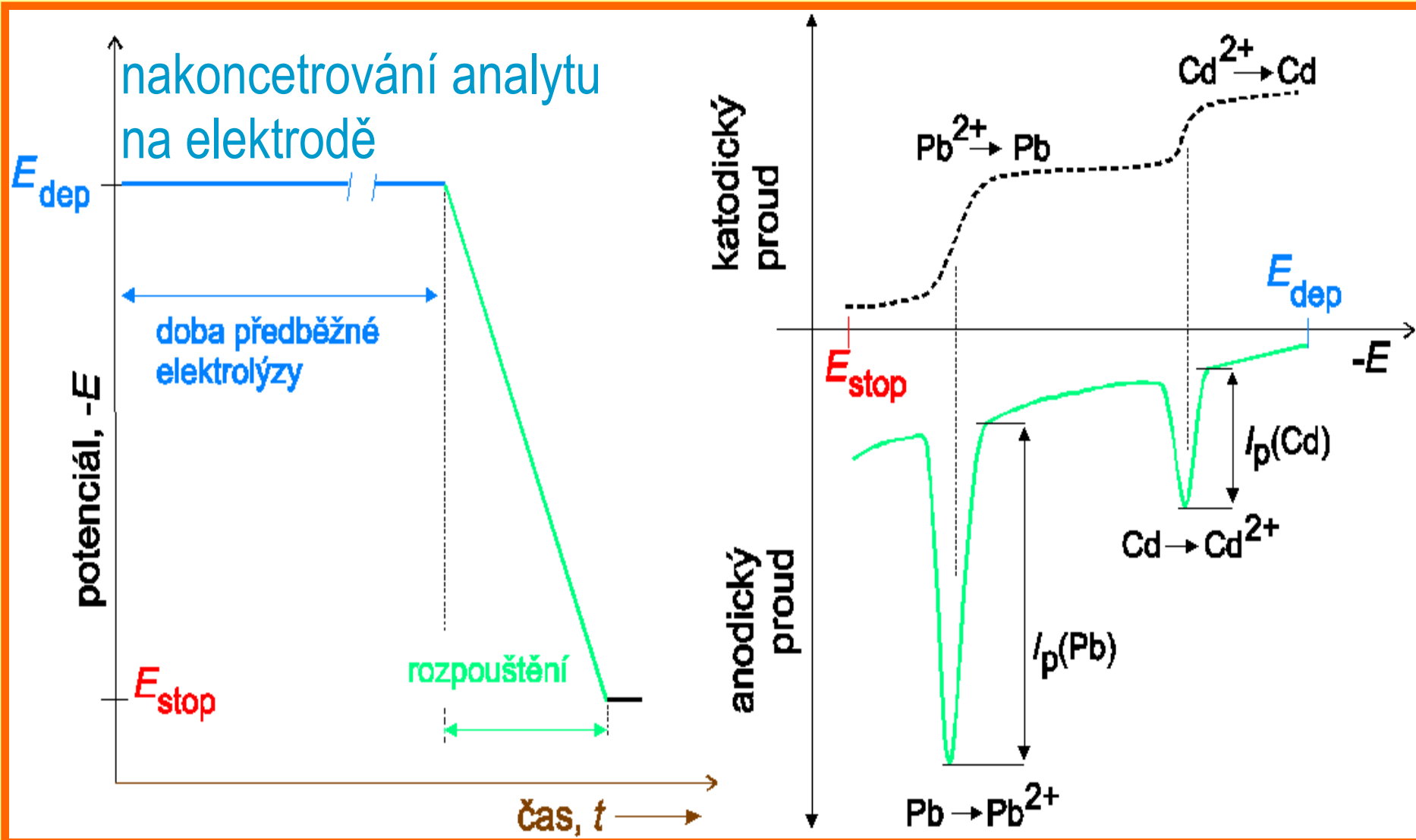
Metody elektroanalytické

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

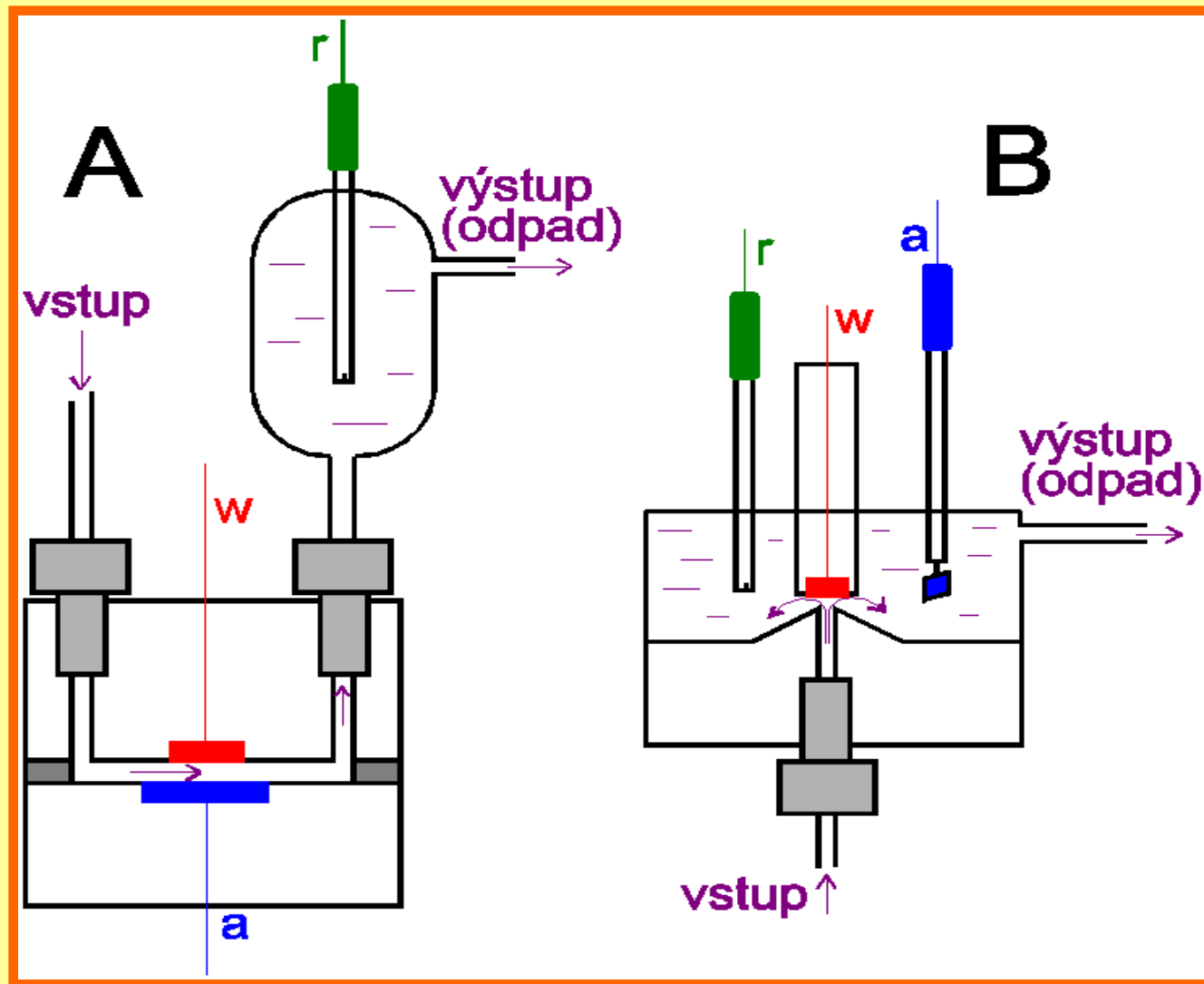
- na pracovní elektrodu je vložen konstantní potenciál
- měří se proud v závislosti na čase
- hodnota proudu je závislá na koncentraci analytu
 - instrumentace obdobná jako ve voltametrii
 - detekce látek v proudících kapalinách
 - průtokové analytické metody
 - kapalinová chromatografie - detekce
 -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

Metody elektroanalytické

Amperometrie

A- měření
v tenké vrstvě

B - wall-jet
uspořádání

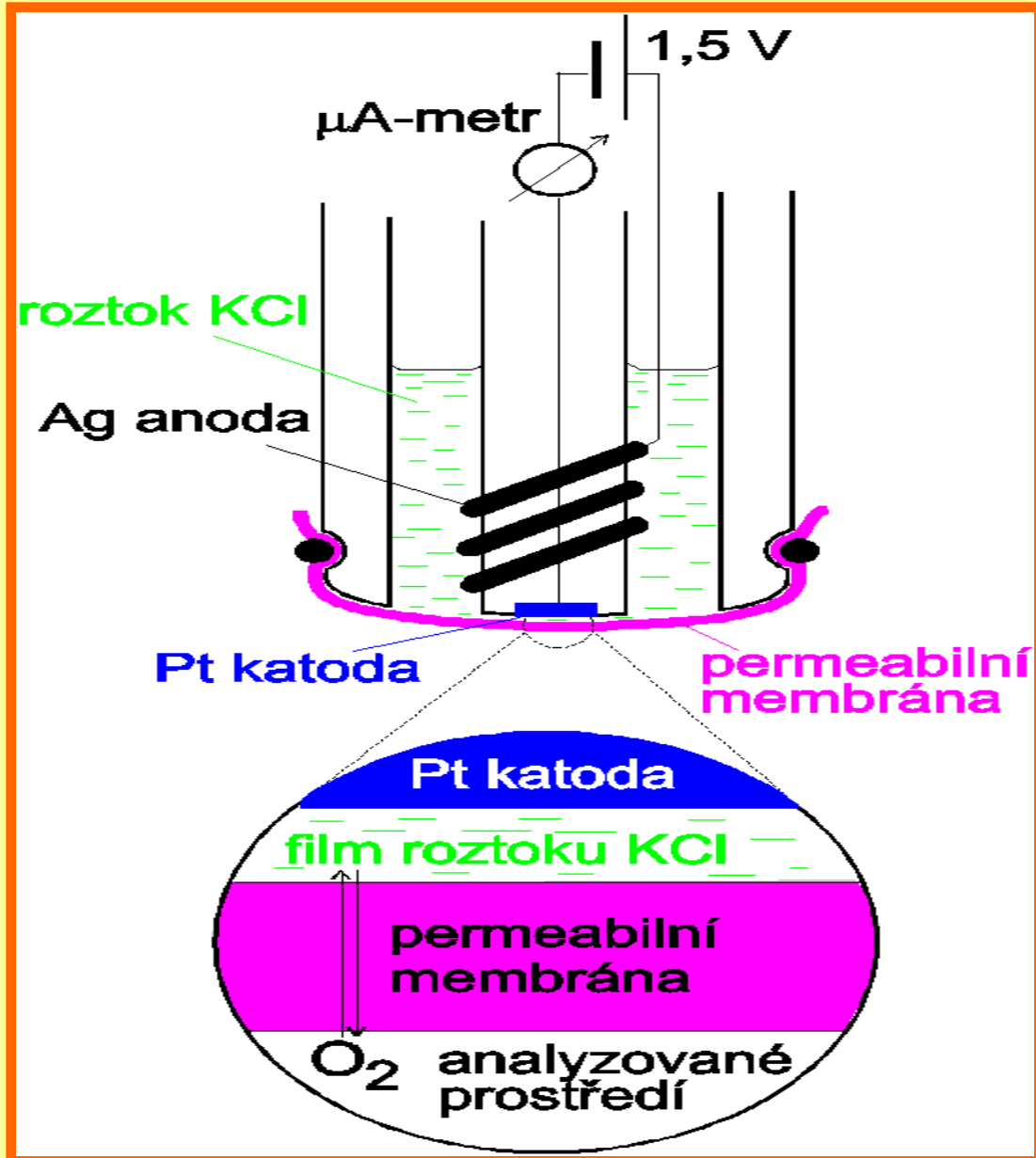


Metody elektroanalytické

Amperometrie

Clarkův detektor
stanovení kyslíku
v kapalinách i plynech

obdobně pro jiné plyny



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