

## Elektroanalytické (elektrochemické) metódy

- sú založené na meraní **elektrochemickej (elektrickej) veličiny** vyjadrujúcej kvantitu alebo kvalitu sledovanej látky (E, I-intenzita prúdu, Q-náboj, G-vodivosť, t)
- delia sa na:
  - **metódy spojené s elektródovou reakciou** prebiehajúcou na rozhraní elektróda-roztok
    - $Ox + ne^- = Red$
    - potenciometria, polarografia, ampérometria
  - **metódy založené na migrácii a elektrickej vodivosti**
    - nedochádza k elektrochemickej reakcii
    - konduktometria
- ďalšie delenie:
  - **separačné**
    - oddeľovanie látok elektrickým prúdom
  - **elektrometrické**
    - meranie elektrických vlastností

## Elektródový potenciál, galvanický článok, Nernstova rovnica

- **galvanický článok**
  - zariadenie umožňujúce premenu chemickej energie na elektrickú
    - $\Delta G = n \cdot F \cdot E$ 
      - G – Gibbsova voľná energia
      - n – počet vymenených elektrónov
      - E – elektródový potenciál
  - základy teórie galvanických článkov položil Nernst
    - **elektromotorické napätie článku**
      - $EMN = E_r - E_l$  (potenciál pravej – potenciál ľavej elektródy)
    - **Nernstova rovnica**
      - $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a$ 
        - $E^0$  – štandardný potenciál elektródy (pri 101 325 Pa, 25°C, a=1)
        - R – plynová konštanta (8,314 J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)
        - F – Faradayova konštanta (9650 J.V<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>)
        - n – počet vymenených elektrónov
      - hodnoty  $E^0$  sú tabuľkovo spracované a usporiadané do radu napätí:
        - alkalické kovy – záporné hodnoty
        - ušľachtilé kovy – kladné hodnoty
      - o galvanickom článku hovoríme, ak je elektrochemický článok zdrojom napätia v dôsledku spontánnych dejov prebiehajúcich na elektródach
  - **elektrolytický článok**
    - elektrochemický článok, v ktorom dochádza k elektrolýze v dôsledku účinku vonkajšieho zdroja napätia

- **Druhy elektród**
  - **I.druhu – indikačné (merné)**
    - zaznamenávajú zmenu koncentrácie sledovanej látky v roztoku
    - kovové, redox, iónselektívne (membránové) – ISE, vodíková elektróda
  - **II.druhu – referenčné**
    - majú konštantnú hodnotu potenciálu, ktorá nezávisí od zloženia roztoku
    - vodíková, kalomelová, argentchloridová, merkurosulfátová
  - **podľa účasti elektród na elektrochemickej reakcii**
    - **inertné** (redox, Au, Pt)
    - **reaktívne** (kovové)
  - **podľa mechanizmu vzniku elektródového potenciálu:**
    - **redox**
    - **membránové**

## Elektródy I.druhu

- **redox elektródy**
  - tvorené ušľachtilým kovom (Pt, Au), ktorý je ponorený do roztoku, ktorý obsahuje oxidovanú aj redukovanú formu daného analytu
  - sprostredkujú výmenu elektrónov, ale samotné elektródy sa nezúčastňujú reakcie
- **ISE elektródy**
  - elektródový potenciál vzniká na membráne, ktorá je selektívne priepustná pre isté ióny
  - sklená elektróda – selektívna voči  $H^+$  iónom
- **katiónové elektródy**
  - ustálenie rovnováhy medzi atómami kovu a jeho kationmi
  - ***kov ponorený do roztoku svojich solí***
  - napr.  $Cu/Cu^{2+}$ ,  $Zn/Zn^{2+}$
  - $M^{n+} + ne^- = M$ 
    - $E_{M^{n+}} = E^0 + \frac{R.T}{n.F} \ln a_{M^{n+}}$
- **aniónové elektródy**
  - ***rovnováha medzi atómami nekovu a jeho aniónmi***
  - napr. iódová ( $I_2/I^-$ ), chlórlová ( $Cl_2/Cl^-$ ), kyslíková
  - $A + ne^- = A^{n-}$ 
    - $E_A = E^0 - \frac{R.T}{n.F} \ln a_{A^{n-}}$
- **vodíková elektróda**
  - primárna referenčná elektróda
  - dôležitá merná elektróda pre meranie pH v celom rozsahu 0 – 14
  - zloženie:
    - Pt pliešok pokrytý Pt-čerňou ponorený do roztoku HCl syteného  $H_2(g)$
  - v praxi sa veľmi nepoužíva, lebo je nebezpečná pri sytení vodíkom
    - nahrádza sa referenčnou elektródou II.druhu
  - využíva sa pri stanovení pH štandardov tlmivých rozrokov
  - $H_2 = 2H^+ + 2e^-$

- $E = E^0 + \frac{R.T}{2.F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{a_{H_2}} = E^0 + \frac{R.T}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} = E^0 + \frac{R.T}{F} \ln a_{H^+}$
- $p_{H_2} = 1$  parciálny tlak (štandardný)
- $E = -0,059pH \quad pH = -\frac{E}{0,059}$

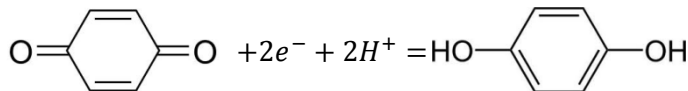
- **sklená elektróda**

- používa sa na meranie pH v rozsahu 1 – 11 vo vodnom aj nevodnom prostredí
- **membránová elektróda, selektívna voči  $H^+$  iónom**
- vyrobená zo špeciálneho skla

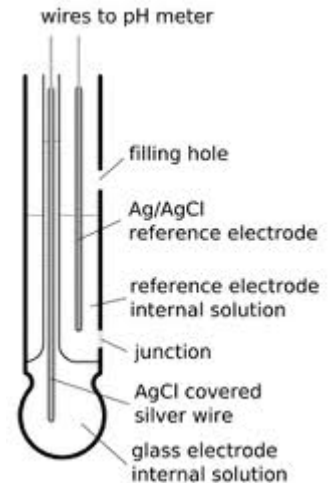
- $E = \frac{R.T}{F} \ln a_{H_{vonk.}^+} - \frac{R.T}{F} \ln a_{H_{vnút.}^+} \quad E_{sklo}^0 = konst.$
- $E = E_{sklo}^0 + \frac{R.T}{F} \ln a_{H_{vonk.}^+}$
- $E = E_{sklo}^0 - 0,059pH$

- **chinhydrónová elektróda**

- redox elektróda, pre pH 1 – 8
- tvorená Pt plieškom ponoreným do roztoku chinhydrónu
  - hydrochinón – zme chinónu a hydrochinónu



- $E = E_{CHH}^0 + \frac{R.T}{2F} \ln \frac{a_{CH} \cdot a_{H^+}^2}{a_H} = E_{CHH}^0 + \frac{R.T}{F} \ln a_{H^+}$
- $E = E_{CHH}^0 - 0,059pH$



## Elektródy II.druhu

- referenčné elektródy s konštantnou a reprodukovateľnou hodnotou potenciálu
  - ich hodnota potenciálu nezávisí od koncentrácie iónov v roztoku
- **kalomelová elektróda**
  - $Hg/Hg_2Cl_2, KCl$
  - tvorená kovom pokrytým svojou nerozpustnou soľou a ponoreným do roztoku so spoločným aniónom ako má daná soľ
  - $Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$ 
    - $E = E^0 + \frac{R.T}{2F} \ln a_{Hg_2^{2+}} = E^0 + \frac{R.T}{2F} \ln K_S - \frac{R.T}{2F} \ln a_{Cl^-}$
    - $E = E^0 - \frac{R.T}{F} \ln a_{Cl^-}$
- **argentchloridová elektróda**
  - tvorená  $Ag/AgCl, KCl$
- **merkurosulfátová elektróda**
  - $Hg/HgSO_4, K_2SO_4$
- na meranie rovnovážneho napätia článku sa využíva kompenzačná **Poggendorfova metóda**

## Potenciometria

- elektrochemická metóda umožňujúca kvantitatívne stanovenie látky, ako aj rôznych fyzikálno-chemických konštánt ( $K_S$ ,  $K_A$ ,  $a$ ) meraním napätia galvanického článku

- umožňuje stanovenie koncentrácie iónov, meria rozdiel potenciálov medzi referenčnou a mernou elektródou
- **delenie:**
  - **priama**
  - **nepriama (potenciometrická titrácia)**
- **priama potenciometria**
  - priame meranie elektródového potenciálu galvanického článku
  - umožňuje vypočítať koncentráciu iónov, priamo sa určí pH roztoku
  - použije sa galvanický článok zložený z mernej a referenčnej elektródy (statické a prietokové meranie)
    - merná elektróda/merný roztok/referenčná elektróda
  - používajú sa pH/mV metre s číselnou stupnicou (digitálne)
    - použitie ISE elektródy, pH 0 – 14 (chyba 0,01pH) rozsah -1,9V – +1,9V (chyba 1mV)
    - kalibrácia použitím tlmivých roztokov s konštantným pH
- **nepriama potenciometria**
  - využíva sa na indikáciu ekvivalentného bodu
  - sleduje sa zmena potenciálu vhodnej indikačnej elektródy od objemu pridávaného titračného činidla
    - objektívna indikácia ekvivalentného bodu, presnosť 0,1%
  - využíva sa pri všetkých druhoch titrácie vo vodnom aj nevodnom prostredí
  - merná elektróda sa volí podľa iónu, ktorého koncentrácia sa v ekvivalentnom bode náhle mení (acidobázické titrácie – použitie pH elektród, redox titrácie – indiferentná elektróda (Pt))

## Polarografia

- Jaroslav Heyrovský – Nobelova cena
- elektrochemická metóda, ktorá zaznamenáva krivky závislosti intenzity prúdu  $I$  od napätia  $E$  privádzaného na sústavu zloženú z dokonale polarizovateľnej (Hg kvapkajúcej) elektródy a z nepolarizovateľnej elektródy (kalomelová) v sledovanom roztoku
  - **dokonalá polarizovateľnosť**
    - schopnosť elektródy meniť potenciál priamo úmerne s vkladným napätím
    - $E_{ind} = U + E_{ref}$
  - **depolarizátor**
    - látka podliehajúca elektrolyze (stanovovaná elektroaktívna látka) prostredníctvom elektrolytických procesov spôsobuje zníženie polarizovateľnosti katódy
    - reaguje na kvapke pri určitom napätí
- **polarizačná krivka (polarogram)**
  - grafické znázornenie závislosti elektrolytického prúdu  $I$  depolarizátora od potenciálu Hg elektródy ( $E$ )
  - má 3 časti:
    - **oblasť chemickej polarizácie (1)**
      - neprebíha elektrochemická redukcia

- nameraný je tu len slabý kapacitný prúd potrebný pre nabitie elektródovej dvojvrstvy (rozhranie ortuť-depolarizátor)

#### ▪ **oblasť depolarizácie (2)**

- charakterizovaná značným vzrastom prúdu
- vzniká ak potenciál vnútený na katódu prekročí rozkladný potenciál E
- redukcia depolarizátora spôsobuje pretekánie prúdu obvodom
  - tento prúd prebieha, kým sa všetky elektrochemicky aktívne molekuly (ióny) v najbližšom okolí ortuťovej kvapkovvej elektródy nezúčastnia elektrochemickej reakcie

#### ▪ **oblasť koncentračnej polarizácie (3)**

- na elektróde reaguje iba toľko molekúl, koľko ich pridifunduje z vnútra roztoku k elektróde. Tým vzniká oblasť limitného difúzneho prúdu - oblasť koncentračnej polarizácie.
- ak sú v analyzovanom roztoku ďalšie elektrochemicky aktívne látky s rozdielnymi rozkladnými potenciálmi, potom oblasť limitného prúdu je zároveň aj oblasťou chemickej polarizácie ďalšej látky a na krivke I-E vznikajú nové vlny

#### • **polarografické prúdy**

- nabíjací (kapacitný) – pri vzniku elektrickej dvojvrstvy
- difúzny – riadiacim stupňom je rýchlosť difúzie látky k povrchu elektródy
- kinetický – chemická reakcia prebiehajúca v tesnej blízkosti elektródy
- adsorpčný – elektródová reakcia naadsorbovaného depolarizátora

#### • **Ilkova rovnica pre stredný difúzny prúd**

- $\bar{I} = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot (c - c_0)$ 
  - I – stredná hodnota difúzneho prúdu
  - n – počet elektrónov vymenených pri elektródovom deji
  - m – prietoková rýchlosť ortuti
  - D – difúzny koeficient depolarizovaného iónu
  - t – doba kvapky
  - c – koncentrácia depolarizátora vo vnútri roztoku
  - $c_0$  – koncentrácia depolarizátora na povrchu kvapky

#### • **stredný limitný difúzny prúd**

- $\bar{I}_d = \kappa \cdot c$        $\kappa = 0,627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$
- je priamo úmerný koncentrácii depolarizátora
- závislosť potenciálu difúzneho prúdu od katodickej redukcie
  - $E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \frac{c_0^{ox}}{c_0^{red}}$

