

1. ELEKTROANALIZNE METODE

Elektroanalizne metode temeljijo predvsem na reakcijah in procesih na elektrodah, ki so v preiskovani raztopini ter na opazovanju električnih lastnosti teh raztopin. Reakcije so v glavnem oksidacijsko redukcijske in potekajo tako, da med elektrodama teče tok (elektrogravimetrija, kulometrija, polarografija in voltometrija), ali pa so v ravnotežju in tok ne teče (potenciometrija).

a) $i = 0$ (potenciometrija, potenciometrične titracije)

b) $i \neq 0$ (elektrogravimetrija, voltamperometrija in polarografija, amperometrične titracije, kulometrija pri konstantnem potencialu, kulometrične titracije)

Električne lastnosti, ki jih opazujemo v raztopinah so posledica prevodnosti (konduktometrija) in sprememb dielektrične konstante (dielekometrija). Te lastnosti povezujemo s spremembami koncentracije opazovane zvrsti v raztopini.

Ločimo tri skupine elektroanaliznih metod. Glavna skupina vključuje metode, pri katerih opazujemo neko električno količino (potencial, tok, upornost/prevodnost) kot funkcijo koncentracije iskane komponente. Pri drugi skupini uporabimo merjenje te količine za ugotavljanje končne točke pri titrimetričnih metodah. Tretja skupina pa vključuje metode, pri katerih s pomočjo električnega toka pretvorimo posamezno komponento vzorca v obliko, ki jo nato določimo gravimetrično (elektrogravimetrija).

Oksidacijsko redukcijske reakcije

Prenos elektronov z ene kemijske zvrsti na drugo

Oks + ne \rightleftharpoons Red

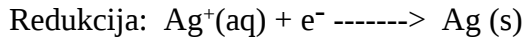
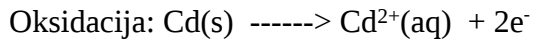
Neka kemijska zvrst se **oksidira**, če odda elektrone in **reducira**, če elektrone sprejme, oksidanti sprejemajo elektrone, reducenti pa elektrone oddajajo.

Primer:

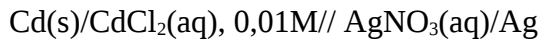
$\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^+$
oksidant reducent

Elektrokemijske člene sestavljata dva polčlena. Ločimo galvanske člene, pri katerih poteka spontana izmenjava elektronov in elektrolizne člene, pri katerih smer reakcije določimo z zunanjo napetostjo. Rezultat spontanih elektrokemijskih reakcij je lahko električni tok, če sta katodna in anodna reakcija ločeni.

Primer elektrokemijskega člena:



Shema elektrokemijskega člena:



/ fazna meja // elektrolitski ključ

Po dogovoru napišemo anodo, kjer poteka oksidacija na levi strani.

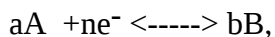
Elektrolitski ključ omogoča prenos električnega naboja med polčlenoma. Kot elektrolit v ključu (steklena cevka, na koncih zaprta s porozno frito ali napolnjena z gelom) navadno uporabljamo KCl ali KNO₃ zaradi približno enake gibljivosti K⁺ in Cl⁻, oziroma K⁺ in NO₃⁻ ionov.

Elektrodni potencial: napetost člena, ki ga sestavljata izbrana elektroda in standardna vodikova elektroda

Standardni elektrodni potencial (aktivnosti reaktantov so 1).

Nernstova enačba podaja vpliv koncentracije reaktantov na potencial:

Če reakcijo zapišemo kot redukcijo



velja naslednja zveza:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{B^b}{A^a}$$

T= 25°C :

$$E = E^{\circ} - \frac{0,059}{n} \log \frac{B^b}{A^a}$$

Napetost člena:

$$E = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$

Če je $E > 0$ govorimo o galvanskem členu.

1.1. POTENCIOMETRIJA, POTENCIOMETRIČNE TITRACIJE

Merjenje elektrodnih potencialov lahko uporabljamo v analizne namene tako, da direktno merimo potencial E , ki je funkcija koncentracije/aktivnosti določane zvrsti ali pa z merjenjem potenciala ugotavljamo ekvivalentno točko pri titracijah (Potential je funkcija volumna titrne raztopine). Direktna potenciometrične metode omogočajo hitro določevanje aktivnosti ionov v raztopinah, zato so primerne za ugotavljanje ravnotežij, za kontinuirna merjenja in za avtomatično vodenje procesov v obratih. Potenciometrične titracije lahko uporabljamo tudi pri obarvanih in motnih raztopinah, so manj subjektivne kot so indikatorski postopki, jih lahko avtomatiziramo.

Pri potenciometričnih metodah merimo napetost galvanskega člana, ki ga tvorita indikatorska in referenčna elektroda v raztopini. Potrebujemo tudi napravo za merjenje potencialov. Indikatorske elektrode so kovinske in membranske.

INDIKATORSKE ELEKTRODE

1. KOVINSKE INDIKATORSKE ELEKTRODE:

Primerne so elektrode iz kovin (npr. Ag, Cu, Hg, Pb, Cd), na katerih so pojavi oksidacije oziroma redukcijereverzibilni, medtem ko dajejo nekatere kovine (npr. Fe, Ni, Co, W, Cr) vrednosti, ki se ne ponavljajo.

Glede na vrsto elektrokemijske reakcije delimo kovinske elektrode na elektrode 1., 2. in 3. reda ter elektrode iz inertnih kovin.

Elektroda 1. reda je kovinska elektroda (Ag, Cu, Hg, Cd, Pb), ki je v stiku z elektrolitom, katerega sestavni del so ioni te kovine. Potential te elektrode je odvisen od aktivnosti kovinskih ionov

Primer:

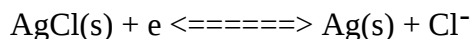
Ag/Ag⁺



$$E = E^0_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,059 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

Kovin ne uporabljamo samo kot indikatorske elektrode za svoje katione (elektrode 1. reda), temveč tudi za anione, ki tvorijo s kationom slabo topne oborine ali stabilne komplekse (elektrode 2. reda). Elektroda 2. reda je torej reverzibilna kovinska elektroda,

ki je v stiku z elektrolitom, nasičenim s težko topno soljo te kovine. Potencial elektrode je odvisen od aktivnosti aniona, ki tvori težko topno sol.



$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + 0,059(\log K_{\text{sp}} - \log[\text{Cl}^-]) = 0,222\text{V} - 0,059 \log[\text{Cl}^-]$$

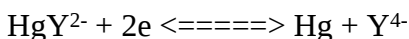
$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]}$$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - 0,059 \log \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{\text{sp}}}$$

Ag/AgCl/Cl⁻

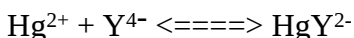
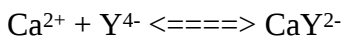
Srebrova elektroda v raztopini, ki je nasičena z AgCl, omogoča določevanje [Cl⁻].

Hg elektrodo lahko uporabimo za določevanje EDTA (Y⁴⁻) (elektroda 2.reda)



$$E = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

HgY²⁻ je zelo stabilen, zato je njegova koncentracija praktično konstantna, potencial zavisi le od [Y⁴⁻]. Elektrodo pa lahko uporabimo tudi za določevanje koncentracije kationov, ki tvorijo z EDTA manj stabilne komplekse kot Hg(l).



$$K_{\text{CaY}^{2-}} = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{Y}^{4-}]}$$

$$[\text{Y}^{4-}] = \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}]K_{\text{CaY}^{2-}}}$$

$$E_{\text{Hg}} = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

$$E = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^{\circ} - \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{HgY}^{2-}][\text{Ca}^{2+}]K_{\text{Ca}}}$$

Če je Ca²⁺ v presežku, sta [CaY²⁻] in [HgY²⁻] praktično konstantni, potencial zavisi le od [Ca²⁺] (**elektroda 3.reda**).

Elektrodo 3. reda torej uporabljamo za določevanje kovin, ki niso primerne kot elektrode I. reda. V tem primeru morajo ioni kovine, ki jo uporabljamo kot indikatorsko elektrodo in kationi, ki jih določujemo, tvoriti z istim anionom težko topne soli ali stabilnega kompleksa.

Če je raztopina nasičena s težko topnima solema obeh kovin, kaže kovinska elektroda potencial, ki je odvisen od aktivnosti druge kovine (npr. potencial Pb elektrode je v nasičeni raztopini PbC_2O_4 in CaC_2O_4 odvisen od aktivnosti Ca^{2+} ionov, ki jo določujemo).

$$E_{Hg} = K - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{[Ca^{2+}]}$$

INERTNE ELEKTRODE

Če sta oksidirana in reducirana oblika določane zvrsti topni, uporabljamo za oksidacijsko redukcijske reakcije kot indikatorsko elektrodo kovinsko žico iz inertne kovine (zlato, platina). Potencial, ki ga kaže elektroda, je odvisen od razmerja med koncentracijo reducirane in oksidirane oblike.

$$E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} - 0,059 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

2. Membranske elektrode

Drugo skupino indikatorskih elektrod predstavljajo membranske elektrode. Osnova delovanja teh elektrod je proces ionske izmenjave in difuzije, oziroma prenos ionov skozi membrano. Steklene elektrode uporabljamo za določevanje pH raztopin, elektrode s trdno in tekočinsko membrano (ionoselektivne elektrode) za potenciometrično določitev različnih kationov in anionov v koncentracijskem območju od 10^0 do 10^{-7} M, plinske elektrode pa za določanje nekaterih plinov (CO_2 , NO_2 , NH_3).

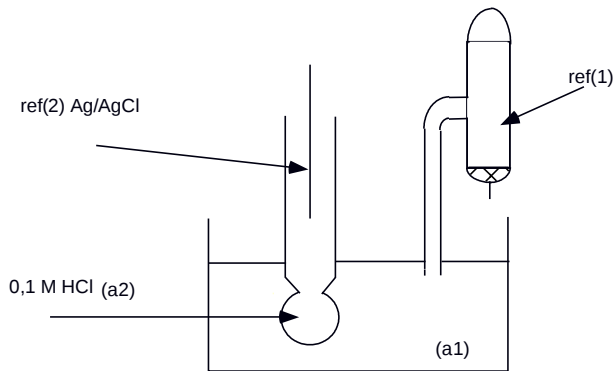
Vrste ionoselektivnih elektrod

Osnovni element ionoselektivne elektrode je membran. Potencial ionoselektivne elektrode je odvisen od aktivnosti (koncentracije) posameznega iona v raztopini na obeh straneh membrane. Glede na vrsto membrane jih razdelimo v štiri skupine:

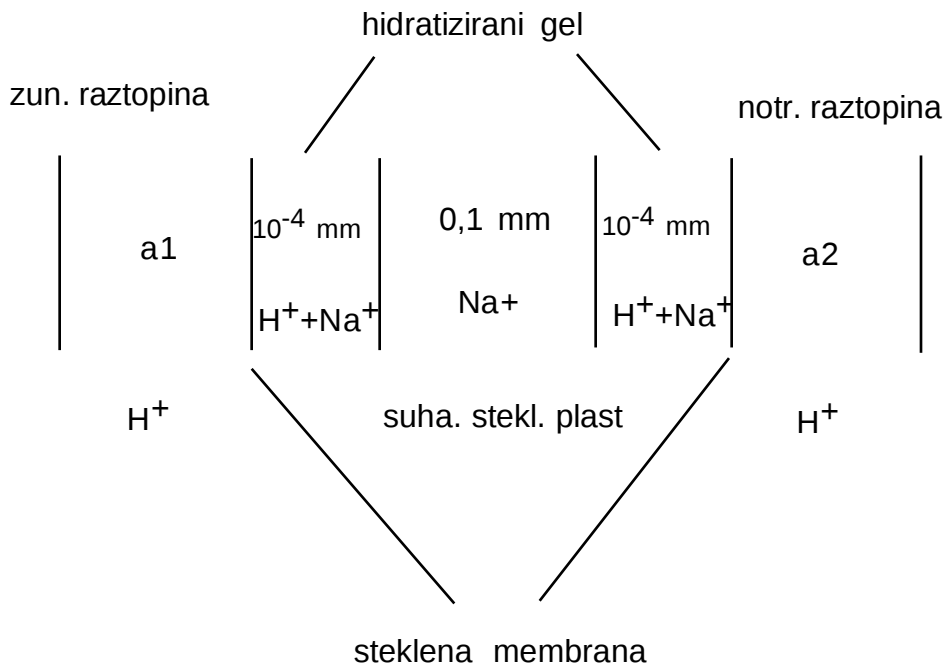
steklne elektrode,
elektrode s tekočinsko membrano,
trdne elektrode
plinske elektrode.

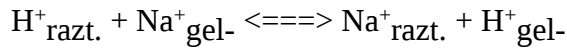
A) TEKOČINSKE MEMBRANSKE ELEKTRODE

STEKLENE ELEKTRODE ZA MERJENJE PH



Slika 1.1.1. Shema steklene elektrode





$$a_2 = \text{konst}$$

$$E = K + 0.059 \log a_1 = K - 0.059 \text{ pH}$$

$$E = K' + \frac{RT}{F} \ln \left[a_1 + k \left(\frac{\mu_B}{\mu_H} \right) \cdot b_1 \right]$$

μ_B, μ_H - gibljivosti B^+ in H^+ v gelu

K določimo tako, da merimo potencial v raztopini, za katero poznamo a_1 .

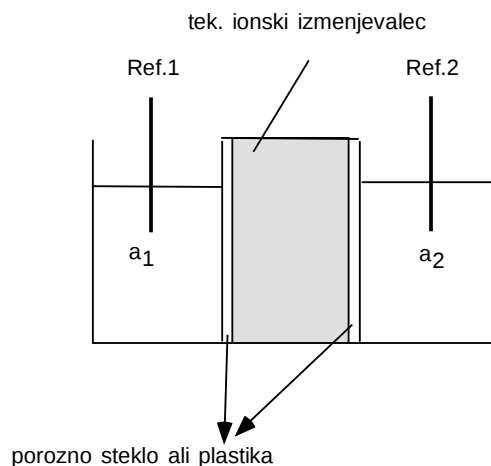
Za merjenje pH do 9 uporabljamo steklene membrane iz stekla z natrijem (22% Na_2O , 6% CaO , 72% SiO_2), membrane namenjene za merjenje nad pH 9 vsebujejo litij.

Asimetrični potencial; E, ko je $a_1 = a_2$

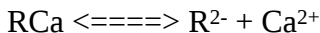
Steklene elektrode za druge katione: Steklene elektrode so kasneje priredili za merjenje aktivnosti (koncentracije) drugih kationov. Če namreč steklo vsebuje Al_2O_3 , je

$a_1 \ll k(\mu_B/\mu_H)b_1$, membrana postane občutljiva na druge katione. Tako poznamo steklene elektrode za Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , Li^+ in Ag^+ .

Tekočinske ionoselektivne elektrode:



Slika 1.1.2 Shema tekočinske ionoselektivne elektrode



$$E = K + \frac{0,059}{2} \log a_1$$

Ionski izmenjevalec je nehlapna organska substanca, ki se ne meša z vodo in ne vsebuje kislinske, bazične ali kelatne funkcionalne skupine.

S Ca elektrodo lahko merimo aktivnosti Ca do $10^{-5}M$ v pH območju med 5,5 in 11. Motijo Mg, Na in K. S to elektrodo lahko merimo raztopine, v katerih je razmerje med Ca in Mg ioni do 50:1 oziroma Ca: Na,K 1000:1. Na razpolago imamo komercialne elektrode za Ca^{2+} , Mg^{2+} , ClO_4^- , NO_3^- , BF_4^- , Cl^- , K^+ .

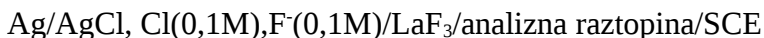
Trdne elektrode

Najpomembnejšo skupino ionoselektivnih elektrod predstavljajo trdne elektrode, ki jih delimo na homogene (membrana je iz monokristala, npr. fluoridna elektroda, kjer je membrana iz monokristala LaF_3) in heterogene (membrana je sestavljena iz nosilne neaktivne mase, npr. silikonska guma, v kateri je dispergirana ionsko selektivna membranska komponenta, npr. AgJ ali AgCl)

Princip delovanja ionoselektivnih elektrod

Vsaka ionoselektivna elektroda sestoji iz naslednjih delov: membrane, notranje referenčne elektrode in notranje referenčne raztopine, ki je med referenčno elektrodo in membrano. Odvisnost potenciala ionoselektivne elektrode od koncentracije ionov v analizi raztopini lahko prikažemo na primeru fluoridne elektrode. Membrana je iz monokristala LaF_3 , ki je zaradi večje prevodnosti dopiran z La ali drugimi elementi iz skupine redkih zemelj. Notranja referenčna raztopina je mešanica raztopin z določeno koncentracijo Na^+ , F^- in Cl^- ionov (npr. 0,1M NaF in 0,1M NaCl). Notranja referenčna elektroda je srebrova elektroda, katere potencial določa koncentracija kloridnega iona v referenčni raztopini. Ko elektrodo pomočimo v raztopino z določeno koncentracijo (aktivnostjo) fluoridnih ionov, je potencial elektrode odvisen od koncentracije fluoridnih ionov v analizi raztopini. Potential fluoridne elektrode merimo proti zunanji referenčni elektrodi (SCE). Elektroda ima 1000 krat večjo občutljivost za F^- kot za ostale anione.

Celico ponazorimo na naslednji način:



Napetost (EMS) člena definira Nernstova enačba

$$E = K + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{F^- \text{ razt.}}}{a_{F^- \text{ vzorec}}}$$

Ker je aktivnost F⁻ v notranji raztopini konstantna, lahko enačbo pišemo v obliki:

$$E = E' - \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{F^- \text{ vzorec}}$$

Enačba kaže, da je merjena napetost člana odvisna od aktivnosti F⁻ v analizirani raztopini. Če poznamo E' in izmerimo E, lahko torej določimo aktivnost – koncentracijo F⁻ v vzorcu. Ker vrednosti E' ne moremo točno izračunati, običajno uporabljamo za določevanje koncentracije (aktivnosti) umeritvene krivulje.

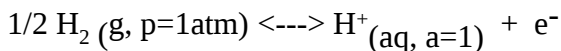
Potencial ionoselektivne elektrode pa pogosto ni odvisen samo od aktivnosti iona, ki ga določujemo, ampak vplivajo na njegovo vrednost tudi nekateri ostali ioni. Za vsako ionoselektivno elektrodo moramo zato poznati konstanto selektivnosti. Selektivnostna konstanta je merilo za spremembo elektrodnega potenciala ionoselektivne elektrode v prisotnosti interferenčnega iona v raztopini. Razen tega je potencial ionoselektivne elektrode odvisen še od ionske moči raztopine ter kemijskih reakcij v raztopini. Vse te vplive moramo pri praktičnem delu upoštevati.

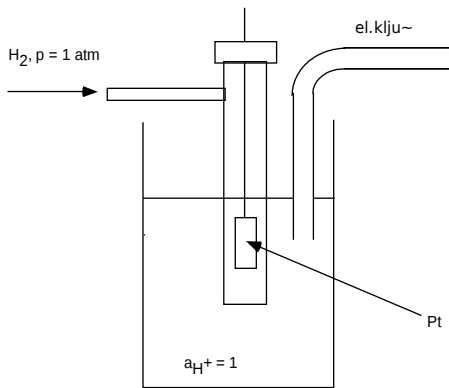
Komercialno so dostopne ionoselektivne elektrode za Cd²⁺, Cu²⁺, CN⁻, F⁻, Pb²⁺, Ag⁺, S²⁻, Na⁺, SCN⁻.

Elektrode, občutljive za pline: NH₃, NH₄⁺, SO₂, H₂SO₃, SO₃²⁻, NO₂, NO₂, S²⁻, HS⁻, H₂S, CN⁻, HCN, F⁻, HF itd.

REFERENČNE ELEKTRODE:

Standardna vodikova elektroda





Slika 1.1.3 Shema standardne vodikove elektrode

Standardno vodikovo elektrodo v praksi nadomeščajo elektrode, katerih priprava je enostavna, njihovi potenciali pa so ponovljivi ter se ne spreminjajo, če tečejo majhni tokovi.

Nasičena kalomelova elektroda (Saturated calomel electrode – SCE)

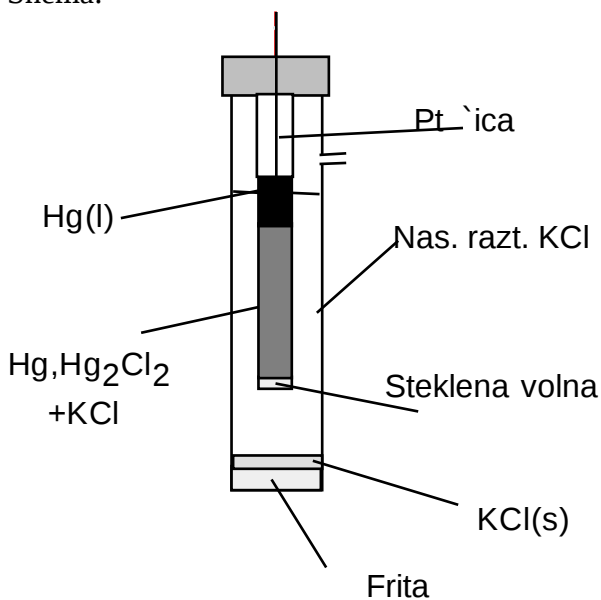
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{nas}), \text{KCl}(\text{nas})/\text{Hg}$

Reakcija:



$$E = f(a\text{Cl}^-)$$

Shema:



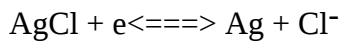
Slika 1.1.4 Shema nasičene kalomelove elektrode

Odvisnost potenciala kalomelove elektrode od koncentracije KCl in temperature

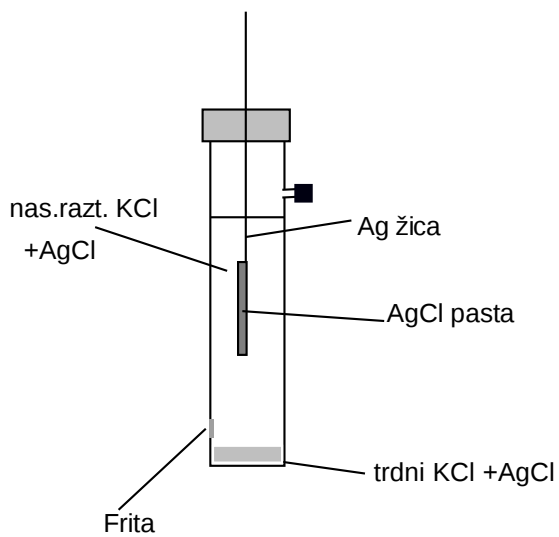
	konc. KCl	E vs SHE
nasičena	nas.	$0,242 - 7,6 \times 10^{-4} (t-25)$
1 molarna	1.0M	$0,280 - 2,4 \times 10^{-4} (t-25)$
0,1 molarna	0,1M	$0,334 - 7 \times 10^{-5} (t-25)$

Ag/AgCl elektroda:

AgCl (nas), KCl (xM)/Ag

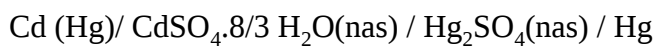


$E^0 = 0.222 \text{ V}$, $E = 0.197 \text{ V}$ (nas KCl, 25°C)

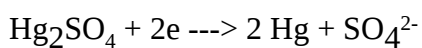


Slika 1.1.5: Shema Ag/AgCl elektrode

Standardni Westonov člen:



Reakcije:



$$E^\circ(25^\circ\text{C}) = 1,0183 \text{ V}$$

Direktna potenciometrija

$$E = E_{\text{ref}} - E_{\text{ind}} + E_j$$

E_j tekočinski potencial, ki nastaja zaradi različnih gibljivosti ionov ob stiku dveh tekočin

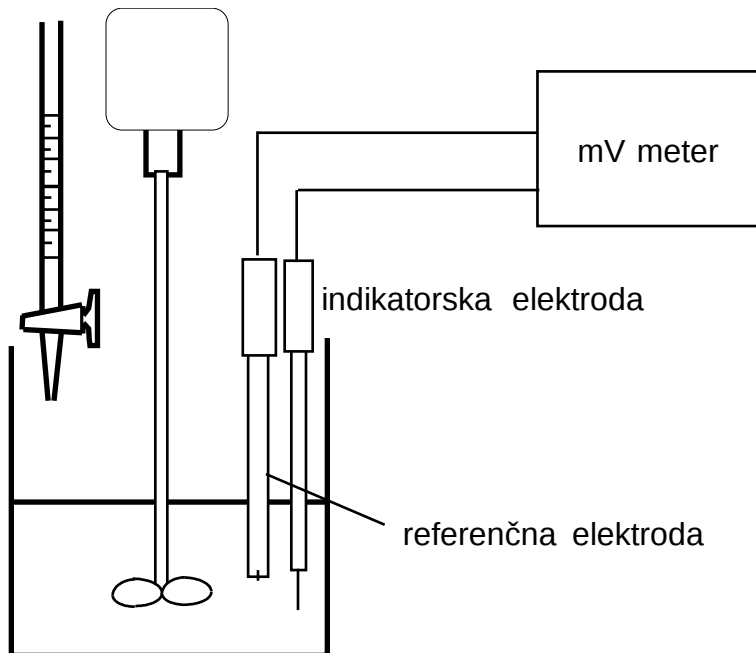
$$E_{\text{ind}} = K + \frac{0,059}{n} \log a_1$$

$$pM = -\log a_1 = \frac{(E - (E_{\text{ref}} + E_j - K))}{0,059} = \frac{E - K'}{0,059}$$

K' moramo določiti eksperimentalno s standardnimi raztopinami (pufri).

Potenciometrične titracije

Pri potenciometričnih titracijah merimo med dodajanjem reagenta spremembo potenciala indikatorske elektrode. V začetku titracije so dodatki lahko veliki, v bližini ekvivalentne točke manjši in enaki, titriramo preko ekvivalentne točke. Za potenciometrične titracije potrebujemo instrument za merjenje napetosti (elektronski voltmeter, pH meter), indikatorsko in referenčno elektrodo (Slika 1.1.6).



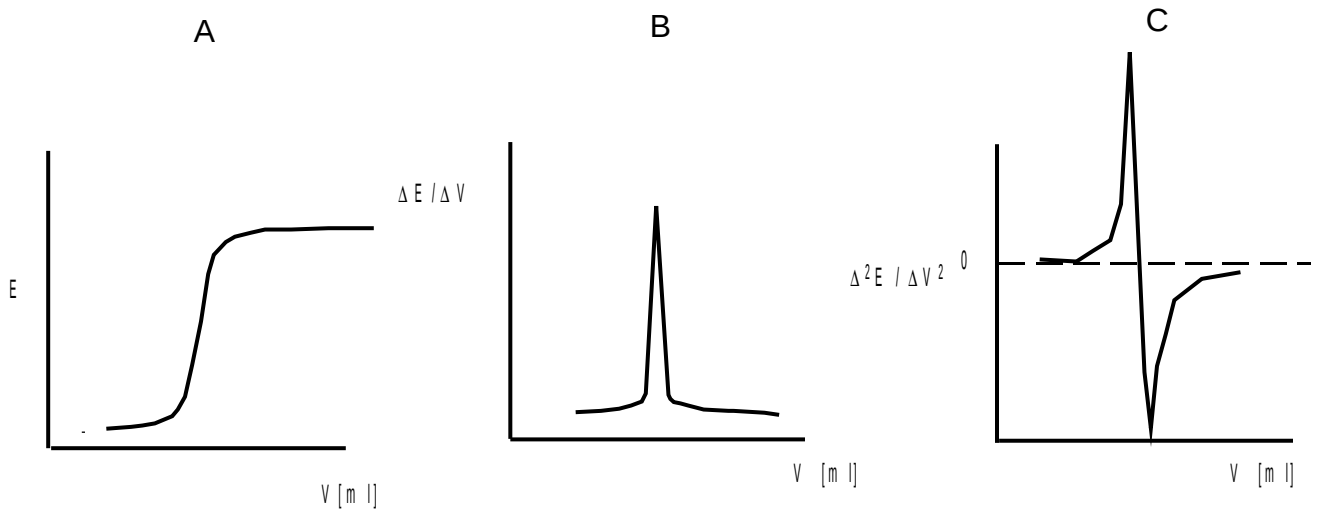
Slika 1.1.6 : Shema aparature za potenciometrično titracijo

Končno točko titracije določimo grafično, računsko (prvi odvod, drugi odvod) ali z eksperimentalnimi tehnikami (tehnika z elektrodami z zapisom ali vnaprej določenim potencialom za konec titracije- avtomatski titratorji). Pri računskem načinu je končna točka titracije pri maksimalni vrednosti $\Delta E/\Delta V$ ali kadar je $\Delta^2 E/\Delta V^2 = 0$. Porabljeni volumen V_x titrne raztopine bo zato:

$$V_x = V_1 + \Delta V \frac{\Delta^2 E_1}{\Delta^2 E_1 - \Delta^2 E_2}$$

kjer je V_1 volumen titrne raztopine, ki ustreza zadnjemu pozitivnemu $\Delta^2 E/\Delta V^2$, V konstantni dodatek reagenta in $\Delta^2 E_1$, $\Delta^2 E_2$ zadnji pozitivni in negativni $\Delta^2 E/\Delta V^2$. Slika kaže tipično titracijsko krivuljo.

Potenciometrično določanje končne točke uporabljamo predvsem pri oksidacijsko-redukcijskih, nevtralizacijskih in obarjalnih titracijah, deloma tudi v nevodnih raztopinah.



Slika 1.6. Titracijske krivulje

- A: Krivulja potenciometrične titracije
- B: Prvi odvod krivulje
- C: Drugi odvod krivulje

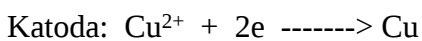
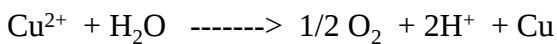
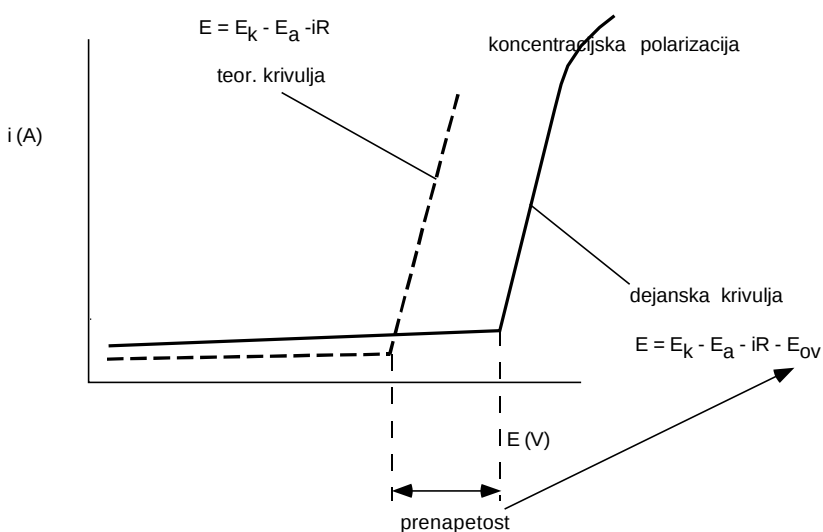
1.2. ELEKTROGRAVIMETRIJA

Elektrogravimetrija je elektroanalizna metoda, pri kateri izločimo element iz vodne raztopine na elektrodo, ki jo nato tehtamo in tako določimo njegovo množino.

Elektrogravimetrične postopke delimo v tri skupine. V prvi so postopki, pri katerih je jakost toka ali napetost celice konstantna, pri drugi skupini je konstanten potencial na delovni elektrodi, v tretjo skupino pa sodijo elektrogravimetrični postopki brez zunanje napetosti.

Če elektroliziramo raztopino Cu^{2+} ionov ($[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $1\text{M H}_2\text{SO}_4$, površina elektrode = 100 cm^2 , upornost celice = $0,5 \Omega$, jakost toka = 1A), ne bi smel teči tok pri napetostih člena, ki so manjše od $-0,92 \text{ V}$ pri višjih napetostih pa bi morala upornost celice določati jakost toka (slika 1.2.1).

Slika 1.2.1. Tokovno napetostna krivulja pri elektrolizi



$$E^0 = 0,34 \text{ V}$$



$$E^0 = 1,23 \text{ V}$$

V resnici pa teče majhen tok že v začetku in začne naraščati šele pri napetosti -2,3 V ($E = 0,92 - 0,5 - 0,85$), ki jo določata prenapetost kisika na platinasti elektrodi in padec napetosti zaradi upornosti celice. Najprimernejše gostote toka pri elektrogravimetriji so od 0,01 do 0,1 A cm⁻², zato je v našem primeru za elektrolizo Cu²⁺ ionov napetost -2,3 V najnižja še primerna napetost.

Elektrolizo pri konstantni napetosti izvedemo tako, da pritisnemo na elektrodi primerno napetost in jo med poskusom držimo konstantno. Koncentracija Cu²⁺ ionov med elektrolizo pada, naraste pa koncentracija H₃O⁺. Nastopi tudi koncentracijska polarizacija na katodi. Zaradi tega se premakne E_k k bolj negativnim vrednostim. Izločijo se lahko tudi drugi ioni, razvija pa se vodik. Tehnika je predvsem primerna za določevanje kovin, ki se lahko reducirajo (npr. Cu).

Tudi pri **elektrolizi s konstantnim tokom** se zaradi koncentracijske polarizacije zmanjšuje jakost toka. Na določeni vrednosti jo obdržimo z zviševanjem napetosti celice, razvijati se lahko začne H₂. H₂ vpliva na kvaliteto oborin, zato navadno dodajamo snovi, ki se lažje reducirajo, npr. NO₃⁻.

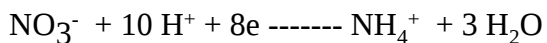
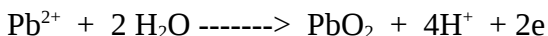


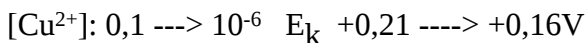
Tabela 1: Elementi, ki jih določamo z elektrogravimetrijo

Ion	OBORINA	pogoji
Cd ²⁺	Cd	alkalna cianidna raztopina
Co ²⁺	Co	amoniakalna, sulfatna raztopina
Cu ²⁺	Cu	HNO ₃ -H ₂ SO ₄ raztopina
Fe ³⁺	Fe	amoniakalna sulfatna raztopina
Pb ²⁺	PbO ₂	HNO ₃
Ni ²⁺	Ni	amoniakalna sulfatna raztopina
Ag ⁺	Ag	cianidna raztopina
Sn ²⁺	Sn	raztopina amonijevega oksalata, H ₂ SO ₄
Zn ²⁺	Zn	amoniakalna ali NaOH raztopina

Kovinski ioni se reducirajo na katodi, lahko pa se izločijo na anodi tudi kot oksidi (PbO₂, Co₂O₃)



Elektroliza pri konstantnem katodnem potencialu nima prej omenjenih pomanjkljivosti.



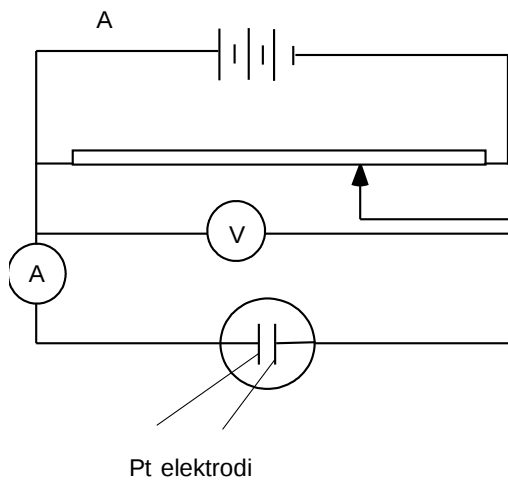
Če pade koncentracija Cu²⁺ od 0,1 M do 10⁻⁶ M, se spremeni potencial katode od 0,21 V do 0,16 V

Teoretično lahko ločimo Cu od vsakega elementa, ki se ne izloča v tem območju. Na splošno velja, da lahko izločimo kvantitativno (10⁻¹----> 10⁻⁶M) M³⁺, M²⁺, M⁺ v potencialnem območju, ki je približno 0,1 V, 0,2 v oziroma 0,3 V.

Navadno delamo tako, da med elektrolizo kontroliramo potencial katode. Elektrolizo končamo, ko pade jakost toka na 0. Z elektrolizo pri kontroliranem potencialu lahko določimo zaporedno več kovin v raztopini. Tako, na primer, lahko določimo Cu, Bi, Pb in Sn v raztopini. Prve tri elemente izločimo iz nevtralne tartratne raztopine (Cu, E_k = -0,2V; Bi, E_k = -0,4V; Pb, E_k = -0,6V vs SCE), nakar raztopino nakisamo in izločimo Sn pri E_k = -0,65 V vs. SCE,

Na sliki 1.2.2. in 1.2.3. sta prikazani načelni shemi aparatov za elektrolizo pri kontroliranem toku oziroma napetosti celice (a) in kontroliranem katodnem potencialu (b).

Slika 1.2.2. Shema aparature za elektrolizo pri kontroliranem toku oziroma napetosti



Slika 1.2.3. Shema aparature pri kontroliranem potencialu delovne elektrode

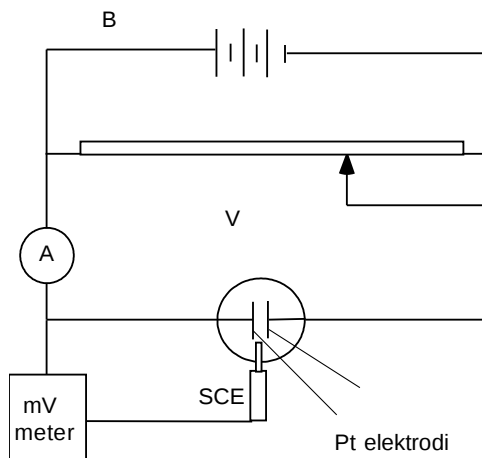
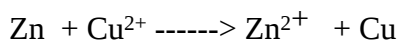


Tabela 2: Elektroliza s kontroliranim katodnim potencialom

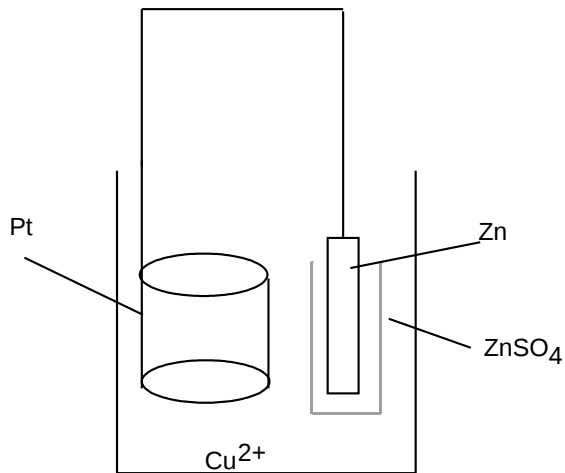
element	možni navzoči elementi
Ag	Cu, težke kovine

Cu	Bi, Sb, Sn, Pb, Ni, Cd, Zn
Bi	Cu, Pb, Zn, Sb, Cd, Sn
Sb	Pb, Sn
Sn	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	Zn
Ni	Zn, Al, Fe

Spontana elektrogravimetrična analiza



Slika 1.2.4. Shema aparature za spontano elektrolizo



S primerno izbiro elektrod in elektroltov lahko izvedemo elektrogravimetrično določitev brez zunanje napetosti

Tabela 3: Spontana elektroliza

Določani element	Anoda	Ne motijo
Ag	Cu, CuSO ₄	Cu, Fe, Ni, Zn
Cu	Zn, ZnCl ₂	Ni, Zn
Bi	Mg, MgCl ₂	
Pb	Zn, ZnCl ₂	Zn
Ni	Mg, MgSO ₄	
Co	Mg, NH ₄ , HCl	
Cd	Zn, ZnCl ₂	Zn
Zn	Mg, NH ₄ Cl, HCl	

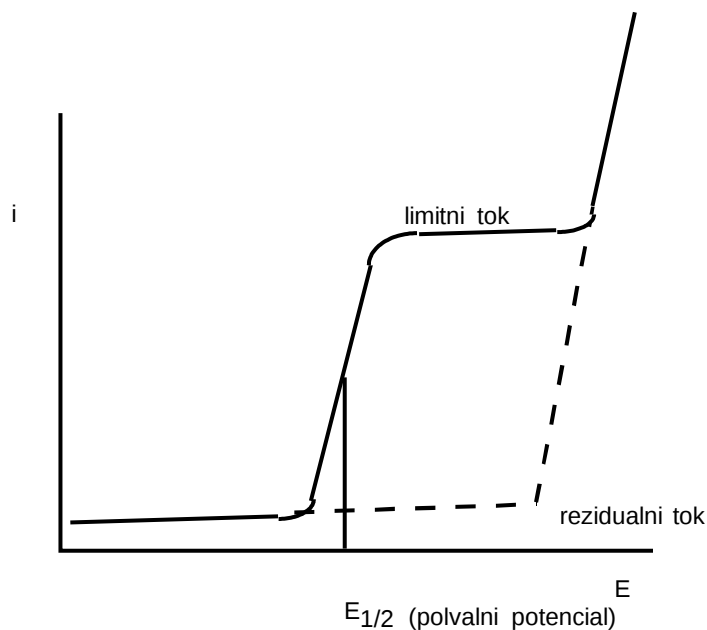
1.3. POLAROGRAFIJA

Polarografija je pomembna elektroanalizna metoda za določevanje anorganskih in organskih spojin. Z njo lahko določujemo nekatere snovi v zelo širokem koncentracijskem območju, s klasično tehniko od 10^{-2} M do 10^{-6} M, z novejšimi tehnikami diferencialne pulzne polarografije in voltometrije pa do 10^{-10} M. Pri klasični (d.c.) polarografiji dosežemo največjo natančnost, če je koncentracija določene snovi v raztopini od 10^{-2} M do 10^{-4} M (r.s.d. = 1-3%), v koncentracijskem območju od 10^{-3} do 10^{-6} M pa je natančnost manjša (r.s.d. = 5%).

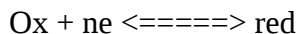
Klasična polarografija

Zaradi elektrodne in koncentracijske polarizacije daje ion (zvrst) pri polarografiranju i - E krivuljo značilne oblike (polarogram) slika 1.3.1. Lega polarografskega vala ($E_{1/2}$) zavisi predvsem od iona oziroma zvrsti, višina (jakost mejnega toka) pa od koncentracije zvrsti.

Slika 1.3.1: Oblika polarograma



Tok je posledica oksidacijsko redukcijske reakcije na Hg elektrodi:



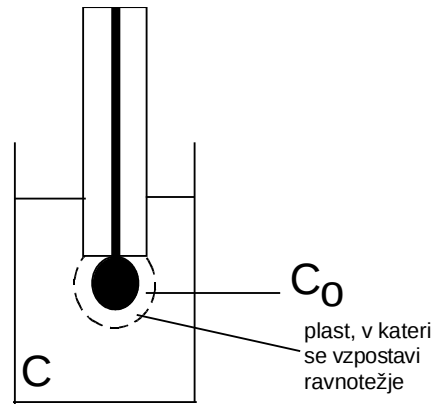
Ox - substanca, ki jo reduciramo na Hg mikroelektrodi

Red - reakcijski produkt (kovinski amalgam, oborina na elektrodi, topni ion ali molekula)

Pogoji za elektrodno reakcijo :

Elektrodni proces mora biti hiter in reverzibilen, koncentracija kovinskih ionov v tanki plasti določa potencial elektrode (slika 1.3.2.)

Slika 1.3.2



Poprečni difuzijski tok je po Ilkoviču za živosrebrno kapalno elektrodo:

$$I_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

kjer so:

- I_d poprečni difuzijski tok (μA)
- n število izmenjanih elektronov
- D difuzijski koeficient (cm^2s^{-1})
- m masni pretok Hg skozi kapilaro (mgs^{-1})
- t kapalni čas (s)
- c koncentracija določane zvrsti ($mmoll^{-1}$)

S polarografijo določamo torej koncentracijo zvrsti (depolarizatorja) tako, da merimo limitni (difuzijski, adsorpcijski, katalitični, kinetični) tok. Razen njega pa lahko še nastopijo migracijski in konvekcijki tok, zato jih moramo odstraniti oziroma zmanjšati.

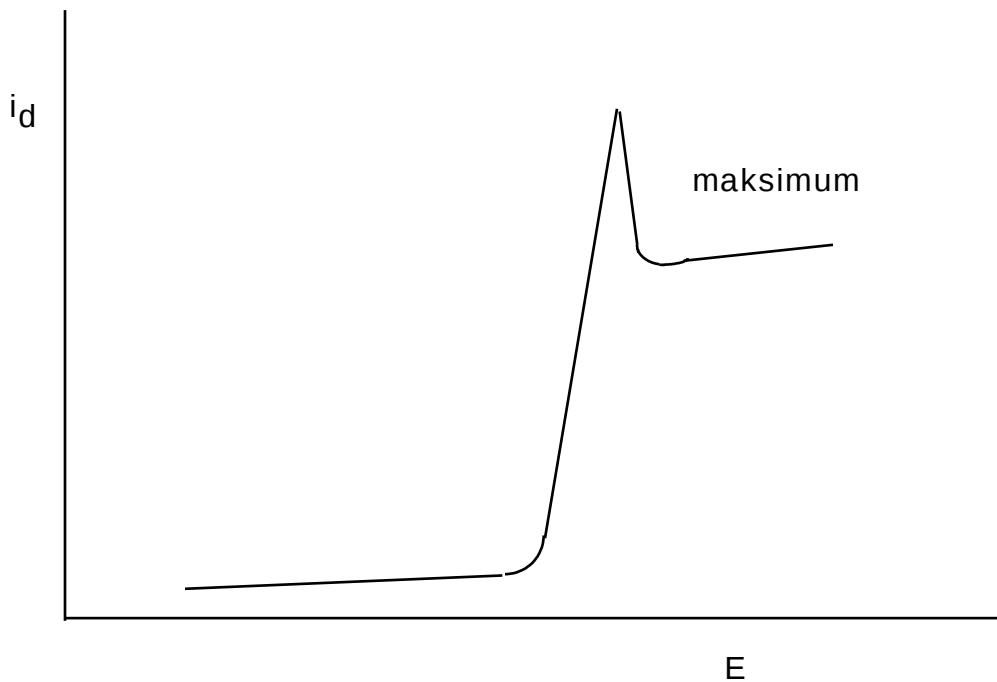
Migracijski tok zmanjšamo z nosilnim elektrolitom, katerega koncentracija mora biti najmanj dvajsetkrat višja, kot je koncentracija zvrsti, ki jo določamo. če se trztopina med merjenjem ne meša, lahko zanemarimo vpliv konvekcijskega toka.

Pri praktičnem delu sta važni še temperatura in višina živosrebrnega stolpa nad kapilaro, ki vplivata na velikost difuzijskega toka, zato morata biti med delom konstantni. Višina Hg stolpa naj bo taka, da bo kapalni čas 2-5 sekund.

Polarografski val lahko deformirajo tudi polarografski maksimumi in vali zaradi redukcije kisika v raztopini, pri nizjih koncentracijah pa kapacitivni tok (slika 1.3.3.).

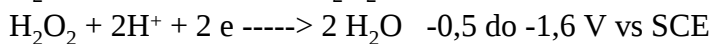
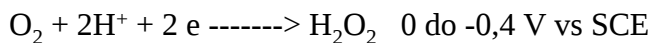
Polarografske maksimume odstranjujemo z dodatkom površinsko aktivnih snovi (želatina, Triton X-100). Te snovi vplivajo tudi na mejni difuzijski tok, zato mora biti njihova koncentracija vedno enaka.

Slika 1.3.3: Maksimum 1. reda



Vodne raztopine vsebujejo kisik (cca $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l). Kisik daje dva polarografska vala, zato ga moramo odstraniti. Navadno uvajamo čiste pline (N_2 , H_2 , Ar) ali pa ga reduciramo (npr. v alkalnem z $Na_2S_2O_3$).

Redukcija kisika na Hg elektrodi (dva vala):



Pri klasični polarografiji lahko kapacitivni tok le kompenziramo, zaoto z njo ne moremo določevati depolarizatorjev, ki so v koncentracijah pod 10^{-5} mol/l.

Aparatura

Načelno shemo aparature za polarografijo (polarografa) kaže slika 1.3.4. Polarograf mora omogočati kontinuirni dviganje napetosti na elektrodah s pomočjo potenciometra in merjenje difuzijskih tokov (μA , mA). Kapalna živosrebrna elektroda sestoji iz steklene kapilare in nivojske cevi, da je nivo Hg stalen.

Pojem polarografije je vezan z uporabo živosrebrne kapalne elektrode kot delovne elektrode ($t_{\text{kap.}} = 3\text{-}6 \text{ sek}$)

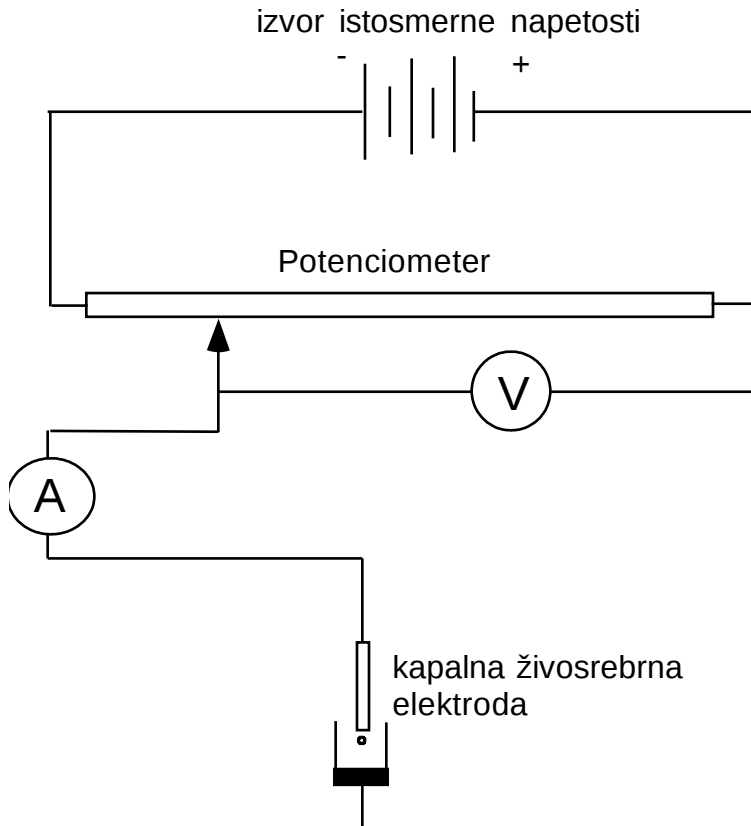
Zakaj je Hg primeren elektrodni material?

- Velika prenapetost H_2 ,
- površina se obnavlja,
- dobro se ponavljajo poprečne jakosti tokov,
- delovno območje od $+0,4$ do $-2,8 \text{ V vs. SCE}$;

Ostale delovne elektrode, ki jih uporabljamo v voltometriji so Pt rotirajoča elektroda, ogljikove elektrode (grafitna pasta, steklasti grafit).

Referenčne elektrode: SCE, živo srebro na dnu polarografske celice, Ag/AgCl

Slika 1.3.4. Načelna shema polarografa (J. Heyrovsky 1922):

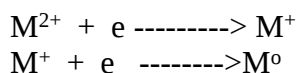


Sestava raztopine, ki jo polarografiramo:

- a) depolarizator: 10^{-2} - 10^{-5}
- b) nosilni elektrolit 10^{-1} - 10^{-3} M; nosilni elektrolit praktično odstrani vpliv migracijskega toka na višino polarografskega vala, včasih tudi loči vale.
- c) supresor maksimumov (slika 1.3.6): 0,01% želatina, Triton X-100
- d) pufer (pri organskih substancah)
- e) odstranjevanje kisika (N_2 , Ar, Na_2SO_3);

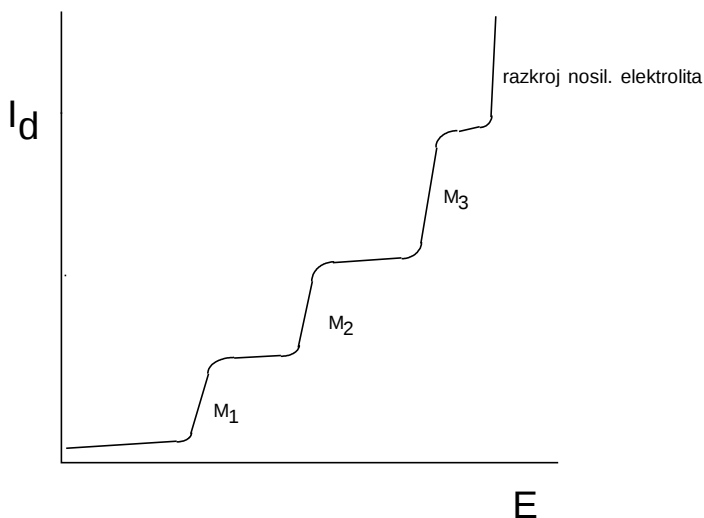
Polarografija anorganskih spojin

- a) kovinski ioni:
Redukcija lahko poteče do nižje oksidacijske stopnje ali do elementarne kovine, pri čemer s Hg nastane amalgam:



Oblika porograma pri polarografiranju raztopino, ki vsebuje več kovinskih ionov je prikazana na sliki 1.3.5.

Slika 1.3.5: Polarogram raztopine, ki vsebuje več kovinskih ionov



2. Karboksilne kisline (ne enostavne alifatske in aromatske monokarboksilne kisline)
3. Peroksidi i eposkidi
4. Nitro, nitozo, N-oksidne in azo-skupine
5. Organske halogenidne skupine (zamenjava halogena z vodikom)
6. C=C skupina, če je konjugirana z drugo dvojno vezjo, aromatskim obročem ali nenasičeno skupino
7. Hidrokinoni in merkaptani (anodni val)

Določevanje koncentracij depolarizatorjev

Ilkovičeva enačba kaže, da je mejni difuzijski tok premo sorazmeren koncentraciji depolarizatorja. Z merjenjem difuzijskega toka in poznavanjem ostalih količin (D , n , m , t) lahko izračunamo koncentracijo depolarizatorja. Pri kvantitativni analizi je sestava raztopine odvisna od analiznega vzorca in zato se spreminjajo tudi te količine, kar onemogoča direkten izračun koncentracije depolarizatorja po Ilkovičevi enačbi. Pri praktičnem delu določujemo koncentracijo na več primerjalnih načinov. Navedli bomo dva, ki ju navadno uporabljamo.

Način z umeritveno krivuljo: Ta način je primeren za serijske analize in za zelo različne koncentracije depolarizatorja v analiznem vzorcu. Raztopine za umeritveno krivuljo, katerim dodajamo točne množine standardne raztopine depolarizatorja, pripravimo na enak način in po enakem postopku kot pri vzorcu. Ostali pogoji (temperatura, kapilara, osnovni elektrolit, višina Hg stolpa) morajo biti pri polarografiranju analiznega vzorca.

Način standardnega dodatka z dvema raztopinama: Ta način je predvsem uporaben pri analizi vzorcev, pri katerih ne motemo predvideti vpliva posameznih sestavin (npr. adsorpcija, koprecipitacije itd.). Pri tej metodi postopamo takole: zatehtamo dvakrat analizni vzorec in jih po raztapljanju prelijemo v dve merilni buči. V obe dodamo vse predpisane kemikalije in nato dodamo eni raztopini še znan volumen znane koncentracije standardne raztopine depolarizatorja. Obe raztopini polarografiramo pri enakih pogojih.

Neznano koncentracijo izračunamo po enačbi:

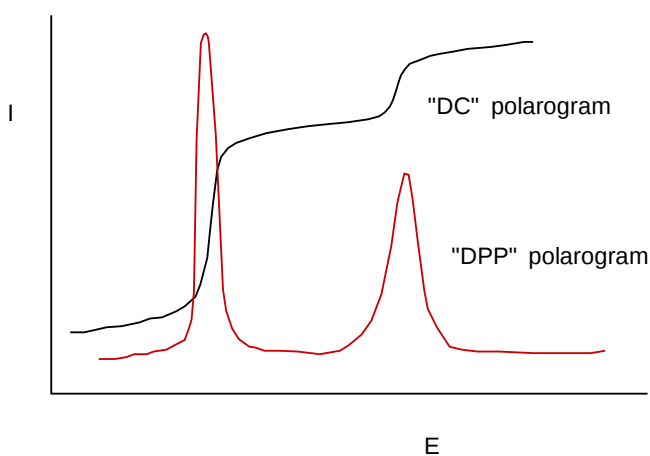
$$c_x = \frac{c_s \cdot V_s \cdot h_x}{V(h - h_x)}$$

c_x	iskana koncentracija
c_s	koncentracija standardne raztopine depolarizatorja
V_s	volumen dodane standardne raztopine
V	volumen merilne buče
h_x	višine mejnega difuzijskega toka pri polarografiranju raztopine brez dodatka standardne raztopine
h	višina mejnega difuzijskega toka pri polarografiranju raztopine z dodatkom standardne raztopine

PULZNA POLAROGRAFIJA

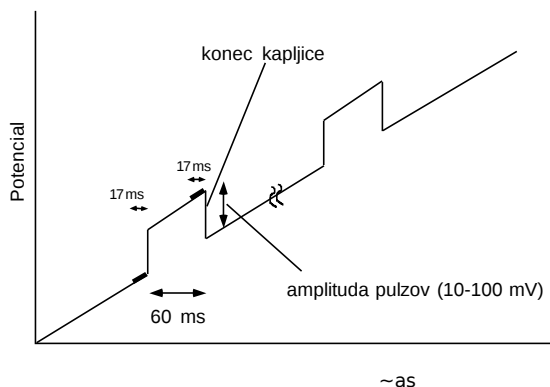
Zaradi večje občutljivosti je diferencialna pulzna polarografija danes povsem nadomestila klasično tehniko. Razumevanje te tehnike pa terja poznavanje teoretskih osnov klasične – d.c. polarografije (elektrodni procesi, izbira osnovnega elektrolita in ostalih pogojev). Omenili smo že, d.c. polarografiji narašča potencial delovne elektrode linearno s časom. Tok merimo neprekinjeno, zato ima polarogram obliko, ki je prikazana na sliki 1.3.7.

Slika 1.3.7: Primerjava konvencionalnega "d.c." polarograma s polarogramom, ki ga dobimo pri diferencialni pulzni polarografiji



Pri diferencialni pulzni polarografiji ob koncu vsake kapljice (zadnjih 60 ms) superponiramo kratke napetostne pulze z amplitudo med 5 in 100 mV na linearno spreminjajoči se potencial, kot je prikazano na sliki 1.3.8.

Slika 1.3.8

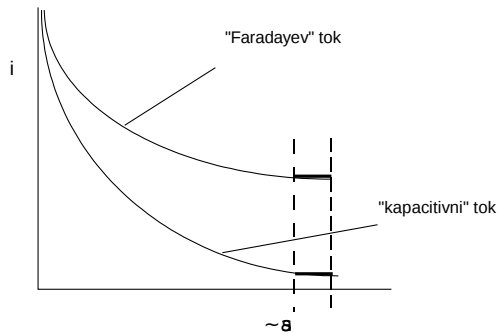


Kapljico nato prekinemo z mehanskim sunkom. Tok merimo pred pulzom in ob koncu (zadnjih 17 ms) ter zabeležimo razliko tokov posameznih meritev, ki jo opazujemo v odvisnosti od potenciala delovne elektrode. Rezultat meritev je polarogram, ki ima obliko vrha, kar je posledica načina merjenja tokov (odvajanje) (slika 1.3.7.).

Velikost maksimalnih tokov je odvisna od amplitude superponiranih pulzov. V primerjavo s klasično tehniko je diferencialna pulzna polarografija mnogo bolj občutljiva. Večja občutljivost je posledica povečanega Faradayevega toka (tok zaradi elektrodne reakcije) in

zmanjšanja kapacitivnih tokov, ki predstavljajo omejitev v klasični tehniki. Razmerje Faradayevega in kapacitivnega toka med meritvijo je prikazano na sliki 1.3.9.

Slika 1.3.9.



Večji tokovi so prav tako posledica načina merjenja, saj merimo tokove ob koncu posamezne kaplice, ko je površina elektrode največja.

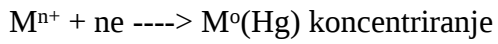
VOLTAMETRIJA

Kot delovno elektrodo uporabimo stacionarno mikro elektrodo (stacionarna živosrebrna elektroda, elektroda iz grafitne paste ali steklastega grafita)

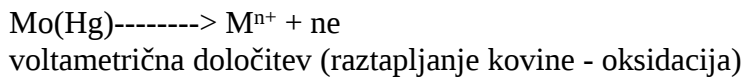
Stripping voltometrija

Občutljivost polarografskih metod lahko v znatni meri izboljšamo, če pred merjenjem izvedemo ustrezno predkoncentriranje komponente, ki jo želimo določevati. Tako pri stripping voltametriji zvrsti, ki jih določujemo, v prvi stopnji z elektrolizo izločimo na delovno elektrodo. Tako lahko npr. kovinski kation reduciramo do kovine, ki se

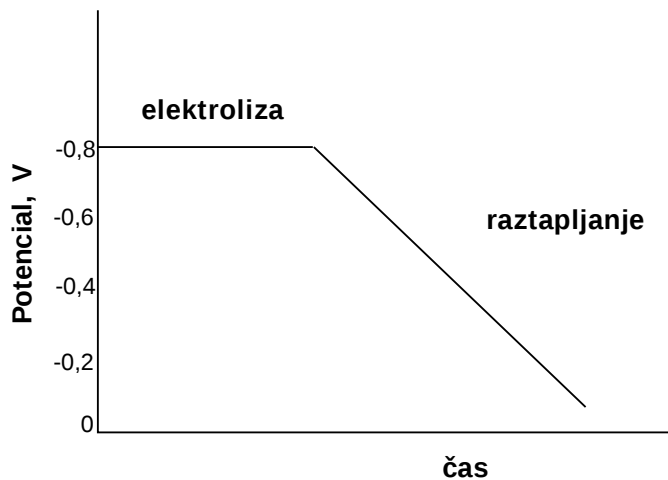
akumulira na delovni elektrodi. Če uporabimo kot delovno elektrodo stacionarno Hg elektrodo in je kovina, ki se je na elektrodi izločila topna v živem srebru, bo nastal kovinski amalgam.



Po elektrolizi s spreminjanjem potenciala izločeno kovino raztopino ter merimo anodni tok, ki je posledica oksidacije kovine (slika 1.3.10).

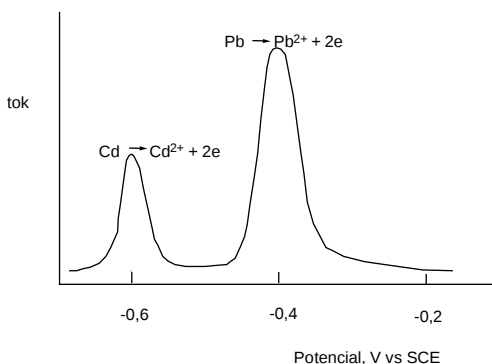


Slika 1.3.10.



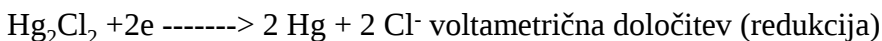
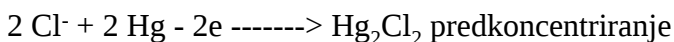
Oblika voltamograma je prikazana na sliki 1.3.11.

Slika 1.3.11.



Halide in nekatere druge anione lahko določamo, če uporabimo elektrodo, ki reagira z anionom. Tako npr. Hg pri oksidaciji tvori v prisotnosti halidni anionov težkotojno sol, ki se v stopnji predkoncentriranja akumulira na elektrodni površini. Po predkoncentriranju nastalo zvrst reduciramo ter opazujemo nastale katodne tokove (katodna stripping voltametrija).

Reakcije:



Ker je koncentracija izločene kovine na elektrodni površini (v amalgamu) večja, kot je njegova koncentracija v analizni raztopini, bodo tokovi, ki so posledica oksidacije elementa bistveno večji od ustreznih redukcijskih tokov.

Z elektrolizo iz raztopine izločimo le del elementa, ki ga določamo, zato je pomembno, da so elektrolizni pogoji konstantni (velikost elektrode, hitrost mešanja, potencial elektrode, čas elektrolize). Tehnika je relativna, zato vrednotimo rezultate kot pri polarografiji t.j. s pomočjo umeritvene krivulja in/ali tehniko standardnega dodatka..

Anodna stripping voltametrija omogoča tudi hkratno določitev več kovinskih ionov, terja pa popolno mineralizacijo vzorca. S to tehniko največ določujemo sledove bakra, bizmuta, svinca, talija, kadmija in cinka v vodah, bioloških vzorcih in čistih materialih.

Delovne elektrode:

Najpogosteje uporabljamo stacionarno živosrebrno elektrodo, večjo občutljivost meritev pa dosežemo z uporabo trdne elektrode iz steklastega grafita, na katero je nanešena tanka plast živega srebra. Za delo v anodnem področju so primerne elektrode iz grafitne paste in steklastega grafita.

AMPEROMETRIČNE TITRACIJE

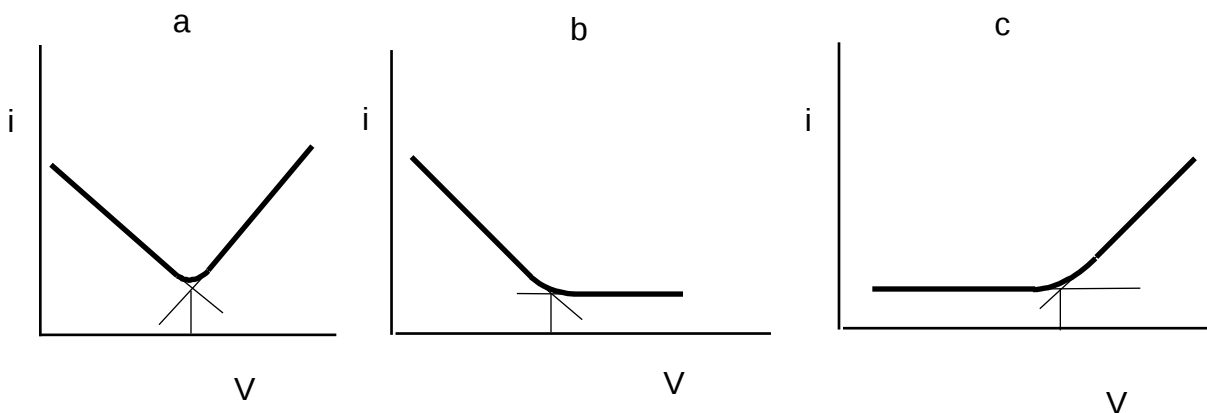
Amperometrične titracije so titracije, pri katerih merimo med dodajanjem reagenta jakost toka med dvema elektrodama. Na elektrodi pritismo konstantno napetost. Glede na to

ali se lahko polarizirata ena ali obe elektrodi govorimo o amperometrični titraciji z eno polarizirano elektrodo ali amperometrični titraciji z dvema polariziranimi elektrodama.

Amperometrična titracija z eno polarizirano elektrodo

Pri amperometrični titraciji merimo jakost limitnega toka pri vsakem dodatku reagenta. Za metodo veljajo zakonitosti polarografije, oziroma voltametrije ter titrimetrije, saj ugotavljamo končno točko titracije z merjenjem polarografskih (voltametričnih) limitnih tokov.

Amperometrične titracijske krivulje imajo značilne prelome pri končni točki titracije, ki jo lahko določimo grafično (slika 1.3.12). Njihova oblika zavisi od elektrokemijskih lastnosti zvrsti, ki jo določamo, reagenta ter od pritisnjene napetosti.



Slika 1.3.12: Titracijske krivulje pri amperometrični titraciji

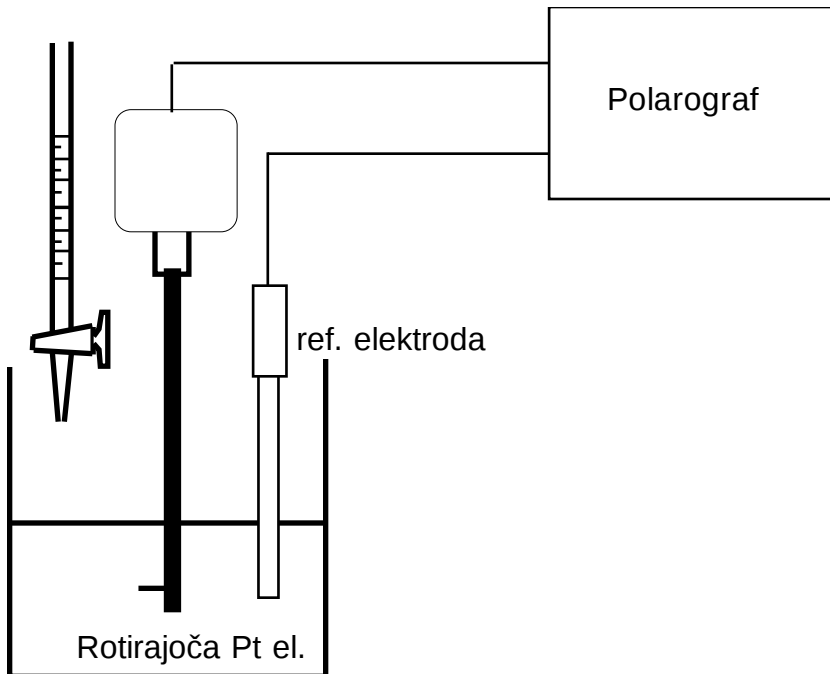
a) Titracija Pb^{2+} s $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($E = -1,0 \text{ V vs. SCE}$)

b) Titracija Pb^{2+} z SO_4^{2-} ($E = -0,6 \text{ V vs. SCE}$)

c) Titracija SO_4^{2-} s Pb^{2+} ($E = -0,6 \text{ V vs. SCE}$)

Za amperometrično titracijo potrebujemo izvor konstantne napetosti, občutljivi amperometer ter indikatorsko in referenčno elektrodo. Indikatorska (polarizirana) elektroda je lahko živosrebrna kapalna ali rotirajoča platinska elektroda, referenčna pa je navadno nasičena kalomelova elektroda. Amperometrično titracijo lahko izvedemo tudi s polarografom (slika 1.3.13).

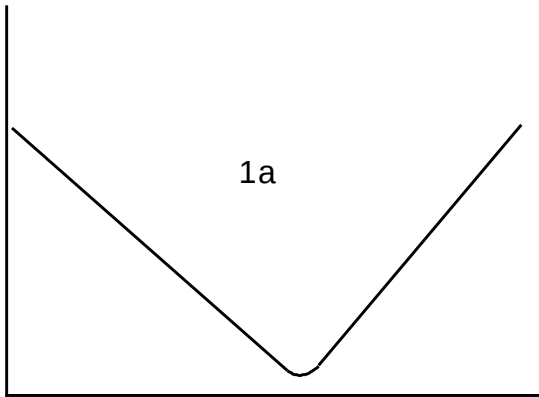
Slika 1.3.13: Shema aparature za amperometrično titracijo z eno polarizirano elektrodo (rotirajoča Pt elektroda)



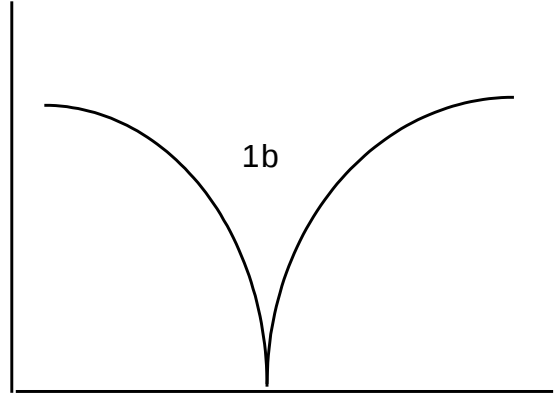
Amperometrična titracija z dvema polariziranimi elektrodama (dead-stop titracija, biamperometrična titracija)

Amperometrična titracija z dvema polariziranimi elektrodama temelji na ugotavljanju končne točke titracije s pomočjo merjenja toka, ki teče med dvema elektrodama, na kateri smo pritisnili ustrezno, navadno majhno napetost (15-200 mV). Tok, ki teče, ko je v raztopini oksidacijsko-redukcijski sistem, ki reagira na elektrodah reverzibilno in dovolj hitro. Jakost toka določa elektrodna komponenta, ki je v raztopini v nižji koncentraciji. Tok med elektrodama ne teče, ko ene od obeh elektroaktivnih komponent ni v raztopini. To je lahko v začetku titracije, vedno pa je v ekvivalentni točki, kar dosežemo z dodatkom titrirnega reagenta. Tipične titrationske krivulje, ki jih dobimo pri titraciji, so prikazane na sliki 1.3.14.

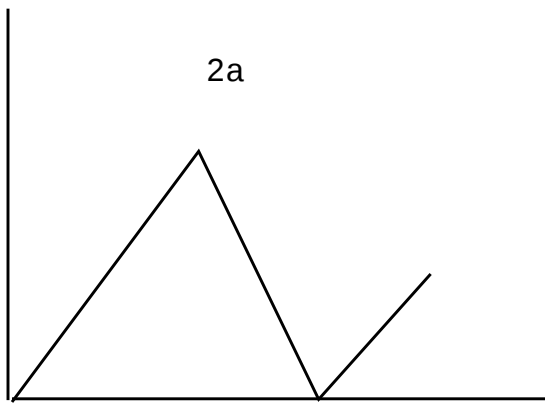
Za biamperometrično titracijo rabimo dve enaki mikroplatinski elektrodi, izvor napetosti in instrument za merjenje jakosti toka.



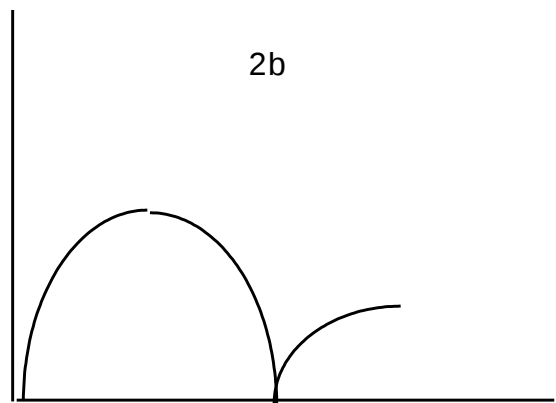
V K_2CrO_7 (ml)



V K_2CrO_7 (ml)



V K_2CrO_7 (ml)



V K_2CrO_7 (ml)

Slika 1.3.14: Titracijske krivulje pri amperometrični titraciji z dvema polariziranimi elektrodama; titracija Fe^{2+} s $K_2Cr_2O_7$

a) E dovolj velik b) E majhen

1. v začetku $[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$, 2. v začetku $[Fe^{3+}] = 0$

