

PRAKTIKUM IZ ANALIZNE KEMIJE

Inštrumentalne metode

Inštrumentalne metode analize

- merimo fizikalno lastnost analita, ki je odvisna od njegove množine/koncentracije
- povečini relativne, ne direktne ("absolutne"): primerjamo odziv inštrumenta (signal, S) z odzivom vzorca z znano koncentracijo analita
- vedno prisoten tudi šum (*noise*, N):
 - kemijski
 - inštrumentalni
- linearno območje metode
- Meja zaznave LOD : $S/N=3$
- Meja določitve LOQ : $S/N=10$

Metoda umeritvene premice:

- pripravimo vsaj pet standardnih raztopin (SR) s točno znano koncentracijo analita, po možnosti v enakih razmakih
- SR uvedemo v inštrument in izmerimo signal
- običajno merimo signal tudi za slepi vzorec (ozadje, ki ga odštejemo)
- izračunamo (narišemo) linearno zvezo med signalom (y) in koncentracijo analita (x) po metodi najmanjših kvadratov: $y = a + b \cdot x$

Metoda standardnih dodatkov (SD):

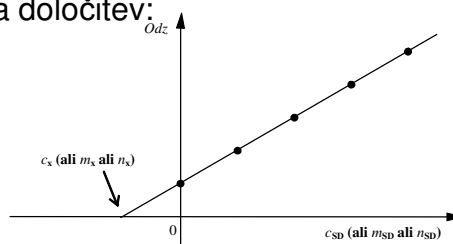
- **en SD:** razmerje med signalom za vzorec in signalom za vz.+SD je enako razmerju koncentracij (m , n) analita v vzorcu in vz.+SD

$$\frac{Odz_x}{Odz_{SD}} = \frac{c_x}{c_{SD}} = \frac{m_x}{m_{SD}} = \frac{n_x}{n_{SD}}$$

- **več SD:** grafična/računska določitev:

$$Odz = a + b \cdot c_{SD}$$

$$c_x = a/b$$



Elektrokemijska analiza

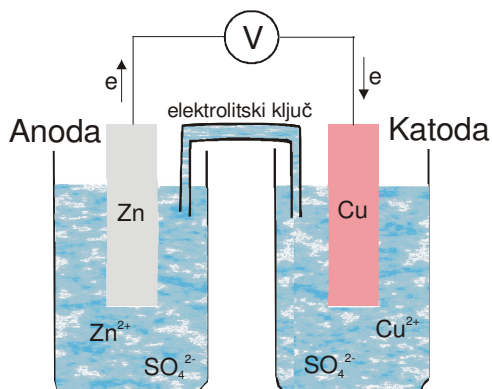
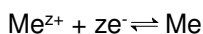
- oksidacijsko-redukcijski procesi v raztopini in na elektrodah

➤ elektrokemijski

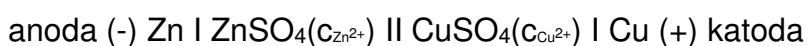
člen: galvanski ali elektrolizni

➤ reakcija:

vedno pišemo kot redukcijo



Zapis elektrokemijskega člena:



Napetost člena:

$$E = E_K - E_A \text{ ali } E = E_{\text{desna}} - E_{\text{leva}}$$

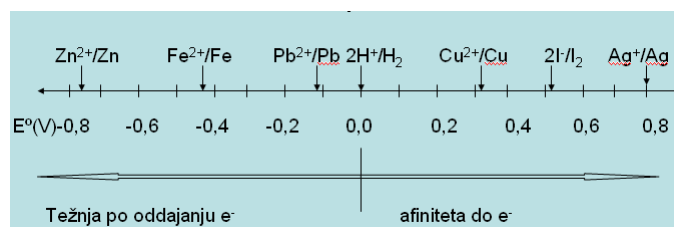
Napetost polčlena:

polčlen kot katoda, anoda je standardna vodikova elektroda (SHE), $E = 0,00 \text{ V}$

$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} > 0$ redukcija Me^{z+} glede na SHE spontana

$E_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} < 0$ redukcija Me^{z+} glede na SHE ni spontana

Napetostna vrsta: standardne napetosti polčlenov (E^0):



Nernstova enačba (poenostavljen zapis za razredčene raztopine):

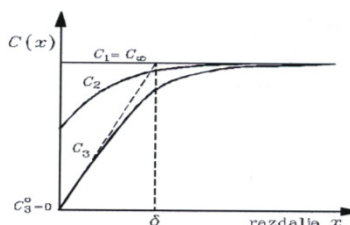
$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{c(M)}{c(M^{z+})} = E^0 - \frac{0,0591V}{z} \cdot \log \frac{c(M)}{c(M^{z+})}$$

Vplivi na napetost elektrokemijskega člena:

- temperatura
- koncentracija reaktantov
- upor medija / porabnika ($i \cdot R$)
- polarizacija elektrod: posledica kinetičnih dejavnikov

Koncentracijska polarizacija, η_c :

reaktanti hitreje
reagirajo na elektrodi,
kot potujejo do nje z
difuzijo



limitni difuzijski tok:

$$i_d = k \cdot C$$

je odvisen le od koncentracije reaktanta in neodvisen od
potenciala med elektrodama

Kinetična (aktivacijska) polarizacija, η_a :

reaktanti počasneje reagirajo na elektrodi, kot potujejo
do nje

Potenciometrija

- merimo potencial med dvema elektrodama, tok skozi sistem je zanemarljiv
- indikatorska elektroda: reagira analit
(kovinske: Pt, Ag; grafitna; membranske: polprepustna membrana, npr. steklena)
- referenčna elektroda: E neodvisen od koncentracij zvrsti v raztopini (nasičena kalomelska – SCE, $E^0=0,244$ V; srebro-srebrokloridna – SSCE, $E^0=0,197$ V)

- $E_{\text{člen}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}$
- neposredno merjenje: koncentracijo analita izračunamo iz Nernstove enačbe; primer: merjenje pH
- indikacija ekvivalentne točke titracije: rišemo odvisnost potenciala od volumna titracijskega reagenta (titracijska krivulja)

Kombinirana steklena elektroda za merjenje pH

Prirejena Nernstova enačba:

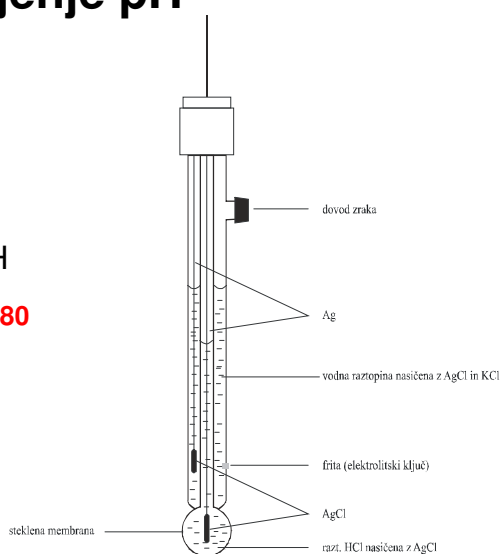
$$E = \text{konst.} + \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{zun.}}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{\text{notr.}}}$$

$$E = \text{konst.} - \beta \cdot 0,0591 \text{ V} \cdot \Delta \text{pH}$$

(pri 25 °C) **napaka na str. 80**

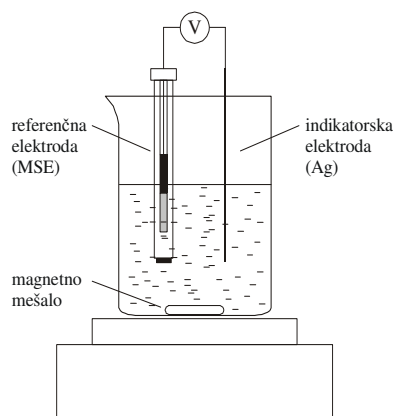
$$0,98 < \beta < 1,00$$

konst. (E) – karakteristika elektrode

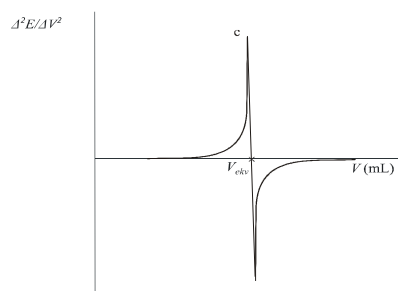
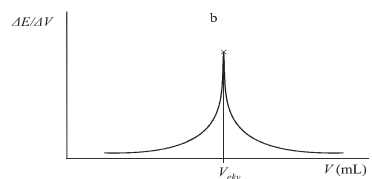
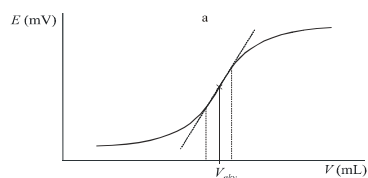


Potenciometrična indikacija

- referenčna el.:
merkurosulfatna ($E^0=0,655\text{ V}$)
- indikatorska el.: Ag
 E odvisen od konc. Ag^+
- titracija halogenidov (I^- , Br^- , Cl^-) z AgNO_3 : $E_{\text{člena}}$ pribl. konstanten do ekvivalentne točke, ko zaradi presežka Ag^+ ionov strmo naraste



- titracijska krivulja:
odvisnost $E_{\text{člena}}$ ali pH od V titr. reagenta
- prvi odvod t.k.:
odvisnost numeričnega odvoda $E(\text{pH})$ po V od povpr. V
- drugi odvod t.k.:
odvisnost numeričnega 2. odvoda $E(\text{pH})$ po V od dvakrat povprečenega V



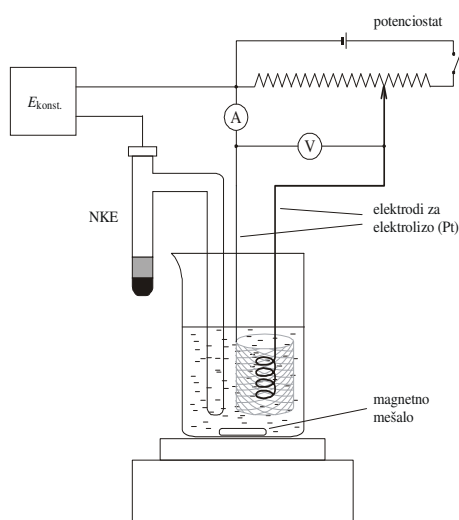
Elektroliza

- elektrolizni člen: dovajamo električno energijo, da omogočimo potek nespontanih reakcij
- potrebna napetost skozi člen odvisna od E_K , E_A , uporovnega padca ($i \cdot R$) v členu (zlasti raztopini), polarizacije elektrod:

$$E = E_k + (\eta_c + \eta_a)_k - E_a - (\eta_c + \eta_a)_a - i \cdot R$$

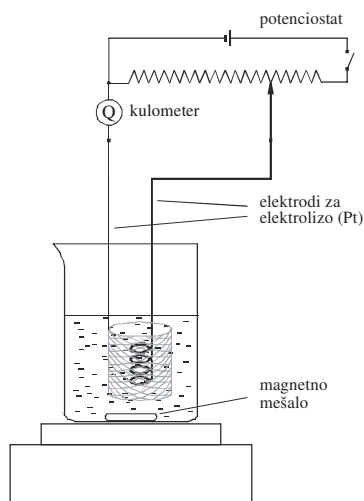
Elektrogravimetrija

- analit izločimo na elektrodi kot kovino/oksid in tehtamo
- tipi: konstantna $E_{\text{člena}}$, konst. i , **konst. $E_{\text{del.e.}}$**
- $E_{\text{del.e.}}$ ustreza končni konc. analita v raztopini (po Nernstovi enačbi) in je za $(180/z)$ mV različna od začetne napetosti za izločanje druge kovine



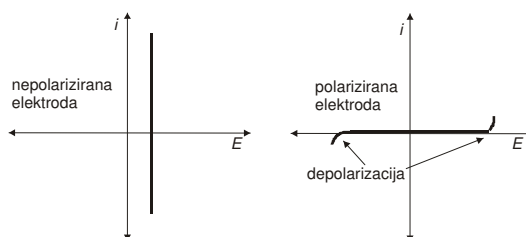
Kulometrična titracija

- kulometrija pri konstantnem toku i
- z elektrolizo tvorimo reagent v raztopini
- merimo pretečeni naboj:
 $Q = z \cdot F \cdot n = i \cdot t$
- gostota toka: tok na površino elektrode \longrightarrow določa tokovni izkoristek (v %)



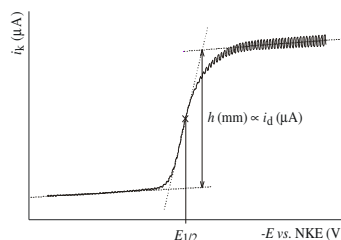
Voltometrija

- merimo tokovno-napetostno odvisnost v elektrokemijskem členu, običajno tok v odvisnosti od napetosti $i = f(E)$ – potenciostatski način
- analit reagira na indikatorski elektrodi, ki je polarizirana glede na ione medija



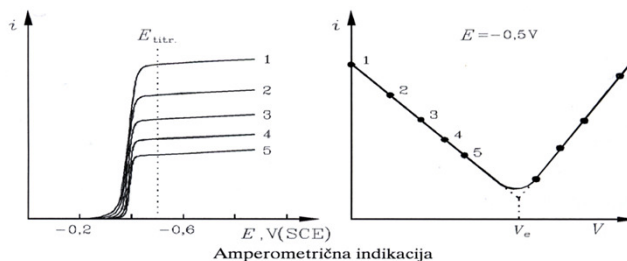
Polarografija

- če zvezno spreminjamo napetost na indik. elektrodi, pride pri neki vrednosti (značilni za analit) do redukcije analita → depolarizacija elektrode, steče tok, ki se poveča do mejne vrednosti, nato je elektroda zopet polarizirana
- značilna tokovno-napetostna krivulja: polarografski val
- $E_{1/2}$ – polvalni potencial (kvalitativna karakteristika)
- $i_d (i) = k \cdot c$, limitni difuzijski tok (kvantitativna karakteristika)



Amperometrija

- indikacija pri titracijah
- izberemo potencial indikatorske elektrode v področju limitnega difuzijskega toka (koncentr. polarizacija glede na analit)
- $i_d \propto c$, linearna odvisnost, lahko določljiva končna točka (brez odvajanja)



Biamperometrična indikacija

- dve enaki platinasti elektrodi, obe polarizirani
- tok steče skozi člen, ko se elektrodi depolarizirata zaradi prisotnosti reverzibilnega redoks para, ki reagira na obeh (oksidacija, redukcija):
 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, I^-/I_2 , $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ itd.

