

# *Indikatoriske elektrode*

# *Indikatorske elektrode*

Kovinske indikatorske elektrode

Inertne elektrode

Membranske indikatorske elektrode

## *Elektroda 1. reda*

je kovinska elektroda (Ag, Cu, Hg, Cd, Pb), ki je v stiku z elektrolitom, katerega sestavni del so ioni te kovine

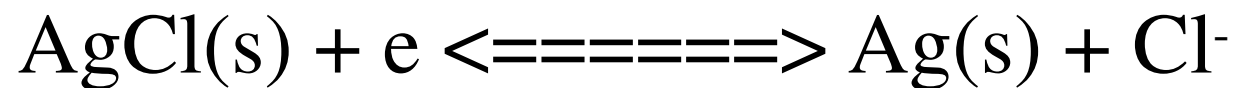
Primer: Ag/Ag<sup>+</sup>



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

## *Elektroda 2. reda*

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.



## *Elektroda 2. reda*

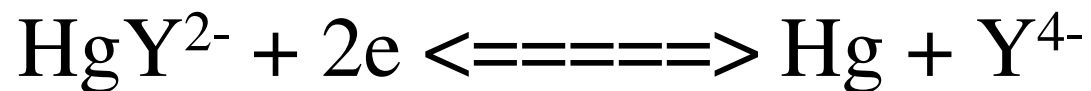
$$E = E_{Ag/Ag^+}^{\circ} + 0,059(\log K_{sp} - \log[Cl^-]) = 0,222V - 0,0059 \log[Cl^-]$$

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

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

# *Indikatorske elektrode*

Hg elektrodo lahko uporabimo za določevanje  
EDTA ( $Y^{4-}$ ) (elektroda 2.reda)



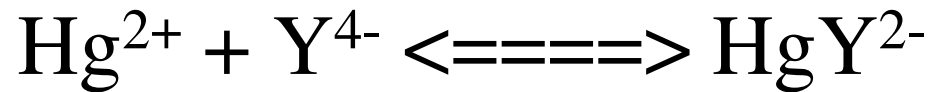
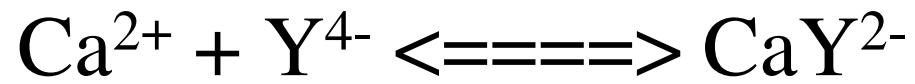
$$E = E_{\text{HgY}^{2-}/\text{Hg}}^{\circ} - 0,059 \log \frac{[Y^{4-}]}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

## *Elektroda 3. reda*

HgY<sup>2-</sup> je zelo stabilen, zato je njegova koncentracija praktično konstantna, potencial zavisi le od [Y<sup>4-</sup>].

Elektrodo pa lahko uporabimo tudi za določevanje koncentracije kationov, ki tvorijo z EDTA manj stabilne komplekse kot Hg(I).

## *Elektroda 3. reda*



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

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



## *Elektroda 3. reda*

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

## *Elektroda 3. reda*

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

Če je  $\text{Ca}^{2+}$  v presežku, sta  $[\text{CaY}^{2-}]$  in  $[\text{HgY}^{2-}]$  praktično konstantni, potencial zavisi le od  $[\text{Ca}^{2+}]$  (elektroda 3.reda).

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

## *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 reducirano in oksidirano obliko.

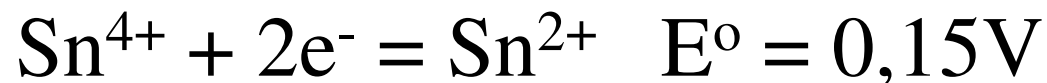
# *Inertne elektrode*

Primer:

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

## *Izračun potenciala: primer (1):*

Izračunajte potencial Pt elektrode, ki jo pomočimo v 0,1M raztopino  $\text{Sn}^{4+}$  in 0,01M  $\text{Sn}^{2+}$



$$E = 0,15\text{V} - 0,0592/2 \log 0,01/0,1 = 0,18 \text{ V}$$

## *Izračun potenciala: primer (2):*

Izračunajte potencial Pt elektrode, ki jo pomočimo v 0,05M raztopino  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  in 1,5M  $\text{Cr}^{3+}$ , če je  $\text{pH} = 0,0$



$$E^\circ = 1,33 \text{ V}$$

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - 0,0592/6 \log [\text{Cr}^{3+}]^2/[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14} \\ &= 1,33 \text{ V} - 0,0592/6 \log (1,5)^2/(0,05)(1)^{14} \\ &= 1,00 \text{ V} \end{aligned}$$

# Membranske elektrode

Poznamo veliko število membranskih elektrod, ki omogočajo hitro direktno potenciometrično določevanje mnogih kationov in anionov. Pogosto membranske elektrode imenujemo tudi iono-selektivne elektrode (ISE).

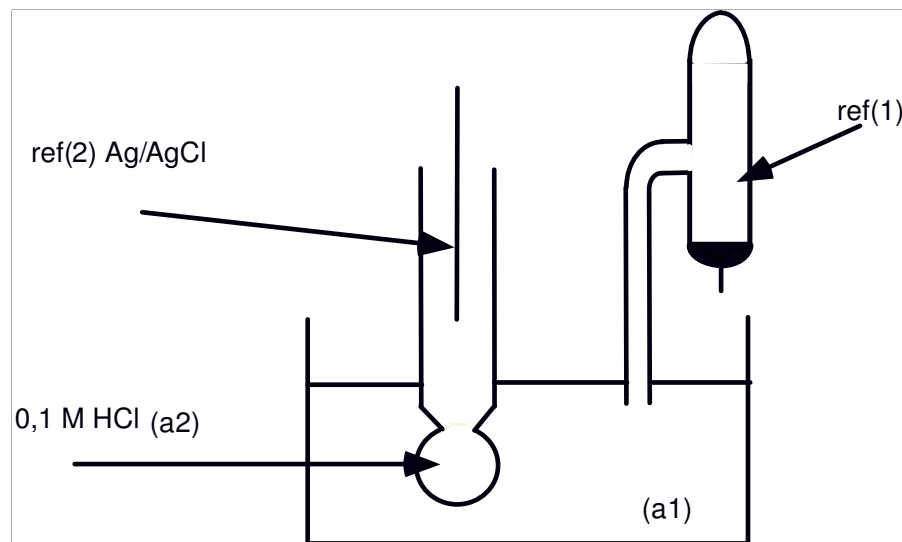
Membranske elektrode delimo na:

- Kristalne membranske elektrode
  - monokristalne
  - polikristalne
- Nekristalne membranske elektrode
  - steklene
  - tekočinske

# *Membranske elektrode*

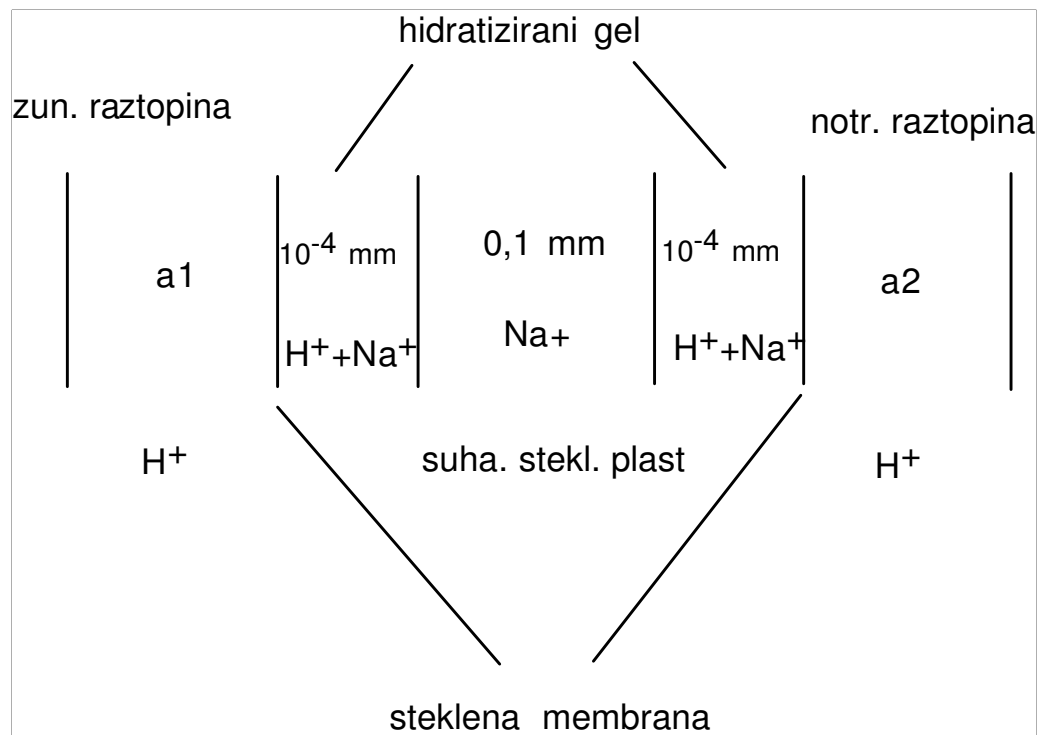
a) tekočinske membranske elektrode

Steklena elektroda za merjenje pH

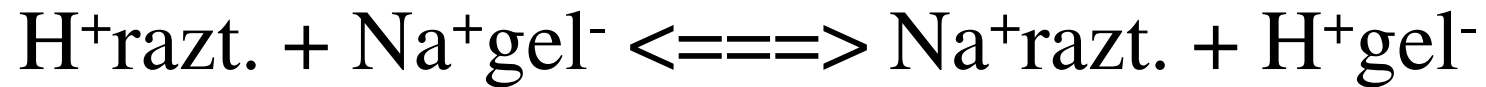




# *Steklena elektroda-shema*



# Membranski potencial



$$a_2 = \text{konst}$$

$$E = K - 0.059 \log a_2/a_1 =$$

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

# Merske napake pri steklenih elektrodah

Steklene elektrode se odzivajo na koncentracijo oksonijevih ionov in alkalijskih kovin v bazični raztopini.

Bazična napaka je negativna. Izmerimo nižji pH od dejanskega. Do bazične napake pride zaradi kompeticije alkalijskih kovin do steklene membrane s katere izpodrinejo del oksonijevih ionov.

Kislinska napaka je pozitivna. Pojavi se nekje pod  $\text{pH}=0.5$ . Vzrok ni pojasnjen.

# *Trdne ionoselektivne elektrode*

Fluoridna ionoselektivna elektroda

Membrana je iz monokristala  $\text{LaF}_3$ , ki je zaradi večje prevodnosti dopiran z Eu ali drugimi elementi iz skupine redkih zemelj.

Elektroda ima 1000 krat večjo občutljivost za  $\text{F}^-$  kot za ostale anione.

$$E = K - 0,059 \cdot \log a_{\text{F}^-}$$

# *Ionoselektivne elektrode*

Komercialne ionoselektivne elektrode za  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SCN}^-$ .

Elektrode:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HF}$  itd.

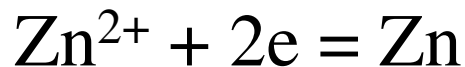
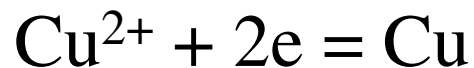
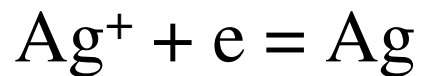
# *Potenciometrija*

Odvisnost potenciala od koncentracije zvrsti lahko uporabimo za določevanje koncentracij. Nastanek tekočinskega potenciala (junction) je glavna ovira za direktno potenciometrično določevanje.

Potenciometrične metode.

Najpreprostejši primer:

Kovinsko žico pomočimo v raztopino njenih ionov



## *Primer:*

Srebrovo žico pomočimo v raztopino srebrovih ionov. Izmerjeni potencial je 0,692 V. Izračunajte koncentracijo  $\text{Ag}^+$  v raztopini!



$$E = E^\circ - 0,0592/1 \log 1/[\text{Ag}^+]$$

$$0,692 = 0,8000 + 0,0592 \log [\text{Ag}^+]$$

$$\log [\text{Ag}^+] = -1,08/0,0592$$

$$[\text{Ag}^+] = 1 \times 10^{-2} \text{M}$$

# *Direktna potenciometrija*

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

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

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

K' moramo določiti eksperimentalno s standardnimi raztopinami.



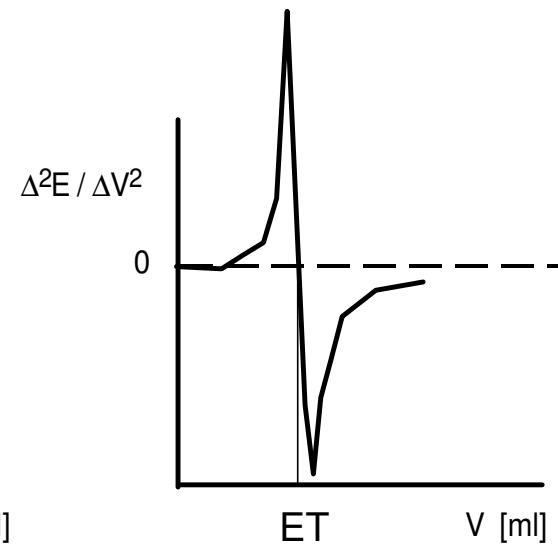
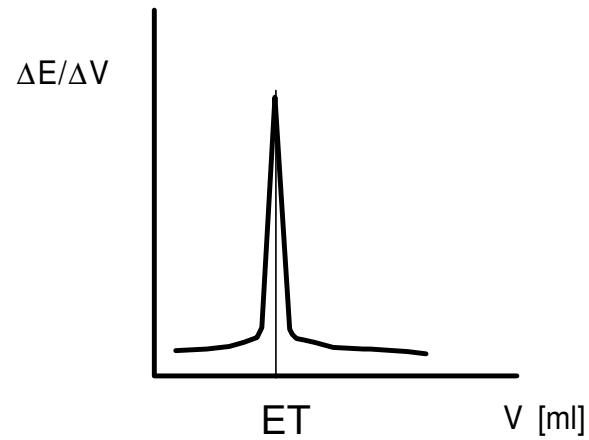
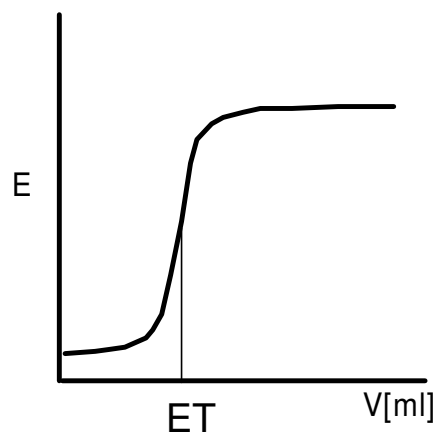
# *Potenciometrične titracije*

## **Potenciometrične titracije**

Merimo potencial po vsakem dodatku titrne raztopine. V začetku titracije so dodatki lahko veliki, v bližini ekvivalentne točke manjši I enaki, titriramo preko ekvivalentne točke.

Končno točko titracije določimo grafično, računsko (prvi odvod, drugi odvod) ali s titracijo do določenega potenciala (avtomatski titratorji).

# *Potenciometrične titracije*



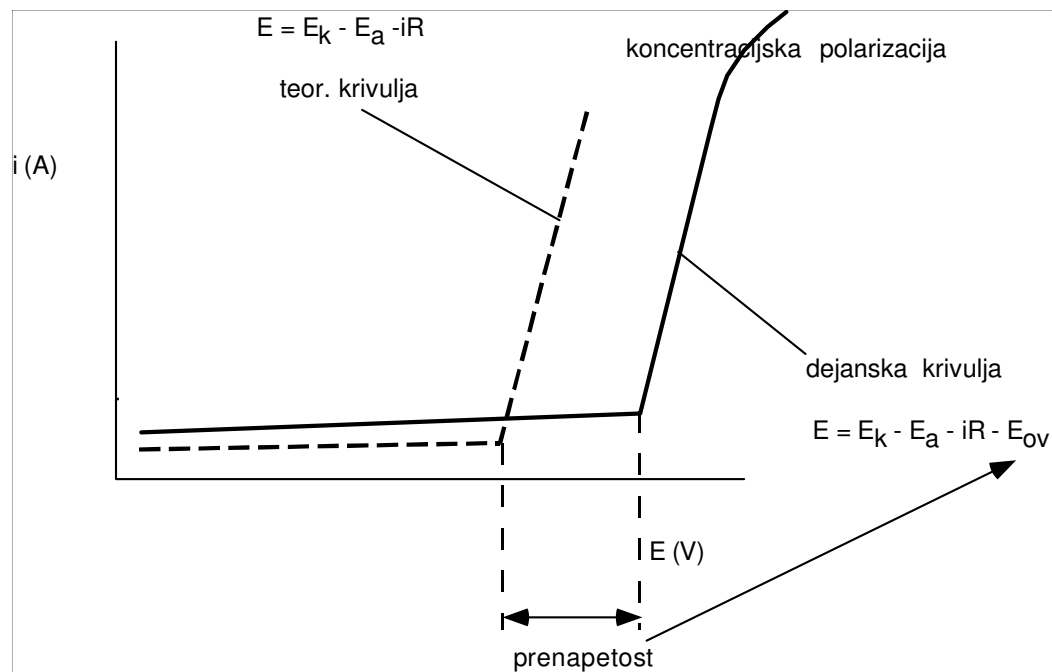
# Elektrogravimetrija

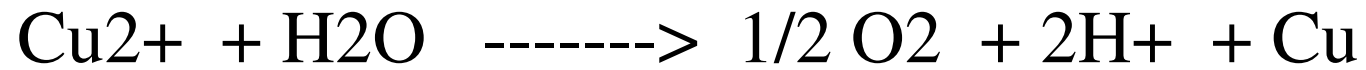
Elektrogravimetrija je elektroanalizna metoda, pri kateri izločimo element iz vodne raztopine na elektrodo, ki jo nato tehtamo in tako določimo njegovo množino.

Elektrogravimetrične postopke delimo v tri skupine.

- elektroliza pri konstantni napetosti,
- elektroliza pri konstantnem toku,
- elektroliza pri konstantnem potencialu delovne elektrode.

Če elektroliziramo raztopino  $\text{Cu}^{2+}$  ionov ( $[\text{Cu}] = 0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ,  $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ , površina elektrode =  $100 \text{ cm}^2$ , upornost celice =  $0,5 \Omega$ , jakost toka =  $1\text{A}$ ), 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





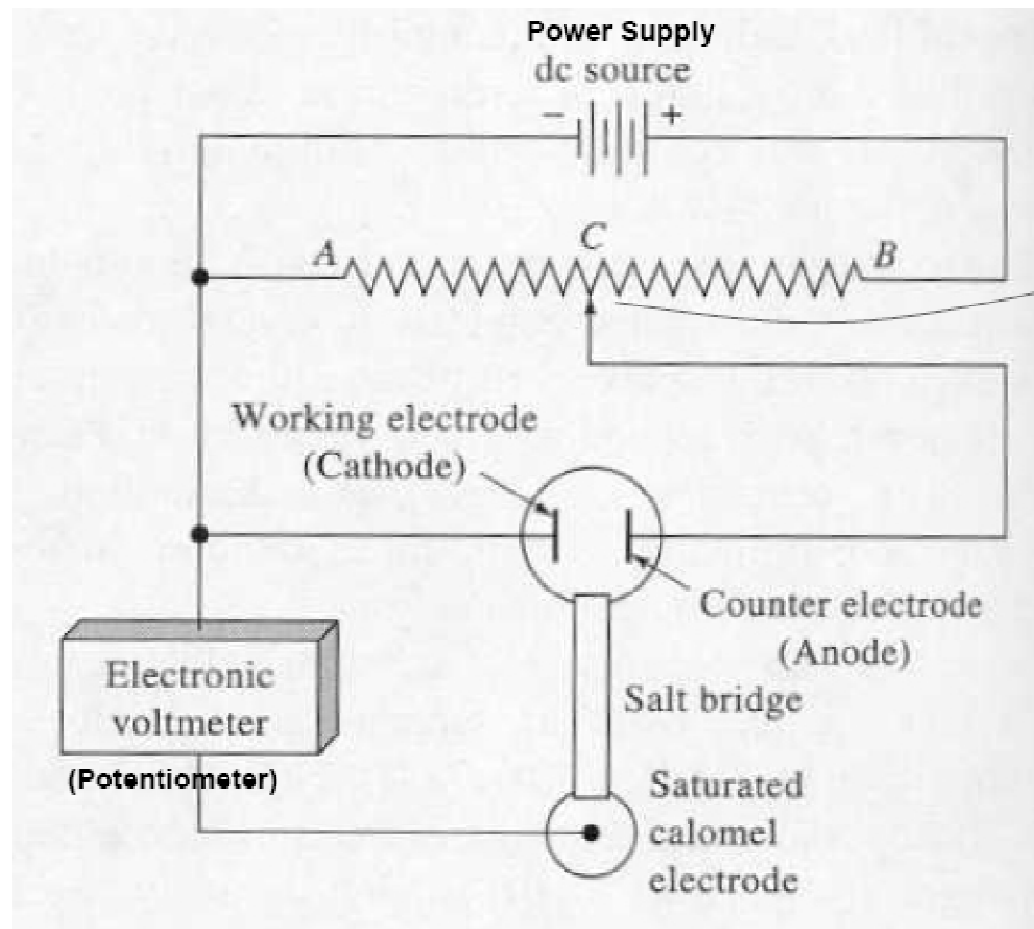
$$E_0 = 0,34 \text{ V}$$



$$E_0 = 1,23 \text{ V}$$

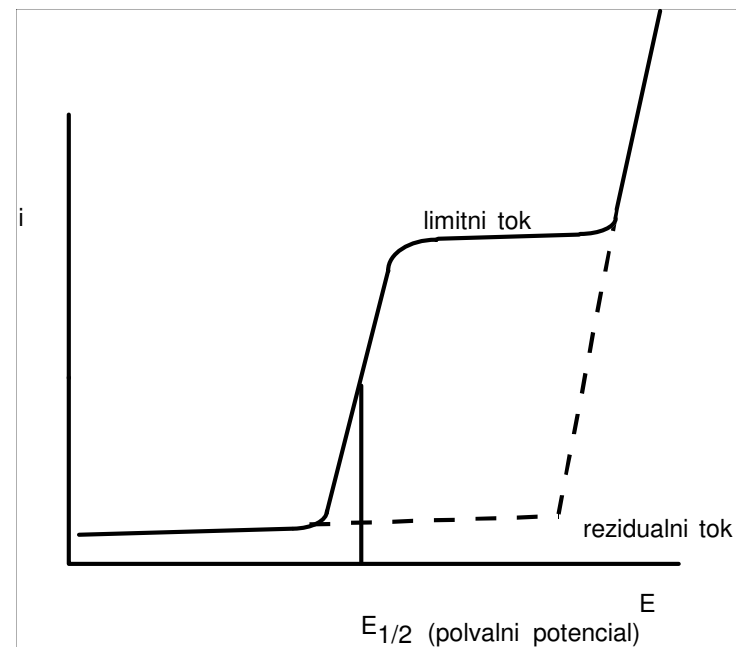
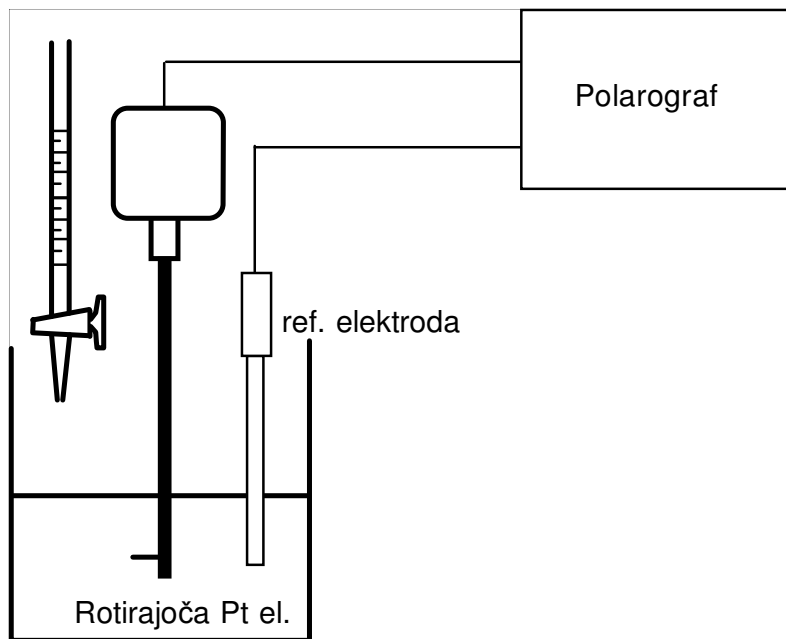
Prenapetost na anodi zmanjšamo z dodatkom depolarizatorja (hidrazin).

# Tri elektrodni sistem



# AMPEROMETRIČNE TITRACIJE

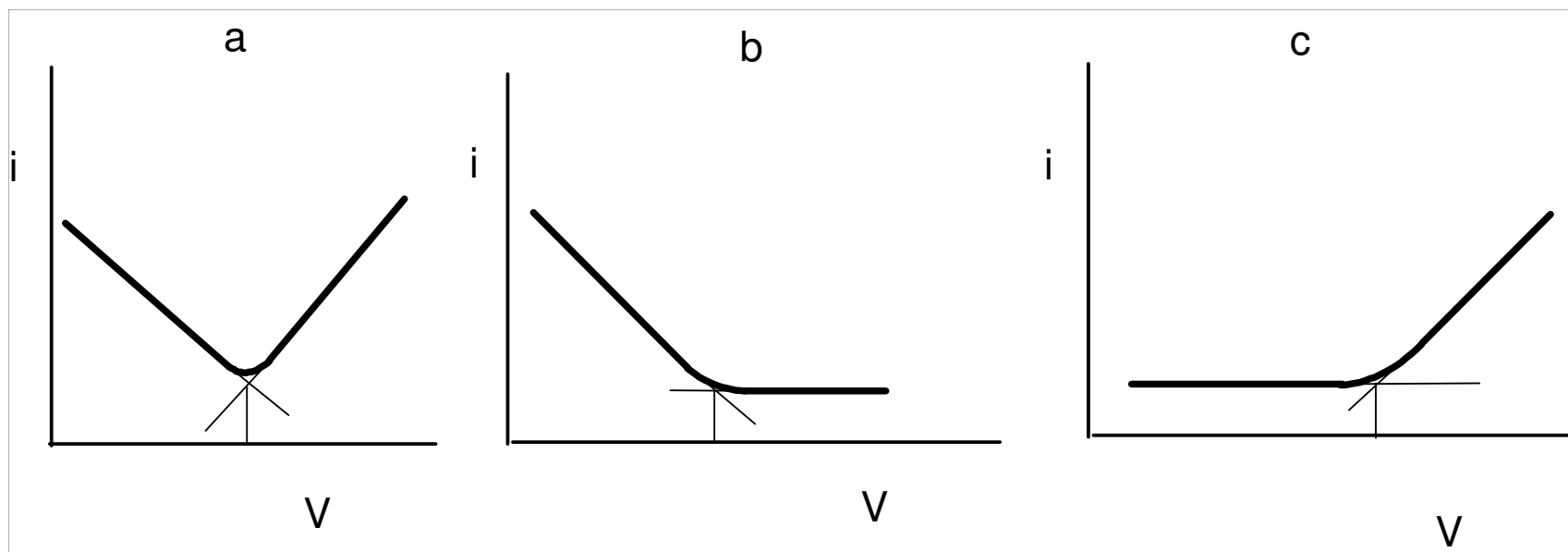
Amperometrične titracije so titracije, pri katerih merimo med dodajanjem reagenta jakost toka med dvema elektrodama. Na elektrodi pritisnemo konstantno napetost. Glede na to ali se lahko polarizirata ena ali obe elektrodi govorimo o amperometrični titraciji z **eno polarizirano** elektrodo ali amperometrični titraciji z **dvema polariziranimi** elektrodama.



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.



# Primeri amperometričnih titracij

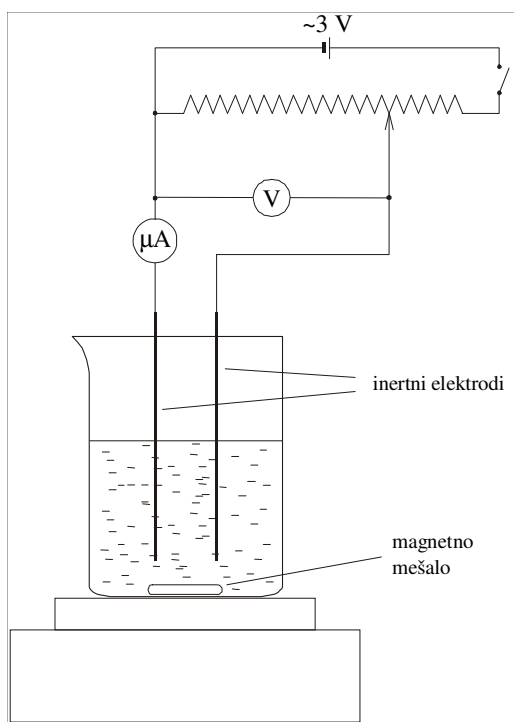


a) Titracija  $\text{Pb}^{2+}$  s  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $E = -1,0 \text{ V vs. SCE}$ )

b) Titracija  $\text{Pb}^{2+}$  z  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $E = -0,6 \text{ V vs. SCE}$ )

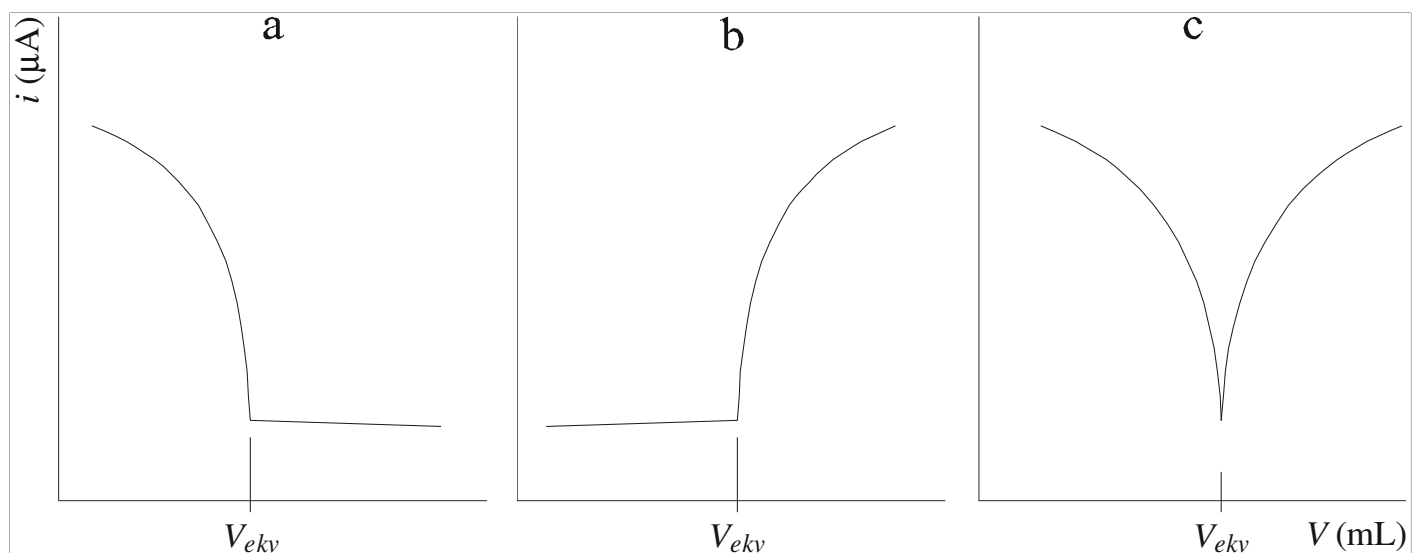
c) Titracija  $\text{SO}_4^{2-}$  s  $\text{Pb}^{2+}$  ( $E = -0,6 \text{ V vs. SCE}$ )

# Amperometrične titracije z dvema polariziranimi elektrodama (dead-stop 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.

# Primeri biamperometričnih titracij



- a)  $\text{Fe}^{2+}$  z  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
- b)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  z  $\text{Fe}^{2+}$
- c)  $\text{Fe}^{2+}$  s  $\text{Ce}^{4+}$