

Naloge

1) Izračunajte potencial polčlena, če je koncentracija dikromatnih ionov 1 mmol/L, koncentracija kromovih(III) ionov 10 mmol/L in pH raztopine 2? $E^\circ = 1,33 \text{ V}$

2) Izračunajte potencial za štiri stanja pri redoks titraciji, če 100 mL raztopine Fe^{2+} , ki ima koncentracijo 0,100 mol/L, titriramo z raztopino Ce^{4+} enake koncentracije in dodamo:

- 5 mL,
- 100 mL,
- 105 mL.

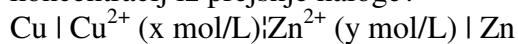
$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,61 \text{ V}$$

3) Za celico zapisano s simbolnim zapisom izračunajte potencial E_{celice} za tri primere, ki so opredeljeni v nadaljevanju.

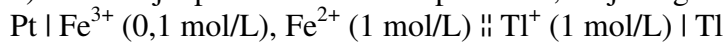


- $x = 1$; $y = 1$
- $x = 0,1$; $y = 0,01$
- $x = 0,01$; $y = 0,1$
- Za katero vrsto elektrokemijske celice gre?
- Skicirajte celico!

4) V čem se celica, ki je zapisana s simbolnim zapisom, ki je v nadaljevanju, razlikuje od prejšnjega primera? Kakšni bi bili rezultati, če bi potencial te celice računali za primere koncentracij iz prejšnje naloge?



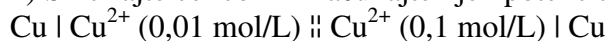
5) Izračunajte potencial celice in presodite, ali je to galvanski člen ali elektrolizna celica?



$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,771 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Tl}^+/\text{Tl}} = -0,34 \text{ V}$$

Skicirajte to celico!

4) Skicirajte celico in izračunajte njen potencial!



Za kakšno vrsto elektrokemijske celice gre?

5) Izpeljite zvezo za vpliv pH na potencial.



6) Izračunajte formalni potencila za redoks par iz prejšnje naloge, če velja, da je skupna koncentracija obeh vanadijevih oblik enaka 0,02 mol/L in je pH 3. Vpliv ionske moči in morebitnega nastanka kompleksov zanemarite. $E^\circ = 1,00 \text{ V}$

6) Za primer polčlena manganat(VII), manganovi(II) ioni izpeljite enačbo za vpliv pH na potencial.

7) Za koliko bi se spremenil potencial polčlena iz prejšnje naloge, če bi platinasto elektrodo prenesli iz raztopine A v raztopino B? $E^\circ = 1,51 \text{ V}$

a) Obe raztopini imata pH 2. Raztopina A: $[\text{MnO}_4^-] = 0,001 \text{ mol/L}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$. Raztopina B: $[\text{MnO}_4^-] = 0,01 \text{ mol/L}$, $[\text{Mn}^{2+}] = 0,001 \text{ mol/L}$.

b) Obe raztopini imata $[\text{MnO}_4^-] = 0,001 \text{ mol/L}$ in $[\text{Mn}^{2+}] = 0,01 \text{ mol/L}$. Raztopina A ima pH 2, raztopina B pa pH 1.

ELEKTROANALIZNE METODE

Področje obsega:

- potenciometrijo ($I = 0$),
- voltometrijo ($I \neq 0$, $E = f(t)$),
- amperometrijo ($I \neq 0$, $E = \text{konst.}$),
- merjenje konduktance pri majhni amplitudi izmeničnega toka pri priključeni potencialni razliki,
- kombinirane metode npr. (spektroelektrokemijske).

Elektrokemijska simbolika: IUPAC Orange book 1.3.10.

POTENCIOMETRIJA

$$E = E(a_i)$$

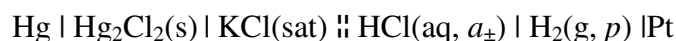
Simbolni zapis pri potenciometriji

Referenčna elektroda | solni most | preiskovana raztopina | indikatorska elektroda

$$E_{\text{ref}} \quad E_j \quad E_{\text{ind}}$$

Primeri: Pt | H₂ (g, $p = p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$) | HCl(aq, $a_{\pm} = 1$) || HCl(aq, $a_{\pm} = 1$) | AgCl(s) | Ag

$a_{\pm} = 1 \Rightarrow E^\circ(10^5 \text{ Pa}) = +0,22217 \text{ V}$
 $E^\circ(101325 \text{ Pa}) = E^\circ(10^5 \text{ Pa}) + 0,17 \text{ mV}$



$$E_{\text{Galvan. cel.}} = E_{\text{Desni}} - E_{\text{Levi}} (+ E_j)$$

$$E_{\text{Potenciom. cel.}} = E_{\text{Indik. el.}} - E_{\text{Ref. el.}} (+ E_j)$$

Odziv ionskoselektivne elektrodne celice

Zun. ref. elektroda | KCl(aq, $m > 3,5 \text{ mol kg}^{-1}$) || preiskovana raztopina | membrana | notr. ref. elektroda
 Zun. ref. elektroda | KCl(aq, $m > 3,5 \text{ mol kg}^{-1}$) || preiskovana raztopina | steklo | H⁺, Cl⁻ | AgCl | Ag

$$E = \text{konst.} + 2,303 \frac{RT}{z_A F} \lg [a_A + K_{A,B}^{\text{pot}} a_B^{z_A/z_B} + K_{A,C}^{\text{pot}} a_C^{z_A/z_C} + \dots] \text{ Nikolsky Eisenmanova enačba}$$

 a_A aktivnost iona A; $K_{A,B}^{\text{pot}}$ potenciometrični selektivnostni koeficient iona B glede na ion A; a_B & a_C aktivnosti interferenčnih ionov B in C; z_A številka naboja – celo število s predznakom, kot ustreza naboju iona A; z_B & z_C ...Nernstova strmina: linearna strmina $2,303 RT/(z_A F)$, kar je $59,2/z_A \text{ mV}$ pri 298,15 K.**Merilni sistem**

$$U_{\text{mer}} = I R_{\text{vhod}} = I R_{\text{cel}} + U_{\text{cel}}$$

$$I (R_{\text{vhod}} - R_{\text{cel}}) = U_{\text{cel}}$$

$$e_r = (U_{\text{mer}} - U_{\text{cel}})/U_{\text{cel}}$$

$$\text{npr: } U_{\text{cel}} = 0,5 \text{ V}, R_{\text{cel}} = 1 \text{ k}\Omega$$

Kolikšna je napaka meritve (e_i), če uporabimo navadni voltmeter in kolikšna, če uporabimo ustrezen merilnik potenciala?

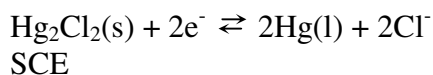
Elektrode v potenciometriji**I. Referenčne****Kalomelova elektroda**

Tabela 1. Potenciali nasičene kalomelove elektrode

t (°C)	10	25	40	70
$E_{\text{Protiv NHE}} \text{ (V)}$	0,2507	0,2412	0,2308	0,2078

Elektroda Ag/AgCl**II. Indikatorske****1. Konvencionalne elektrode****1.1 Kovinske elektrode****1.1.1 Ničelne vrste**

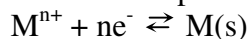
Au, Pt, grafit, steklasti ogljik.

Privzamejo potencial redoks sistema, v katerega so potopljene.

Redoks titracije.

1.1.2. Prve vrste

Reverzibilni par kovine in kovinskega iona



Npr.: Ag/Ag⁺

1.1.3. Druge vrste

Reverzibilni par kovine in kovinskega iona z nasičeno raztopino kovinskega iona in presežkom iona X⁻.

Npr.: Ag/AgCl/Cl⁻

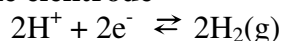
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - 0,0592 \lg([\text{Cl}^-]/K_s(\text{AgCl}))$$

1.1.4 Tretje vrste

Reverzibilni par kovine in njene soli (ali topnega kompleksa) ter soli druge kovine (ali kompleksa) in presežka drugega kationa.

Npr.: Pb/PbC₂O₄/CaC₂O₄/Ca²⁺ ali Hg/HgEDTA²⁻/CaEDTA²⁻/Ca²⁺

$$E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} - 0,0592/2 \lg(K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4)/([\text{Ca}^{2+}] K_s(\text{PbC}_2\text{O}_4)))$$

1.2 Plinske elektrode

2. Ionskoselektivne elektrode (ISE)

2.1 Primarne ISE

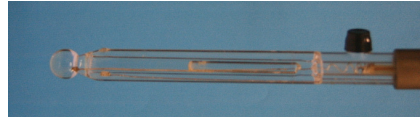
2.1.1 Nekristalne elektrode

2.1.1.1 Rigidne ISE s fiksnimi aktivnimi mesti

pH elektroda s stekleno membrano

Zun. ref. elektroda | KCl(aq, $m > 3,5 \text{ mol kg}^{-1}$) || preiskovana raztopina | steklo | H^+ , Cl^- | AgCl | Ag

Kombinirana pH elektroda



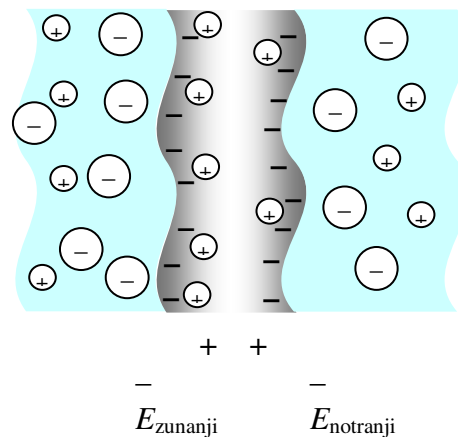
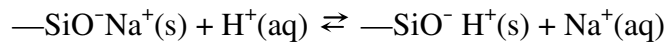
Slika 1. Kombinirana pH elektroda

Delovanje pH elektrode

Steklo iz zmesi litijevih, barijevih, lantanovih in silicijevih oksidov.

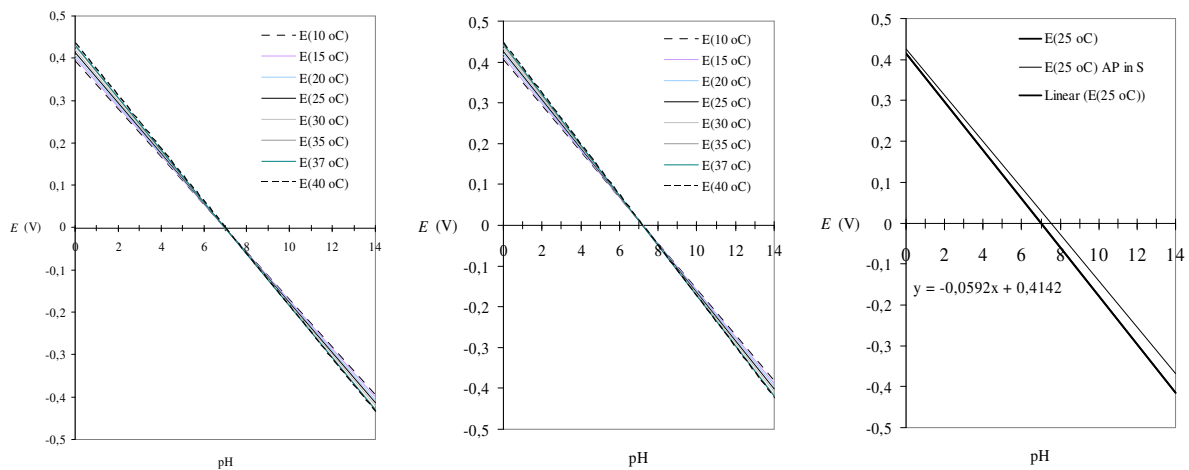
Odziv: $a(\text{H}^+)$ od (1 do 10^{-14}) mol/L

Selektivnost: $\text{H}^+ \gg \text{Li}^+, \text{Na}^+ > \text{K}^+$



Slika 2. Delovanje pH elektrode

Kalibracija pH metra



Slika 3. Odvisnost potenciala od pH za različne primere

Tabela 2. pH primarnih standardnih referenčnih raztopin*

	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$
Primarni referenčni standard	20	25	30	35	37
Nasičen (pri 25°C) kalijev hidrogentartrat		3,557	3,552	3,549	3,548
0,1 mol/kg kalijev dihidrogencitrat	3,788	3,776	3,759	3,756	3,754
0,025 mol/kg dinatrijev hidrogenfosfat +	6,881	6,865	6,853	6,844	6,841
0,025 mol/kg kalijev dihidrogenfosfat					
0,03043 mol/kg dinatrijev hidrogenfosfat +	7,429	7,413	7,400	7,389	7,386
0,008695 mol/kg kalijev dihidrogenfosfat					
0,01 mol/kg natrijev tetraborat	9,225	9,180	9,139	9,102	9,088
0,025 mol/kg natrijev hidrogenkarbonat +	10,012	9,966	9,926	9,910	9,889
0,025 mol/kg natrijev karbonat					

*Povzeto po IUPAC, Orange Book, Table 3.4.2

Tabela 3. pH delovnih standardnih referenčnih raztopin**

	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$	$t/^{\circ}\text{C}$
Delovna standardna referenčna raztopina	20	25	30	37
0,1 mol/kg kalijev tetraoksalat	1,475	1,479	1,483	1,490
0,05 mol/kg kalijev tetraoksalat	1,644	1,646	1,648	1,649
	31	30	35	42
0,05 mol/kg natrijev hidrogendiglikolat	3,484	3,492	3,502	3,519
	15	17	18	18
Nasičen (pri 25°C) kalijev hidrogentartrat		3,556	3,549	3,544
		1	3	4
0,05 mol/kg kalijev hidrogeftalat (RVS)	4,000	4,005	4,011	4,022
0,1 mol/dm ³ očetna kislina	4,645	4,644	4,643	4,647
+	11	10	11	11
0,1 mol/dm ³ natrijev acetat				
0,1 mol/dm ³ očetna kislina	4,712	4,713	4,715	4,722
+	8	7	7	5
0,01 mol/dm ³ natrijev acetat				
0,02 mol/kg piperazin fosfat	6,310	6,259	6,209	6,143
	28	25	25	24
0,025 mol/kg dinatrijev hidrogenfosfat +	6,873	6,857	6,843	6,828
0,025 mol/kg kalijev dihidrogenfosfat				
0,03043 mol/kg dinatrijev hidrogenfosfat +	7,423	7,406	7,390	7,369
0,008695 mol/kg kalijev dihidrogenfosfat				
0,04 mol/kg dinatrijev hidrogenfosfat +	7,445	7,428	7,414	7,404
0,01 mol/kg kalijev dihidrogenfosfat				
0,05 mol/kg TRIS hidroklorid +	7,788	7,648	7,513	7,332
0,01667 mol/kg TRIS				
0,05 mol/kg natrijev tetraborat	9,233	9,182	9,134	9,074
	12	12	15	19
0,01 mol/kg natrijev tetraborat	9,225	9,179	9,138	9,066
	0	1	1	2
0,025 mol/kg natrijev hidrogenkarbonat +	10,045	9,995	9,948	9,889
0,025 mol/kg natrijev karbonat				
Saturated (pri 20°C) Calcium Hydroxide	12,602	12,431	12,267	12,049
	25	23	22	23

**Povzeto po IUPAC, Orange Book, Table 3.4.3

Izbira standarda je odvisna od zahteve za zanesljivost določitve pH_x . Če mora biti pH_x določen na $\pm 0,002$, izberemo primarni standard (tabela 2). Če je za pH_x sprejemljivo $\pm 0,05$, lahko uporabimo tudi delovni standard (tabela 3). Zahteve za primarne standarde so: obnovljiva priprava v stanju visoke čistosti, dostopnost kot CRM, obstojnost, nizka vrednost potenciala tekočinskega spoja, pH 3 do 11. Vrednost pH_{PS} je standardom pripisana z meritvijo v celici brez tekočinskega spoja: Pt | H_2 (g, $p = 101\,325$ Pa) | PS, Cl^- | AgCl | Ag.



Slika 4. Različni komercialni pufri

Napake pH elektrode

Kislinska napaka.

Bazična napaka.

Delovno območje elektrode.

Elektroda s stekleno membrano odzivna na natrijeve ione

Steklo iz zmesi natrijevih, aluminijevih in silicijevih oksidov.

Odziv: $a(Na^+)$ od (1 do 10^{-6}) mol/L

Selektivnost: $Ag^+ > H^+ > Na^+ \gg Li^+, K^+, NH_4^+$

100x

Elektroda s stekleno membrano odzivna na enovalentne katione

Steklo iz zmesi natrijevih, aluminijevih in silicijevih oksidov.

Odziv: $a(M^+)$ od (1 do 10^{-5}) mol/L

Selektivnost: $K^+ > NH_4^+ > Na^+, H^+, Li^+$

Elektroda s stekleno membrano odzivna na amonijeve ione

Elektroda s stekleno membrano odzivna na litijeve ione

2.1.1.2 ISE z gibljivimi mesti z nabojem

ISE za določanje kalijevih ionov

Valinomycin v cikličnem etru.

ISE za določanje kalcijevih ionov

Porozna membrana prepojena z raztopino kompleksanta kalcijevih ionov; notranja referenčna elektroda Ag/AgCl v raztopini $CaCl_2$.

V to skupino sodi tudi elektroda za določanje NO_3^- .

2.1.2 Kristalne elektrode

2.1.2.1 S homogeno membrano

ISE za določanje fluoridnih ionov

LaF_3 ($K_s = 7 \cdot 10^{-17}$) dopiran z EuF_2 . Ionska izmenjava F^- .

Pri nizkih pH vrednostih je v raztopini znaten delež HF. Pogoji: $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 2 = 5,17$.

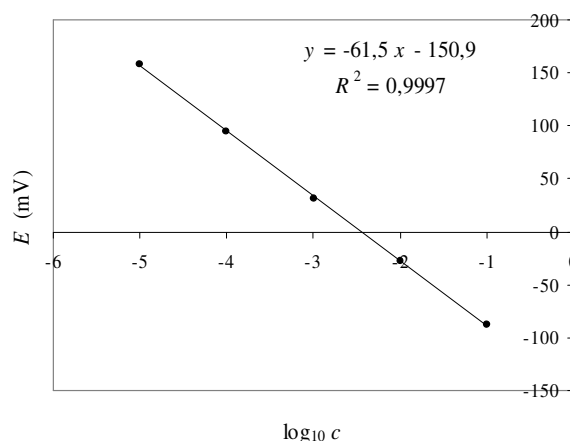
Pri $\text{pH} > 10$ tvori OH^- netopno sol z La^{3+} , ki se adsorbira na površino elektrode in povzroča previsok rezultat meritve.

2.1.2.2 S heterogeno membrano

ISE za določanje jodidnih ionov

AgI(s) v silikonski gumi, $w(\text{AgI}) = 0,5$, notranja referenčne elektroda Ag/AgI polnjena z raztopino AgI .

V to skupino sodijo elektrode za določanje $\text{S}^{2-}/\text{Ag}^+$, Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cl^- , Br^- , CN^- in SCN^- .

Kalibracija za ISE elektrode**Metoda kalibracijske premice**

Slika 5. Kalibracijski graf za potenciometrično določanje fluoridnega iona.

Kalibracija s pX ali pION metrom

Kalibracija poteka podobno kot pri merjenju pH. Dodaten podatek, ki ga moramo uvesti pri postopku kalibracije je z_A .

2.2 Spojene ali večplastne ISE

2.2.1 Odzivne na pline

Elektroda za CO_2

Določitev prostega/celotnega CO_2 .

Elektroda za NH_3

2.2.2 Encimske

Elektroda za sečnino (BUN)

Ureaza imobilizirana v gelu na površini steklene membrane elektrode odzivne na enovalentne katione. $\text{NH}_2\text{CONH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$

Potenciometrično določanje koncentracije

Neposredno pri uravnani ionski moči:

- ISA raztopina (ionic strength adjustor),
- TISAB raztopina (total ionic strength adjustment buffer) vsebuje npr. NaCl, ledocet in komplekson IV.

S standardnim dodatkom

Zahteve: $\Delta V \leq 1 \%$; $c_{\text{končna}}/c_{\text{začetna}}$ je od 2 do 5; poznati moramo strmino, kar ugotovimo z več dodatki.

Potenciometrična titracija

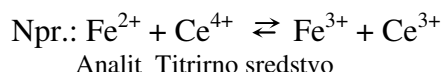
Titracijska krivulja.

Prvi odvod titracijske krivulje.

Drugi odvod titracijske krivulje.

Grafično odvajanje.

Granova metoda.



1. Napišemo Nernstovo enačbo za analit.
2. Koncentracijo reducirane in oksidirane oblike analita pred dosego končne točke izrazimo s podatki o koncentraciji in volumnu analita ter koncentraciji in volumnu titrirnega sredstva. Te simbole uvedemo v Nernstovo enačbo. Za stanje končne točke lahko $V(\text{Fe}^{2+}) \cdot c(\text{Fe}^{2+})$ nadomestimo z $V(\text{Ce}^{4+})_{\text{KT}} \cdot c(\text{Ce}^{4+})$.
3. Nernstovo enačbo za analit uvedemo v formulo za izračun potencial celice in preoblikujemo v obliko, kot je nakazano spodaj. Simbol k vsebuje prispevke k potencialu, ki so konstante.

$$V(\text{Ce}^{4+}) \cdot 10^{-\frac{E_{\text{cel}}}{0,0592}} = -10^{-k} \cdot V(\text{Ce}^{4+}) + 10^{-k} \cdot V(\text{Ce}^{4+})_{\text{KT}}$$

$$y = b \cdot x + a$$

4. Iz merilnih vrednosti narišemo graf odvisnosti y od x . Ko volumen porabljenega titrirnega sredstva doseže volumen končne točke titracije, sta oba člena na desni številčno enaka in je desna stran enačbe enaka 0. Volumen končne točke titracije je presečišče premice z abscisno osjo.

Značilnosti potenciometrije kot analizne metode

Zahteve za merilni sistem:

- vhodna upornost večja ali enaka $10^{12} \Omega$.
- merjenje potenciala vsaj na 0,1 mV.

Značilnosti:

- odstopanje pravilnosti 5 %,
- dinamično območje od pet do šest redov velikosti npr. (0,1 do 10^{-6}) mol/L,
- odziv \approx ena minuta, zelo razredčeno dlje,
- metoda ni specifična, interference, problem selektivnosti,
- določamo aktivnost (zaznava »proste ione«),
- za določanje koncentracije so potrebni posebni prijemi,
- temperaturna odvisnost,
- nedestruktivnost (neporušnost),
- primerna za obarvane in motne raztopine.

Naloge – Potenciometrija

1. Izračunajte potencial celice za srebrovo elektrodo potopljeno v raztopino AgNO_3 , $a_{\text{Ag}^+} = 0,0100 \text{ mol/L}$ proti SCE referenčni elektrodi.
($E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0,799 \text{ V}$, $E_{\text{SCE}} = 0,242 \text{ V}$)
2. Potencial celice merjen proti SCE ($E_{\text{SCE}} = 0,242 \text{ V}$) referenčni elektrodi je $-0,774 \text{ V}$. Kolikšen bi bil potencial celice, če bi kot referenčno uporabili elektrodo Ag/AgCl ($\text{KCl } 1 \text{ mol/L}$, $E = 0,228 \text{ V}$) in kolikšen, če bi bila referenčna elektroda standardna vodikova elektroda?
3. S fluoridno elektrodo določamo fluorid v vzorcu vode. Enemu volumskemu delu vzorca (ali standarda) dodamo deset volumskih delov raztopine TISAB. Za prvi standard, ki je imel prvotno koncentracijo fluorida $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ smo odčitali potencial $-211,3 \text{ mV}$, za drugega ($4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) pa $-238,6 \text{ mV}$. Odčitek za vzorec je $-226,5 \text{ mV}$. Kolikšna je koncentracija fluorida v vzorcu?
4. Kalcij v serumu določamo z ionskoselektivno elektrodo. Potencial je $217,6 \text{ mV}$. Ko k dvema mL vzorca dodamo $100 \mu\text{L}$ osnovne raztopine kalcijevih ionov s koncentracijo 2000 mg/L , izmerimo potencial $226,8 \text{ mV}$. Koliko kalcija je v serumu, če je odziv elektrode Nernstov ($s = 59,2/2 \text{ mV}$).

ELEKTROGRAVIMETRIJE

Merjena veličina je masa.

Izločitev snovi (electrodeposition) mora biti kvantitativna in oprijemljivost izločene kovine na elektrodi dobra. Ostanek v raztopini mora biti pod mejo tehtanja npr. pod 0,1 mg.

Ni treba, da je izraba toka 100 %.

Lahko dosežemo tudi ponovljivosti, ki so boljše od $\pm 0,02$ %.

Izvedba je lahko dvoelektrodna npr. Pt elektroda v obliki mrežice in Pt elektroda v obliki žice, ali trielektrodna, če je zahtevan natančnejši nadzor nad potencialom (elektrogravimetrija z nadzorovanim potencialom), kadar je v raztopini več sestavin, ki se lahko reducirajo npr. Cu^{2+} (+0,34 V) in Ag^+ (+0,80 V). V tem primeru je sistem trielektroden in uporablja potenciostat. Elektrode so delovna, referenčna in nasprotna. Elektroliza poteka v raztopini, ki jo mešamo.

Katodna reakcija npr.: Cu^{2+} ali Ag^+ (bolje $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$)

Anodna reakcija npr.: Pb^{2+}

KULOMETRIJA

Merjena veličina: električni naboj $Q = \int Idt$.

Izraba toka mora biti 100 %.

Kulometrija pri nadzorovanem potencialu

Tok s časom pada eksponentno, tok moramo integrirati po času ($Q = \int Idt$). Dopolnjuje elektrogravimetrijo, če gre za izločanje kovin in postane masa nemerljiva. Primerna tudi za druge reakcije redukcije in oksidacije. Izkoristek toka mora biti 100 %.

Kulometrična titracija

Kulometrija pri konstantnem toku

Izvor konstantnega toka, natančno merjenje časa, pogosto potenciometrična indikacija končane elektrolize.

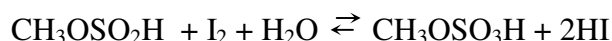
Tabela 4. Primeri kulometričnih titracij

Določena sestavina	Reagent	Prekurzor	Vrsta titracije
Cl^-	Ag^+	Ag anoda	Karl Fischer
Fe^{2+}	Cl_2	HCl	
H_2O	I_2, I_3^-	KI (pH < 9)	
Organske kisline	OH^-	H_2O	
$\text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	HEDTA^{3-}	$\text{HgNH}_3\text{EDTA}^{2-}$	

Reakcije?

Karl Fischerjeva metoda

Jod ob prisotnosti vode reagira z žveplovim dioksidom do žveplove(VI) kisline in vodikovega jodida. Če dosežemo pogoje stehiometričnosti, lahko tako reakcijo uporabimo za določanje vode. Dodatek baze nevtralizira kislino, ki pri reakciji nastaja. Karl Fischerjev postopek je tradicionalno za to uporabljal piridin, ki je toksičen. Večinoma ga nadomeščamo z imidazolom in dietanolaminom. Ker je jod trdna snov, ogljikov dioksid pa plin, je potreben dodatek polarnega topila npr. metanola. Pod temi pogoji se žveplov dioksid ne le raztaplja, temveč z metanolom tudi reagira.



Metilhidrogensulfit se oksidira do metilhidrogensulfata, ki se v prisotnosti baze vrste RN pretvori v amonijevo sol. Karl Fischerjevo reakcijo lahko zapišemo:



Titrimni reagent je pripravljen tako, da sta pri reakciji voda in jod v stehiometričnem odnosu, druge sestavine pa so v presežku. Ker Karl Fischerjev reagent ni obstojen, mnogi proizvajalci prodajajo dve ločeni raztopini, ki ju zmešamo nekaj dni pred uporabo. Prva raztopina vsebuje zmes žveplovega dioksida, metanola in baze. V drugi raztopini je raztopljen jod; za kulometrično izvedbo titracije pa jodid.

Naloga

Izračunajte maso Cu^{2+} v vzorcu, če je bila količina elektrenine potrebne za popolno redukcijo Cu^{2+} do kovine 1,00 mC. $M_{\text{Cu}} = 63,546 \text{ g/mol}$ (R: $m_{\text{Cu}} = 0,329 \mu\text{g}$)

AMPEROMETRIJA (PODPODROČJE VOLTAMETRIJE)

$$I = k \cdot c$$

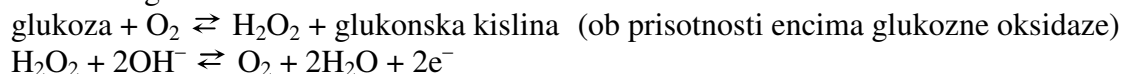
Amperometrični senzorji

Clarkov senzor za kisik in njegove nadgradnje

Katodna in anodna reakcija pri Clarkovem senzorju:



Senzor za glukozo:



Preiskovana raztopina	Polikarbonatni film (prepušča glukozo)	Imobiliziran encim	Caluloza acetat (prepušča H_2O_2)	Notranja raztopina
--------------------------	--	-----------------------	---	-----------------------

Senzor za kreatinin:

Več encimskih stopenj, zadnja reakcija je enaka kot pri senzorju za glukozo.

Amperometrične titracije *Dvoelektrodni sistem* (Biamperometrična detekcija)

Dve identični inertni elektrodi. Merimo tok med njima (μA) pri konstantni napetosti med njima, ki je od nekaj mV do enega volta. Tok teče samo, če sta v raztopini elektoaktivni sestavini, od katerih ena reagira na katodi in druga na anodi.

Titracije $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ z raztopino I_2 .

Titracija po Karl Fischerju.

Titracije I_2 z raztopino $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (dead-stop end point).

Titracije $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ z raztopino Ce^{4+} .

Enoelektrodni sistem

Uporabljamo trielektrodni potenciostat. Elektrode so: delovna, referenčna in pomožna. Samo delovna elektroda je v neposrednem stiku z raztopino, drugi dve imata stik prek solnega mosta. Elektroliza poteka v raztopini, ki jo mešamo.

VOLTAMETRIJA

Značilnosti metode:

- območje (10^{-3} do 10^{-10}) mol/L,
- ponovljivost (2 do 5) %,
- selektivnost dobra,
- hitrost srednja,
- mogoče je razlikovati različna oksidacijska stanja (speciacija).

Merilni sistem je trielektrodni potenciostat.

Voltamogram. Ilkovičeva enačba.

Nekatere elektroaktivne vrste vezi organskih spojin, kjer lahko poteče redukcija: N-N, O-O, S-S, C-N, C-O, C-S, C-X, C=C, C=N, C=O, C=S, N=N, N=O, C≡N.

DC polarografija in kapljajoča Hg elektroda (DME)

Jaroslav Heyrovský (Polarografija 1922, Nobelova nagrada za kemijo 1959).

Diferenčna pulzna voltametrika

Faradični tok.

Nefaradični tok (tem večji, čim hitrejša sprememba potenciala, razmeroma hitro pade).

Kapacitivni tok.

Pulzi z modulirano amplitudo na linearno naraščajočem vzbujevalnem napetostnem signalu.

Tok merjen neposredno pred začetkom impulza in tik pred njegovim prenehanjem.

LoD za kovine (10^{-6} do 10^{-7}) mol/L,

Ciklična voltametrika

Ciklični voltamogram:

- vzbujevalna napetost,
- pozitivni/negativni scan, hitrost preleta najpogosteje (0,01 do 10) V/s,
- katodni tok, anodni tok (i_c , i_a),
- vrh katodnega/anodnega toka (i_{pc} , i_{pa}),
- potencial katodnega vrha, potencial anodnega vrha (E_{pc} , E_{pa}),
- $E_{pc} - E_{pa} = 0,0592/z$ (reverzibilni par, 25 °C),
- $E^{o'} = (E_{pc} - E_{pa})/2$ (reverzibilni par).

Anodna stripping voltametrika

Združuje kulometrični in voltometrični pristop. Koncentriranje ((0,5 do 5) minut, mešanje, 100x koncentriranje analita), prekinitev za doseg ravnotežja, linearno naraščajoči vzbujevalni napetostni signal v pozitivni smeri v mirni raztopini brez mešanja.

LoD za kovine (10^{-6} do 10^{-9}) mol/L.

KONDUKTOMETRIJA

Vzbujevalni signal: izmenična napetost s frekvenco manj kot 0,1 MHz.

$$\{1/R\}_{\Omega^{-1}} = \{G\}_S = \{\kappa\}_{S \cdot m^{-1}} (\{A\}_{m^2} / \{l\}_m)$$

Conductance conductivity
Prevodnost specifična prevodnost

$$(G = f(c))$$

Neselektivna.

Pomen: določanje slanosti, ocena TDS.

Konduktometrična titracija $G = f(V)$

**UPORABA ELEKTROANALIZNIH METOD V PRETOČNI ANALIZI IN
KROMATOGRAFIJI**

Amperometrični detektor, potenciometrični detektor, prevodnostni detektor, elektrokemijski detektor.

Naloge

1. Koncentracijo fluorida v pitni vodi določamo s fluoridno ionskoselektivno elektrodo. Vodarna ima za koncentracijo fluorida v vodi predpisano območje ($1,00 \pm 0,1$) ppm. Analize vode opravijo vsak dan za šest vzorcev s tremi kalibracijskimi raztopinami. V vseh raztopinah pred meritvijo uravnajo pH in ionsko moč. Rezultati dnevne kontrole vode so v preglednici.

Raztopina	E (mV)	$c(F^-)$ (mol/L)
Standard 3	40,5	$1,00 \cdot 10^{-4}$
Standard 2	60,2	$5,00 \cdot 10^{-5}$
Standard 1	100,0	$1,00 \cdot 10^{-5}$
Vzorec 1	57,6	
Vzorec 2	61,0	
Vzorec 3	60,7	
Vzorec 4	59,3	
Vzorec 5	59,6	
Vzorec 6	59,4	

- a) Napišite enačbo, ki povezuje potencial in $[F^-]$!
 - b) Izračunajte enačbo kalibracijske premice in množinske koncentracije fluorida v vzorcih.
 - c) Ali je dnevno povprečje rezultatov znotraj predpisanega območja. $M_F = 18,9984$ g/mol?
2. Pri kulometriji izhajamo iz predpostavke, da se je analit pri elektroliznem procesu popolnoma pretvoril v drugo oksidacijsko stanje. Če to ni doseženo, ni smiselne povezave med električnim nabojem in množino analita. Postavimo mejo, da je pretvorba kvantitativna, če se reducira 99,99 % analita. Za koliko se mora potencial E' razlikovati od $E^{\circ'}$, da bo pretvorba kovinskega iona M^{2+} do trdne kovine kvantitativna?
 3. Karl Fischerjevo določitev vode v vzorcu smo naredili kulometrično. Analizirali smo 1,000 mL vzorca. Končno točko smo dosegli po 158 s pri toku 0,1000 mA. Koliko vode je vseboval vzorec, če rezultat izrazimo v ppm kot masno volumski delež in upoštevamo, da se za reakcijo vsake molekule vode porabita 2 elektrona?
 $A_r(O) = 15,9994$, $A_r(H) = 1,0079$