



**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  $\text{Fe}^{2+}$ , ki ima koncentracijo 0,100 mol/L, titriramo z raztopino  $\text{Ce}^{4+}$  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  $E_{\text{celice}}$  za tri primere, ki so opredeljeni v nadaljevanju.
- $$\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (x \text{ mol/L}) \mid \text{Cu}^{2+} (y \text{ mol/L}) \mid \text{Cu} \quad E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,763 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0,337 \text{ V}$$
- $x = 1; y = 1$
  - $x = 0,1; y = 0,01$
  - $x = 0,01; y = 0,1$
  - 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?
- $$\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} (x \text{ mol/L}) \mid \text{Zn}^{2+} (y \text{ mol/L}) \mid \text{Zn}$$
- 5) Izračunajte potencial celice in presodite, ali je to galvanski člen ali elektrolizna celica?
- $$\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+} (0,1 \text{ mol/L}), \text{Fe}^{2+} (1 \text{ mol/L}) \parallel \text{Tl}^+ (1 \text{ mol/L}) \mid \text{Tl}$$
- $$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = +0,771 \text{ V} \quad E^\circ_{\text{Tl}^+/\text{Tl}} = -0,34 \text{ V}$$
- Skicirajte to celico!
- 6) Skicirajte celico in izračunajte njen potencial!
- $$\text{Cu} \mid \text{Cu}^{2+} (0,01 \text{ mol/L}) \parallel \text{Cu}^{2+} (0,1 \text{ mol/L}) \mid \text{Cu}$$
- Za kakšno vrsto elektrokemijske celice gre?
- 7) Izpeljite zvezo za vpliv pH na potencial.
- $$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta E = -0,1184 \Delta \text{pH}$$
- 8) Izračunajte formalni potenciala 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.  $E^\circ = 1,00 \text{ V}$
- 9) Za primer polčlena manganat(VII), manganovi(II) ioni izpeljite enačbo za vpliv pH na potencial.
- 10) Za koliko bi se spremenil potencial polčlena iz prejšnje naloge, če bi platinasto elektrodo prenesli iz raztopine A v raztopino B?  $E^\circ = 1,51 \text{ V}$
- 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:  $[\text{MnO}_4^-] = 0,01 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Mn}^{2+}] = 0,001 \text{ mol/L}$ .
  - 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**

$$E = E(a_i) \quad a_i = \gamma_i c_i$$

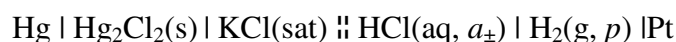
**Simbolni zapis pri potenciometriji**

Referenčna elektroda | solni most | preiskovana raztopina | indikatorska elektroda

 $E_{\text{ref}}$  $E_j$  $E_{\text{ind}}$ Primeri: Pt | H<sub>2</sub> (g,  $p = p^\circ = 10^5 \text{ Pa}$ ) | HCl(aq,  $a_{\pm} = 1$ ) || HCl(aq,  $a_{\pm} = 1$ ) | AgCl(s) | Ag

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

$$E^\circ(101325 \text{ Pa}) = E^\circ(10^5 \text{ Pa}) + 0,17 \text{ mV}$$



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

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

**Odziv ionskoselektivne elektrodne celice**Zun. ref. elektroda | KCl(aq,  $m > 3,5 \text{ mol kg}^{-1}$ ) || preiskovana raztopina | membrana | notr. ref. elektrodaZun. ref. elektroda | KCl(aq,  $m > 3,5 \text{ mol kg}^{-1}$ ) || preiskovana raztopina | steklo | H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> | AgCl | Ag

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

 $a_A$  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?

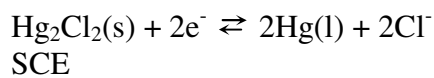
**Elektrode v potenciometriji****I. Referenčne****Kalomelova elektroda**

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**

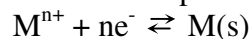
Au, Pt, grafit, steklasti ogljik.

Privzamejo potencial redoks sistema, v katerega so potopljene.

Redoks titracije.

**1.1.2. Prve vrste**

Reverzibilni par kovine in kovinskega iona



Npr.: Ag/Ag<sup>+</sup>

**1.1.3. Druge vrste**

Reverzibilni par kovine in kovinskega iona z nasičeno raztopino kovinskega iona in presežkom iona X<sup>-</sup>.

Npr.: Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>

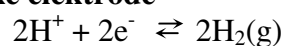
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} - 0,0592 \lg([\text{Cl}^-]/K_{\text{s}}(\text{AgCl}))$$

**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/PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ca<sup>2+</sup> ali Hg/HgEDTA<sup>2-</sup>/CaEDTA<sup>2-</sup>/Ca<sup>2+</sup>

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

**1.2 Plinske elektrode**

**2. Ionskoselektivne elektrode (ISE)**

**2.1 Primarne ISE**

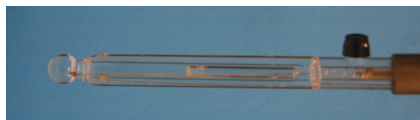
2.1.1 Nekristalne elektrode

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 |  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  | AgCl | Ag

Kombinirana pH elektroda



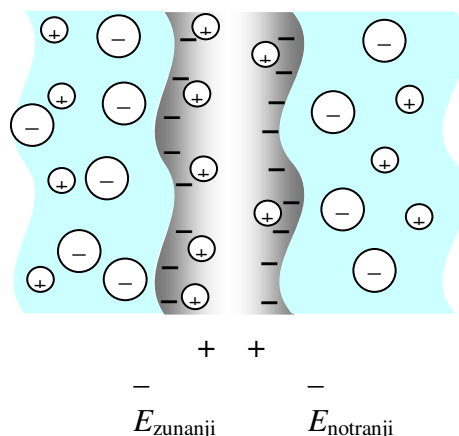
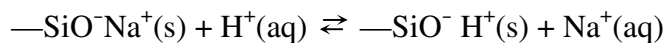
Slika 1. Kombinirana pH elektroda

***Delovanje pH elektrode***

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

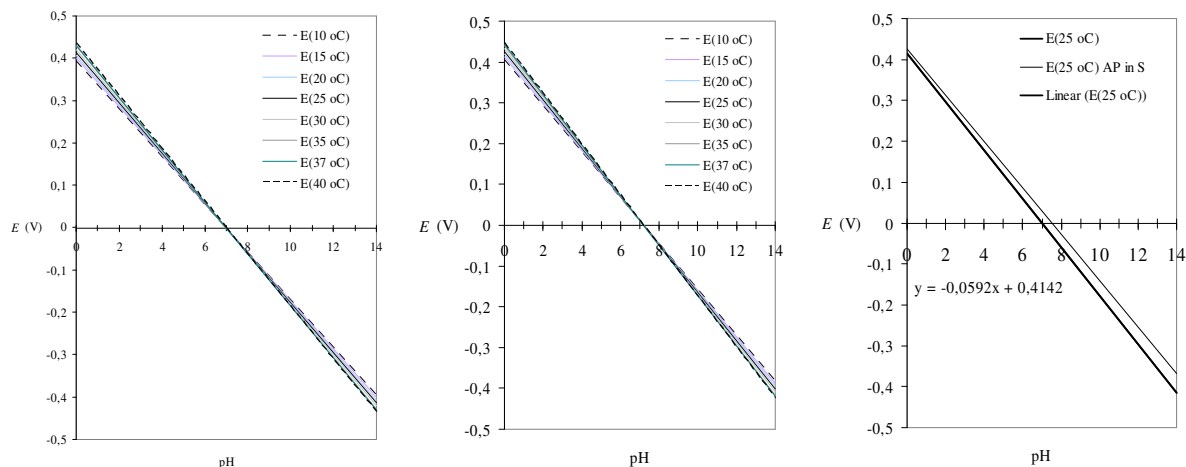
Odziv:  $a(\text{H}^+)$  od (1 do  $10^{-14}$ ) mol/L

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 <sup>3</sup> očetna kislina	4,645	4,644	4,643	4,647
+	11	10	11	11
0,1 mol/dm <sup>3</sup> natrijev acetat				
0,1 mol/dm <sup>3</sup> očetna kislina	4,712	4,713	4,715	4,722
+	8	7	7	5
0,01 mol/dm <sup>3</sup> 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*

Valinomicin 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**

$\text{LaF}_3$  ( $K_s = 7 \cdot 10^{-17}$ ) dopiran z  $\text{EuF}_2$ . Ionska izmenjava  $\text{F}^-$ .

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

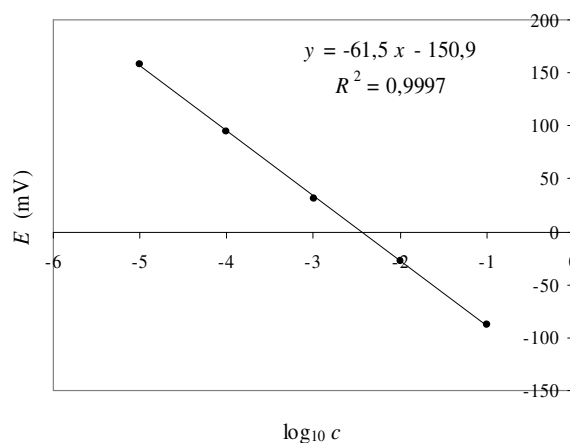
Pri  $\text{pH} > 10$  tvori  $\text{OH}^-$  netopno sol z  $\text{La}^{3+}$ , ki se adsorbira na površino elektrode in povzroča previsok rezultat meritve.

## 2.1.2.2 S heterogeno membrano

**ISE za določanje jodidnih ionov**

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

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

**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  $\text{CO}_2$** 

Določitev prostega/celotnega  $\text{CO}_2$ .

**Elektroda za  $\text{NH}_3$** 

## 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

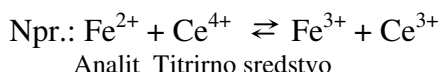
Titracijska krivulja.

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 potenciala 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  $\text{AgNO}_3$ ,  $a_{\text{Ag}^+} = 0,0100 \text{ mol/L}$  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  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{KCl } 1 \text{ mol/L}$ ,  $E = 0,228 \text{ V}$ ) 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  $2000 \text{ mg/L}$ , 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.  $\text{Cu}^{2+}$  (+0,34 V) in  $\text{Ag}^+$  (+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.:  $\text{Cu}^{2+}$  ali  $\text{Ag}^+$  (bolje  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ )

Anodna reakcija npr.:  $\text{Pb}^{2+}$

## KULOMETRIJA

Merjena veličina: električni naboj  $Q = \int I dt$ .

Izraba toka mora biti 100 %.

### Kulometrija pri nadzorovanem potencialu

Tok s časom pada eksponentno, tok moramo integrirati po času ( $Q = \int I dt$ ). 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.

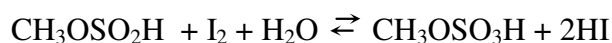
Tabela 4. Primeri kulometričnih titracij

Določena sestavina	Reagent	Prekurzor	Vrsta titracije
$\text{Cl}^-$	$\text{Ag}^+$	Ag anoda	Karl Fischer
$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Cl}_2$	HCl	
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{I}_2, \text{I}_3^-$	KI (pH < 9)	
Organske kisline	$\text{OH}^-$	$\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$\text{HEDTA}^{3-}$	$\text{HgNH}_3\text{EDTA}^{2-}$	

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  $\text{Cu}^{2+}$  v vzorcu, če je bila količina elektrenine potrebne za popolno redukcijo  $\text{Cu}^{2+}$  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)

$$I = k \cdot c$$

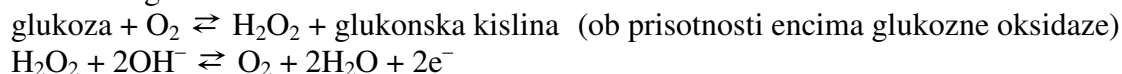
### Amperometrični senzorji

#### *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 $\text{H}_2\text{O}_2$ )	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 ( $\mu\text{A}$ ) pri konstantni napetosti med njima, ki je od nekaj mV do enega volta. Tok teče samo, če sta v raztopini elektroaktivni sestavini, od katerih ena reagira na katodi in druga na anodi.

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

Titracija po Karl Fischerju.

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

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

### ***Enelektrodni 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).

### **Diferencialna pulzna voltametrij**

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 voltametrij**

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 voltametrij**

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 sta pri reakciji vsake molekule vode udeležena dva elektrona?  
 $A_r(O) = 15,9994$ ,  $A_r(H) = 1,0079$