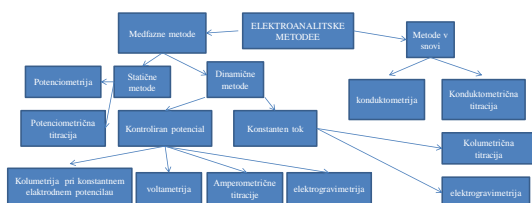


## ELEKTROANALIZNE METODE

### DELITEV METOD



### POTENCIOMETRIJA

- Osnovni princip: merjenje potenciala elektrokemijskega člena, med polčlenoma ni toka,  $I = 0$ .
- Uporaba: merjenje končne točke titracije ali direktno merjenje potenciala polčlena in s tem koncentracije (ionoselektivne elektrode).
- Aparatura za potenciometrijo je relativno poceni in preprosta:
  - a) Indikatorska elektroda.
  - b) Referenčna elektroda,
  - c) Instrument za merjenje napetosti.
- V večini elektroanalitskih aplikacij je pomembno, da je poznan potencial enega polčlena, je konstanten in ni odvisen od zunanjih sprememb (c, T).

## Nernstova enačba

Odvisnost potenciala od koncentracije podaja

Nernstova enačba:

Za reakcijo  $A + ne^- = B$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B}{a_A}$$

Pri 25°C:  $E = E^\circ - 0,059/n \log [B]^b/[A]^a$

$E^\circ$  standardni elektrodni potencial

R plinska konstanta 8,314 J/mol

T absolutna temperatura

F Faradayeva konstanta 96500 As

n število elektronov, ki v reakciji sodelujejo

a aktivnost

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Elektrode

Referenčne elektrode:

- Reverzibilnost, potencial skladno z Nernstovo enačbo,
- Potential se ne sme časovno spreminjati,
- Pri morebitnem majhnem toku med polčlenoma po prekinitvi hitra vzpostavitev potenciala.

---

---

---

---

---

---

---

---

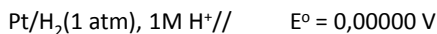
---

---

## Referenčne elektrode

Standardna vodikova elektroda

Shema:



Vsi standardni elektrodni potenciali so podani

glede na standardno vodikovo elektrodo

(SHE)- osnovna

---

---

---

---

---

---

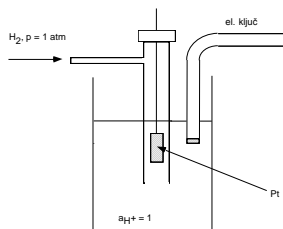
---

---

---

---

## Standardna vodikova elektroda




---

---

---

---

---

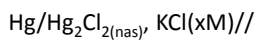
---

---

---

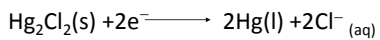
## Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda (SCE)



KCl vzdržuje stalno ionsko moč

Reakcija:



- Nekoliko večja temperaturna odvisnost,
- Počasneje vzpostavlja topnostno ravnotežje.

---

---

---

---

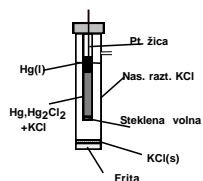
---

---

---

---

## Shema kalomelove elektrode




---

---

---

---

---

---

---

---

## Kalomelova elektroda

Kalomelova elektroda: Lahko uporabimo različno koncentracijo KCl!

0,1M: najmanj občutljiva na spremembe temperature

Nasičena kalomelova elektroda (SCE): enostavna za izdelavo in vzdrževanje

Potencial SCE:

$E = 0,244 \text{ V}$

## Potencial vs SCE

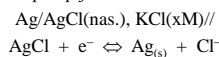
Če podajamo potencial proti nasičeni kalomelovi elektrodi, moramo upoštevati njen potencial (0,244 V).

Primeri:

	$E^{\circ}_{\text{SHE}}$	$E^{\circ}_{\text{SCE}}$
$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$	0,800	0,556
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763	-1,007

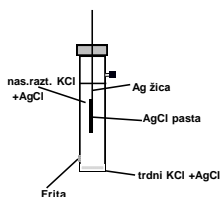
## Ag/AgCl referenčna elektroda

- Je širše uporabna kot kalomelova,
- Sestoji iz Ag žičke potopljene v nasičeno raztopino KCl



- Lahko jo uporabljamo tudi pri  $T > 60^{\circ}\text{C}$ .
- Pri uporabi pozoren:
  - a) Nivo zunanje razt. nižje od nivoja razt. v referenci,
  - b) Paziti na čistočo kontakta.

## Ag/AgCl referenčna elektroda




---

---

---

---

---

---

---

---

## Indikatorske elektrode

- Morajo hitro zaznati spremembo koncentracije analita,
- Meritve morajo biti ponovljive
- Ločimo več tipov indikatorskih elektrod:
  - a) Kovinske indikatorske elektrode
  - b) Membranske indikatorske elektrode
  - c) Inertne elektrode

---

---

---

---

---

---

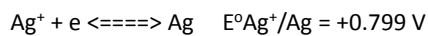
---

---

## 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>



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

$$E = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0,059 p\text{Ag}$$

---

---

---

---

---

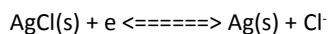
---

---

---

## 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.



$$E_{ind} = 0,222 + 0,0592 pCl$$

---

---

---

---

---

---

---

---

## Elektroda 2. reda

Kovinska elektroda, ki zazna spremembo aktivnosti aniona, ki s kovinskimi ioni tvori težko topno oborino ali stabilen kompleks

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

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

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

---

---

---

---

---

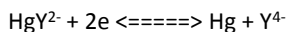
---

---

---

## Indikatorske elektrode 2. reda

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



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

---

---

---

---

---

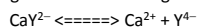
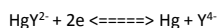
---

---

---

### Indikatorske elektrode 3. reda

- Kovinska elektroda, ki s primerno pripravo zazna spremembo aktivnosti drugega kationa v raztopini vzorca.



$$E_{\text{ind}} = K' - 0,0592 pCa$$

---

---

---

---

---

---

---

---

### 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:

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

---

---

---

---

---

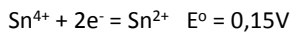
---

---

---

**Izračun potenciala: primer (1):**

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



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

---

---

---

---

---

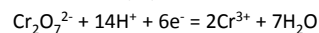
---

---

---

**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 pH = 0,0



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

$$E = E^\circ - 0,0592/6 \log [\text{Cr}^{3+}]^2 / [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}$$

$$= 1,33\text{V} - 0,0592/6 \log (1,5)^2 / (0,05)(1)^{14}$$

$$= 1,00\text{V}$$

---

---

---

---

---

---

---

---

**Primer:**

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



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

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

$$\log [\text{Ag}^+] = -0,108/0,0592$$

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

---

---

---

---

---

---

---

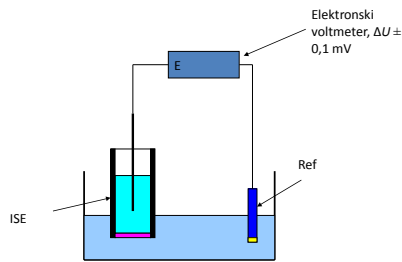
---



## Membranske elektrode

- Mnogo razvitih membranskih elektrod je komercialno dostopnih, imenujemo jih ISE ali plon elektrode.
- Razdelitev membran:
  - ☐ **Elektrode z membranami iz kristalov**
    - Monokristali LaF3 za F<sup>-</sup>
    - Polikristalinični ali mešani kristali Ag2S za S<sup>2-</sup> in Ag<sup>+</sup>
  - ☐ **Nekristalinične membrane**
    - Steklo
    - Tekočinski ionski izmenjevalec
  - ☐ **Imobilizirana tekočina v trdnem polimeru** (polivinil klorid za matriks)
    - **ISE mora imeti naslednje lastnosti:**
      - a) Minimalna topnost v analitu
      - b) Električno prevodnost
      - c) Selektivnost, pomembno, da matriks ne reagira z analitom

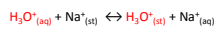
### Ionsko selektivne elektrode - ISE



26

## Steklena elektroda

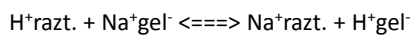
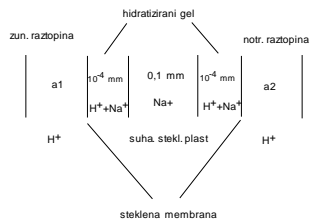
- Steklena elektroda je specifični senzor H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ionov.
- Potencialna razlika na membrani nastane zaradi izmenjave H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ionov, z Na<sup>+</sup> ioni v hidratiziranem sloju membrane:



$$K_i = \frac{a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{st}} a(\text{Na}^+)_{\text{aq}}}{a(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{aq}} a(\text{Na}^+)_{\text{st}}}$$

27

## Steklena elektroda-shema

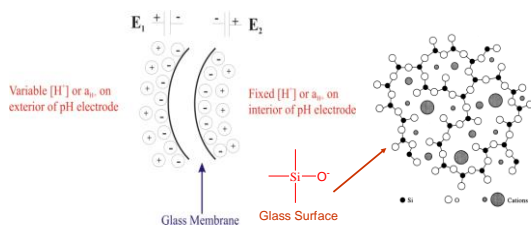


$a_2 = \text{konst}$

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

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

## Steklena elektroda



Na fazni meji membrana-topilo nastane razlika potencialov zaradi preferenčne adsorpcije  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionov na steklo:  
 $\text{Si-O}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrow \text{Si-O-H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

$$\Delta E = E_1 - E_2 \rightarrow E_m = K - 0.0591 \text{ pH}$$

30

## Steklene elektrode



31

---

---

---

---

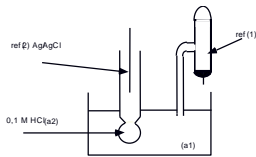
---

---

---

---

## Membranske elektrode




---

---

---

---

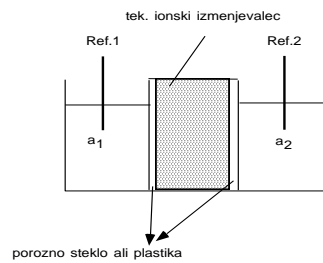
---

---

---

---

## Tekočinska ionoselektivna elektroda




---

---

---

---

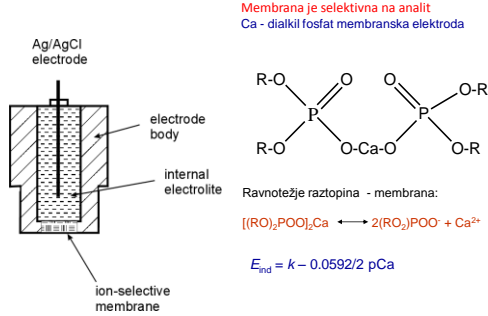
---

---

---

---

Elektrode s tekočinsko membrano – Ca-ISE




---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Trdne ionoselektivne elektrode

Fluoridna ionoselektivna elektroda  
Membrana je iz monokristala  $LaF_3$ , ki je zaradi večje prevodnosti dopiran z La ali drugimi elementi iz skupine redkih.

Elektroda ima 1000 krat večjo občutljivost za F- kot za ostale anione.

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

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

### Ionoselektivne elektrode

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

Elektrode:  $NH_3$ ,  $NH_4^+$ ,  $SO_2$ ,  $H_2SO_3$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_2$ ,  $S^{2-}$ ,  $H_2S$ ,  $CN^-$ ,  $HCN$ ,  $F^-$ ,  $HF$  itd.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

Elektrode s tekočo izmenjalno membrano

- kationi → kationska izmenjalna membrana
- anioni → anionska izmenjalna membrana

Analyte Ion	Concentration Range, M	Interferences <sup>a</sup>
Ca <sup>2+</sup>	10 <sup>0</sup> to 5 × 10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-5</sup> Pb <sup>2+</sup> ; 4 × 10 <sup>-3</sup> Hg <sup>2+</sup> ; H <sup>+</sup> ; 6 × 10 <sup>-3</sup> Sr <sup>2+</sup> ; 2 × 10 <sup>-2</sup> Fe <sup>2+</sup> ; 4 × 10 <sup>-2</sup> Cu <sup>2+</sup> ; 5 × 10 <sup>-2</sup> Ni <sup>2+</sup> ; 0.2 NH <sub>3</sub> ; 0.2 Na <sup>+</sup> ; 0.3 Tris <sup>+</sup> ; 0.3 Li <sup>+</sup> ; 0.4 K <sup>+</sup> ; 0.7 Ba <sup>2+</sup> ; 1.0 Zn <sup>2+</sup> ; 1.0 Mg <sup>2+</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> to 7 × 10 <sup>-6</sup>	5 × 10 <sup>-7</sup> ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-6</sup> I <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-5</sup> ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-4</sup> CN <sup>-</sup> ; 10 <sup>-3</sup> Br <sup>-</sup> ; 10 <sup>-3</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-3</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 3 × 10 <sup>-3</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-2</sup> Cl <sup>-</sup> ; 8 × 10 <sup>-2</sup> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; 0.2 OAc <sup>-</sup> ; 0.6 F <sup>-</sup> ; 1.0 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> to 7 × 10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup> ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-6</sup> I <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-5</sup> ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; 10 <sup>-4</sup> CN <sup>-</sup> ; 7 × 10 <sup>-4</sup> Br <sup>-</sup> ; 10 <sup>-3</sup> HS <sup>-</sup> ; 10 <sup>-2</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 2 × 10 <sup>-2</sup> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; 3 × 10 <sup>-2</sup> Cl <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-2</sup> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; 0.2 OAc <sup>-</sup> ; 0.6 F <sup>-</sup> ; 1.0 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	10 <sup>0</sup> to 7 × 10 <sup>-6</sup>	2 × 10 <sup>-3</sup> I <sup>-</sup> ; 2 × 10 <sup>-2</sup> ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; 4 × 10 <sup>-2</sup> CN <sup>-</sup> ; Br <sup>-</sup> ; 5 × 10 <sup>-2</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ; NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; 2 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ; CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ; Cl <sup>-</sup> ; H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ; HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ; PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; OAc <sup>-</sup> ; F <sup>-</sup> ; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
K <sup>+</sup>	10 <sup>0</sup> to 10 <sup>-6</sup>	3 × 10 <sup>-4</sup> Cs <sup>+</sup> ; 6 × 10 <sup>-3</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ; Tl <sup>+</sup> ; 10 <sup>-2</sup> H <sup>+</sup> ; 1.0 Ag <sup>+</sup> ; Tris <sup>+</sup> ; 2.0 Li <sup>+</sup> ; Na <sup>+</sup>
Water Hardness (Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> )	10 <sup>-3</sup> to 6 × 10 <sup>-6</sup>	3 × 10 <sup>-3</sup> Cu <sup>2+</sup> ; Zn <sup>2+</sup> ; 10 <sup>-4</sup> Ni <sup>2+</sup> ; 4 × 10 <sup>-4</sup> S <sup>2-</sup> ; 6 × 10 <sup>-5</sup> Fe <sup>2+</sup> ; 6 × 10 <sup>-4</sup> Ba <sup>2+</sup> ; 3 × 10 <sup>-2</sup> Na <sup>+</sup> ; 0.1 K <sup>+</sup>

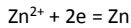
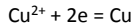
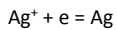
37

## Potenciometrija

Odvisnost potenciala od koncentracije zvrsti lahko uporabimo za določevanje koncentracij  
Potenciometrične metode.

Najpreprostejši primer:

Kovinsko žico pomočimo v raztopino njenih ionov



## Direktna potenciometrija

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

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

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

K' moramo določiti eksperimentalno s standardnimi raztopinami.

## Direktna potenciometrija

- Je enostavna in hitra, zahteva samo merjenje potenciala z indikatorsko elektrodo v raztopini z analitom in primerjavo z potencialom standarda.
- **Dogovor:** indikatorska elektroda je vedno **katoda**, referenčna je **anoda**.
- $E_{\text{elena}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref.}} + E_{\text{jun.}}$
- $E_{\text{elena}} = k - 0,0592/n \text{ pX} \Rightarrow$  velja za katione
- $E_{\text{elena}} = k + 0,0592/n \text{ pX} \Rightarrow$  velja za anione
- **Kalibracijska metoda:**
- Konstanta  $k$  v enačbah vsebuje  $mm$  več drugih konstant, določimo jo eksperimentalno z merjenjem enega ali več standardov z znano koncentracijo analita.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Direktna potenciometrija

- **Nekatere slabosti za kontinuirano merjenje:**
- a) Problem točnosti in natančnosti, junction potencial se med kontinuiranimi meritvami lahko spreminja.
- b) Vedno merimo aktivnost analita in ne celotne koncentracije.
- **Načini merjenja:**
- Umeritvena krivulja: pripravljene raztopine standardov čim bližje sestavi vzorca.
- Metoda standardnega dodatka.

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Direktna potenciometrija

- Največ uporabljena steklena pH elektroda.
- Lahko meri v prisotnosti močnih oksidantov ali reductentov, raztopljenih plinov in celo proteinov.
- Lahko merimo v zelo viskoznih in celo amorfnih vzorcih.
- Z mikroelektrodami v majhnih kapljicah tekočine in celo v celicah.
- **Pozorni na nekatere napake:**
- Alkalna,
- Kislinska,
- Posušena, dehidratirana membrana,
- Majhna ionska moč v raztopini lahko povzroči spremembo junction potenciala,
- Nepravilni pH puferskih raztopin za umerjanje

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

## Potenciometrične titracije

### Potenciometrične titracije

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

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

---



---



---



---



---

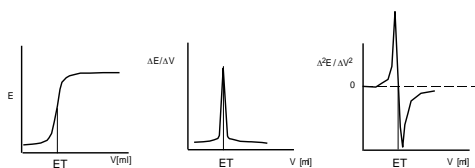


---



---

## Potenciometrične titracije




---



---



---



---



---



---



---