



Fakulta rybářství
a ochrany vod
Faculty of Fisheries
and Protection
of Waters

Jihočeská univerzita
v Českých Budějovicích
University of South Bohemia
in České Budějovice
Czech Republic

ZÁKLADY ANALYTICKÉ CHEMIE

Instrumentální metody
- Elektroanalytické metody





Elektroanalytické metody

Elektrochemické metody

= založené na redoxní reakci

- Analyt se stanovuje ze změřeného napětí, proudu či náboje spojeného s jeho oxidací či redukcí
- Potenciometrie (pH, ISE), voltametrie (polarografie), ampérometrie, coulometrie, elektrogravimetrie

Elektrometrické metody

= založené na měření určité elektrické vlastnosti roztoku jako celku

- Analyt se stanovuje např. ze změřené vodivosti
- Konduktometrie



Elektroanalytické metody

Teoretické základy elektrochemických metod

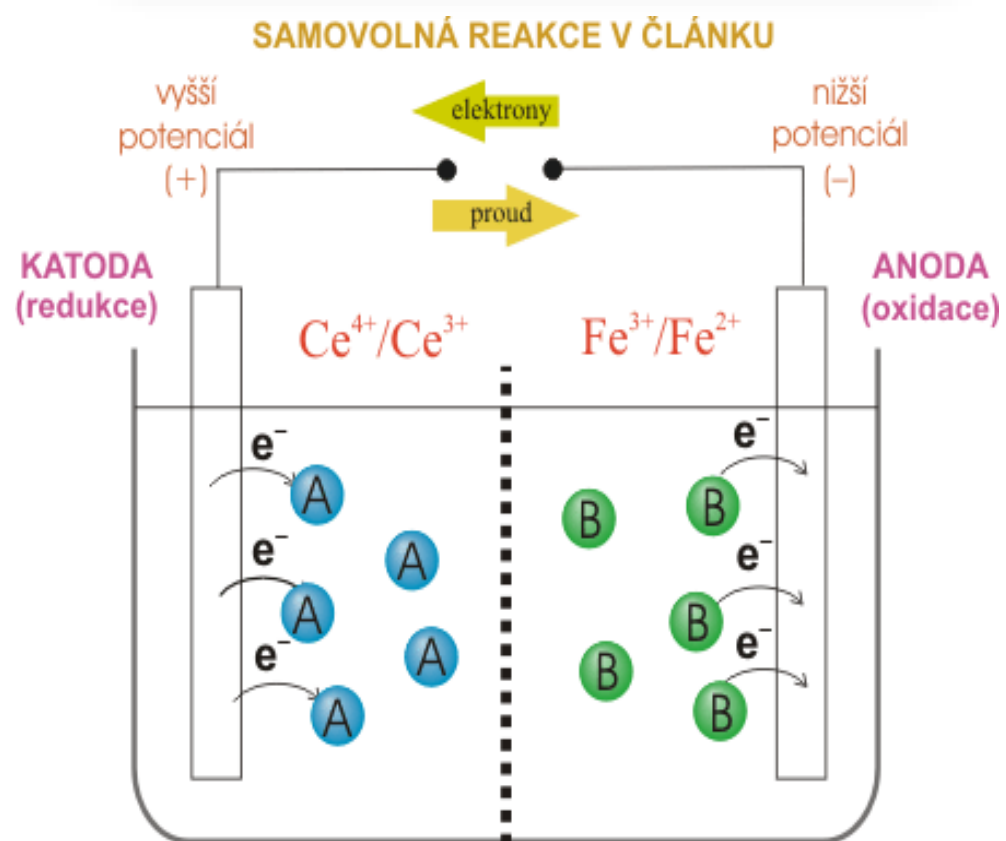
- Elektrochemický článek – základním prvkem všech elektroanalytických metod založených na redoxní reakci
- Redoxní reakce neprobíhají přímo v roztoku jako např. u redoxních titrací, ale elektrochemickém článku (cele)
- Redoxní „partneři“ jsou fyzicky odděleni – přenos elektronů probíhá vnějším vodičem
- Redoxní „partneři“ = elektrody – anoda a katoda
- Anoda – elektroda, na které dochází k oxidaci
- Katoda – elektroda, na které dochází k redukci
- Elektrody spojeny solným můstkem



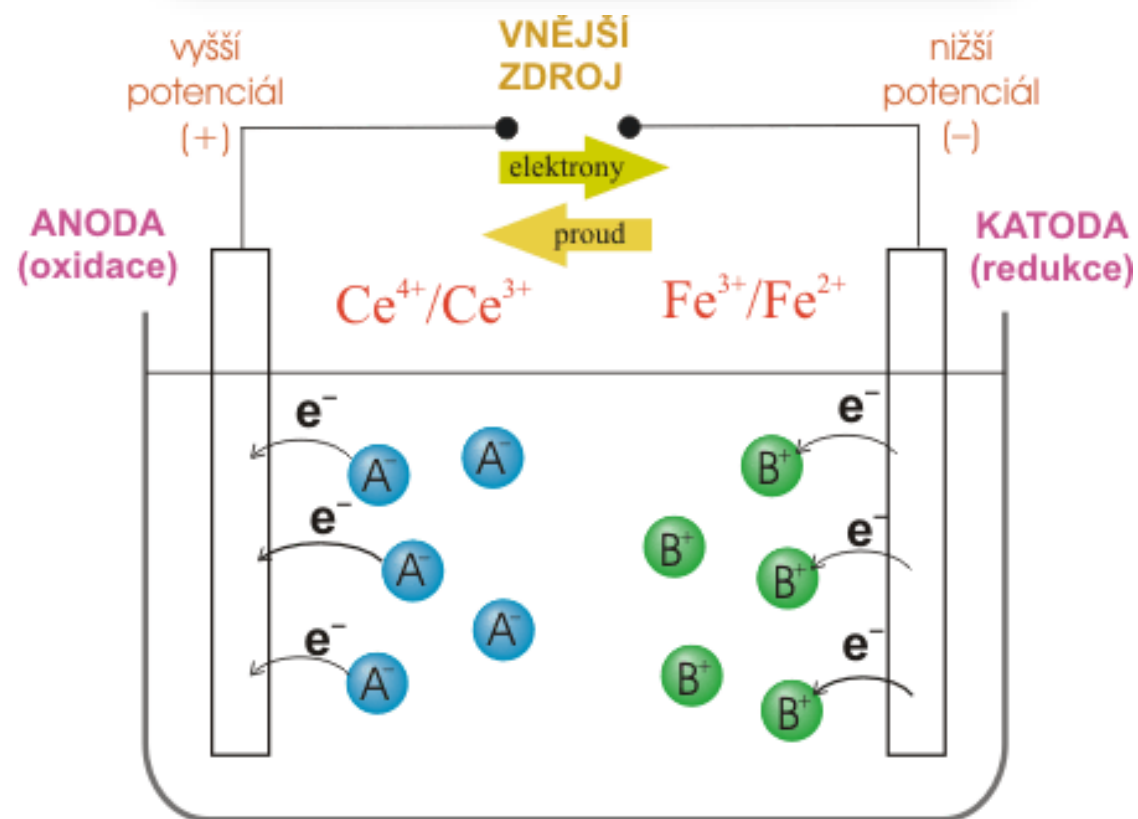
Elektroanalytické metody

Teoretické základy elektrochemických metod

Galvanický článek



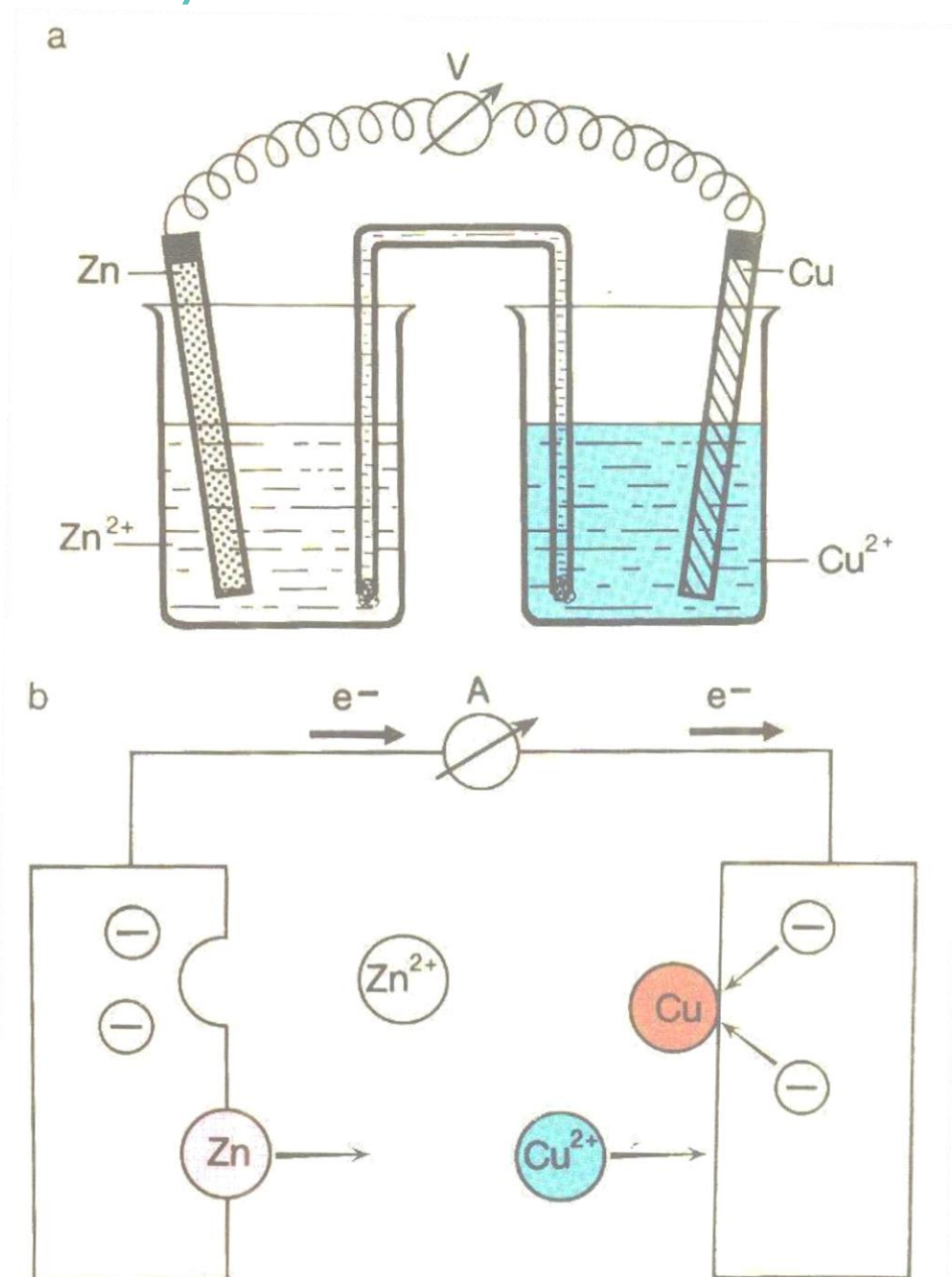
Elektrolytický článek





Elektroanalytické metody

Teoretické základy elektrochemických metod



Galvanický článek (Danielův)

a – vznik elektrického napětí mezi elektrodami v galvanickém článku,
b – změny probíhající při vybíjení galvanického článku



Elektroanalytické metody

Teoretické základy elektrochemických metod

- I. Článkem neprochází proud, měří se potenciál mezi elektrodami – **potenciometrie** (pH, ISE)
- II. Článkem prochází proud, dochází k elektrolýze
 - I vs. U – **voltametrie, polarografie; ampérometrie**
 - měří se hmotnost vyloučené látky – **elektrogravimetrie**,
 - měří se elektrický náboj – **coulometrie**



Elektroanalytické metody

Potenciometrie

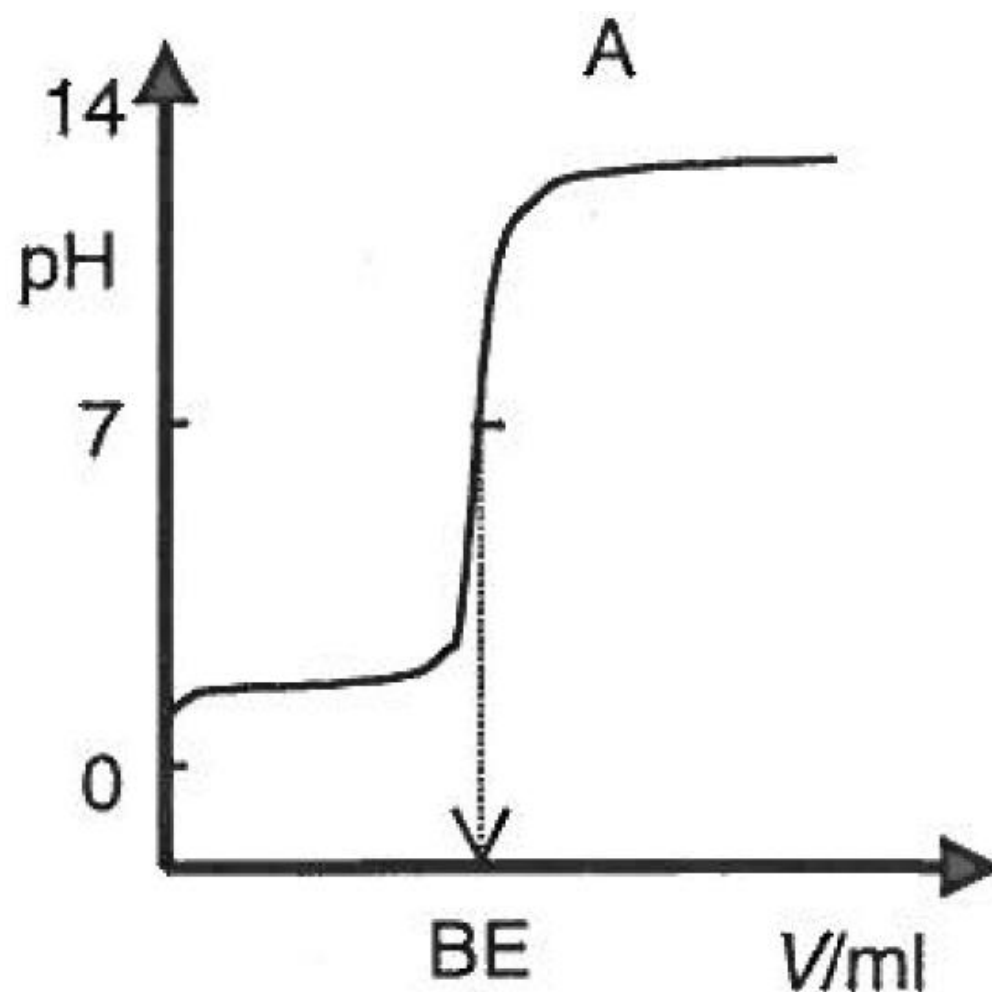
- Metoda založena na měření rovnovážného napětí galvanického článku
- Článek sestaven z měrné (indikační) elektrody a srovnávací (referentní) elektrody
- Potenciál měrné elektrody závisí na koncentraci sledované látky
- Potenciál srovnávací elektrody je konstantní
- Rovnovážné napětí, které je rozdílem těchto dvou potenciálů, je mírou koncentrace sledované látky



Elektroanalytické metody

Využití potenciometrie

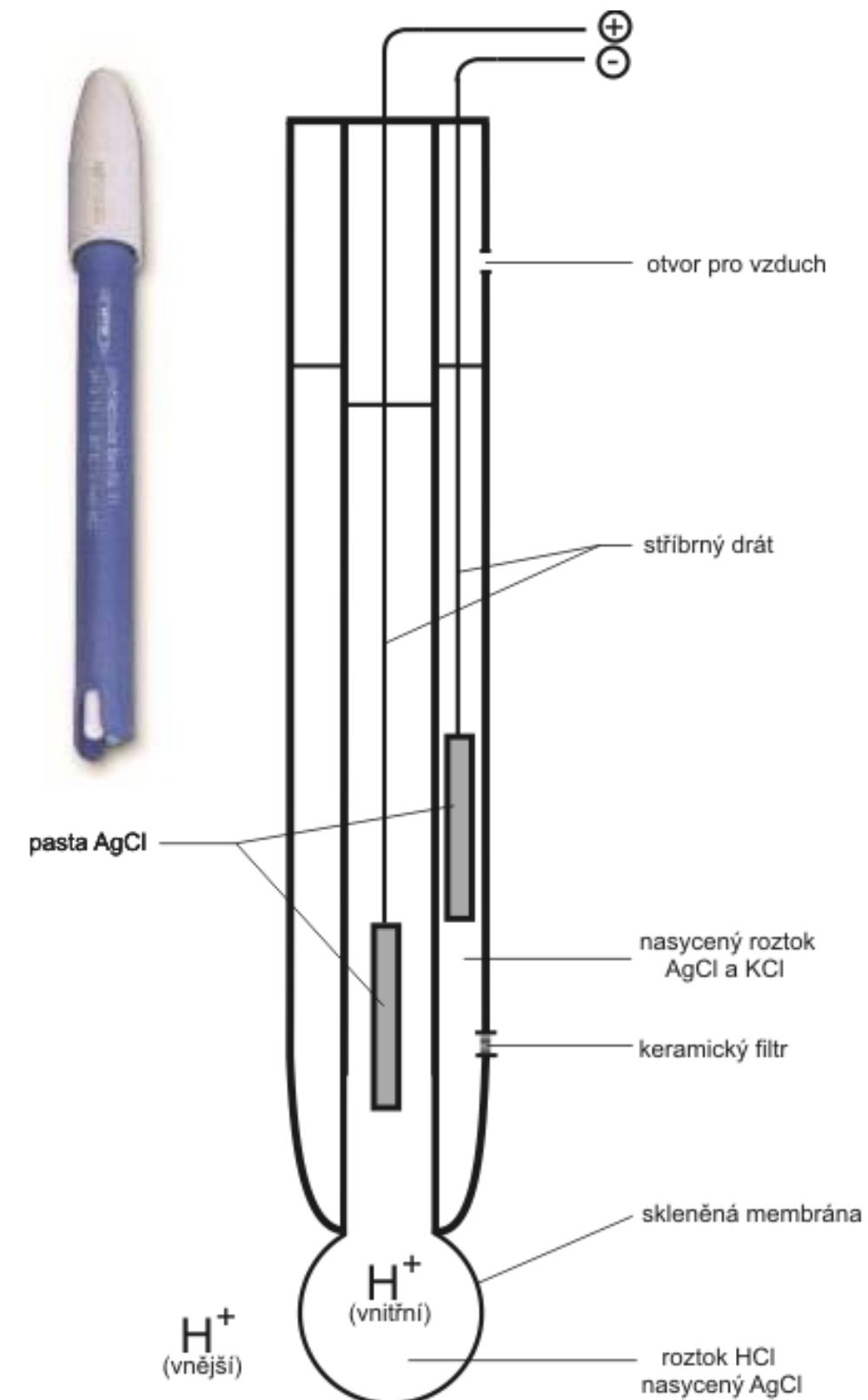
- Přímá potenciometrie – ISE = iontově selektivní elektrody (NH_4^+ , NO_3^- , Cl^-)
- Potenciometrické titrace – sledování závislosti napětí článku na objemu přidávaného titračního činidla a z titrační křivky se vyhodnotí bod ekvivalence





Měření pH

- Nejběžnější kombinovaná skleněná elektroda
- Skleněná membrána (banička) propustná pro H^+ a nepropustná pro jiné ionty. Ve vnitřním elektrolytu je ponořený stříbrný drátek potažený vrstvou AgCl. Podle kyselosti měřeného roztoku se mění koncentrace H^+ uvnitř baničky. Ionty Cl^- membránou neprocházejí, a tak aby byla zachována elektroneutralita roztoku, dochází k reakci na elektrodě
- Ponoříme-li elektrodu do kyselého roztoku, nadbytek H^+ iontů začne z pasty AgCl uvolňovat více iontů Cl^- . Tím se spotřebuje více elektronů ze stříbrného drátku a elektroda získá vůči referentní kladnější napětí. V zásaditém prostředí bude nadbytek Cl^- odevzdávat své elektrony a na elektrodě bude zápornější napětí.





Elektroanalytické metody

Voltametrie a polarografie

- Dochází k elektrolýze vzorku
- Do vzorku je ponořena pracovní elektroda, která je polarizovaná a referentní elektroda
- V případě, že ve vzorku není látka, která by se redukovala či oxidovala, zůstává pracovní elektroda polarizovaná a proud jí neteče. V opačném případě dojde k depolarizaci elektrody a teče jí proud
- **Na pracovní elektrodě se s časem mění potenciál a sleduje se proudová odezva (= měří se procházející proud) v závislosti na potenciálu - velikost proudu je mírou koncentrace analytu**
- V polarografii se jako pracovní elektroda používá rtuťová kapková elektroda
- Analytické aplikace:
 - o stanovení prvků, např.: Zn, Cu, Cd, Pb, Sn, Ni
 - o stanovení organických látek (aldehydy, chinony, nitrosloučeniny atd.)



Elektroanalytické metody

Ampérometrie

- Dochází k elektrolýze vzorku
- Metoda odvozena od voltametrie, lze použít stejnou instrumentaci jako u voltametrie
- Analyt je stanoven z velikosti proudu tekoucího pracovní elektrodou na níž je **vložen konstantní potenciál**, tzn. proud je přímo úměrný koncentraci elektroaktivní látky
- Analytické aplikace
 - o přímá ampérometrie: měření koncentrace rozpuštěných plynů (kyslík), měření konc. látek, které reagují s kyslíkem nebo chemickou reakcí generují kyslík
 - o ampérometrické titrace



Elektroanalytické metody

Coulometrie a elektrogravimetrie

- Ve vzorku probíhá elektrolýza na pracovní elektrodě
- Analyt v důsledku elektrolýzy kvantitativně reaguje na určitý produkt
- Elektrogravimetrie = obsah analytu se stanovuje z hmotnosti produktu vyloučeného na pracovní elektrodě
- Coulometrie = obsah analytu se určuje z velikosti elektrického náboje prošlého při reakci článkem
- Vztah mezi hmotností látky a nábojem potřebným pro její elektrochemickou přeměnu dán Faradayovým zákonem:

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} ,$$

m [g] – hmotnost látky, M [g/mol] – molární hmotnost,

Q [C] – prošlý náboj, n – počet elektronů, F – Faradayova konstanta



Elektroanalytické metody

Konduktometrie

- Elektrometrická metoda (metoda měřící určitou elektrickou vlastnost roztoku jako celku)
- Měří se elektrická vodivost G [Ω^{-1} , S] – charakterizuje schopnost vzorku vést elektrický proud
- Hlavními vodiči v roztoku – ionty
- Neselektivní analytická metoda – poskytuje informaci o totálním obsahu látek v roztoku (na vodivosti se podílejí všechny látky v roztoku)

Použitá literatura:

- Opekar, F., Jelínek, I., Rychlovský, P., Plzák, Z., 2010. Základní analytická chemie, UK-Karolinum, Praha.
- Klouda, 2003. Moderní analytické metody, Nakladatelství Pavel Klouda.
- WikiSkripta
- Kubáček, 2011. Základy fyzikální chemie. Multimediální elektronický výukový materiál. Masarykova univerzita, Brno.