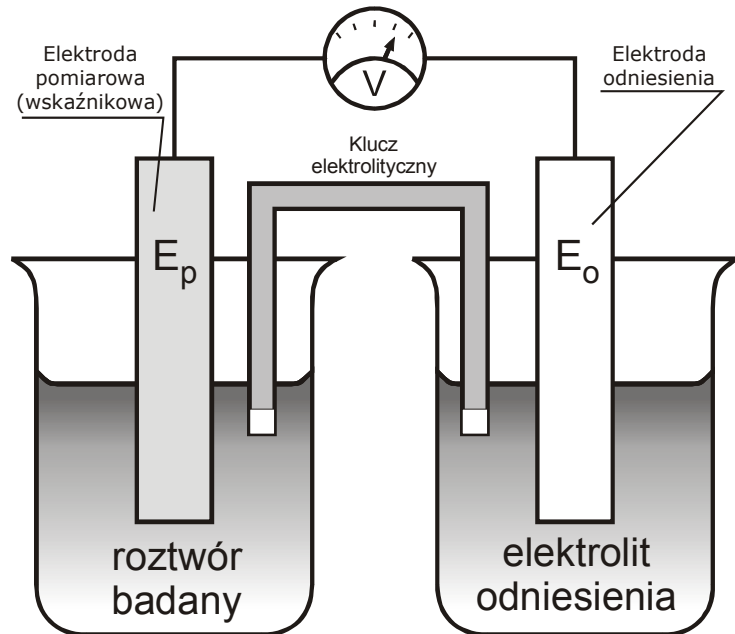


Podział metod elektrochemicznych

1. *potencjometryczne* – mierzymy *potencjał elektrody*, który jest funkcją aktywności analitu(ów) w roztworze
 1. potencjometria bezpośrednia
 2. miareczkowanie potencjometryczne
2. *kulometryczne* – mierzymy *ładunek* niezbędny do utlenienia lub redukcji;
 1. analitu – kulometria bezpośrednia
 2. titranta – miareczkowanie kulometryczne
3. *konduktometryczne* – mierzymy *opór* (przewodnictwo) badanego roztworu
 3. konduktometria bezpośrednia
 4. miareczkowanie konduktometryczne
4. *woltamperometryczne* – mierzymy *prąd* płynący pomiędzy elektrodami, do których przykłada się *stałe lub zmienne w czasie napięcie*
 5. polarografia – wielkość *prądu* jest funkcją *liniowo zmiennego w czasie napięcia przyłożonego do elektrod*
 6. woltamperometria inwersyjna – wielkość *prądu* jest funkcją *liniowo zmiennego w czasie napięcia przyłożonego do elektrod*, przy czym na jednej w elektrod *uprzednio elektrolitycznie wydzielono anality*
 7. miareczkowanie amperometryczne – mierzymy *prąd* płynący pomiędzy elektrodami *przy stałym, ściśle określonym napięciu przyłożonym do elektrod*
5. elektrolityczne – mierzymy masę produktów elektrolizy

Potencjometria

Zasada potencjometrii opiera się na wykorzystaniu faktu, iż potencjał elektryczny (E) odpowiednio dobranej elektrody zależy od składu roztworu, w którym jest ona zanurzona.



Schemat najprostszego układu do pomiarów potencjometrycznych

Aby zmierzyć potencjał dowolnej elektrody należy zbudować ogniwo – czyli odpowiednio połączyć dwie elektrody. Mierząc siłę elektromotoryczną (SEM) takiego ogniwa możemy, na podstawie równania *Nernsta*, wyznaczyć skład badanego roztworu.

Ogniwo pomiarowe składa się z elektrody pomiarowej (E_p), której potencjał *zależy od stężenia (aktywności) oznaczanego jonu*, i elektrody odniesienia (E_o), której potencjał jest w trakcie pomiarów *stały i niezależny od stężenia oznaczanego jonu*.

Potencjał elektrody pomiarowej

Potencjał elektrody (układu redox) opisuje równanie Nernsta:

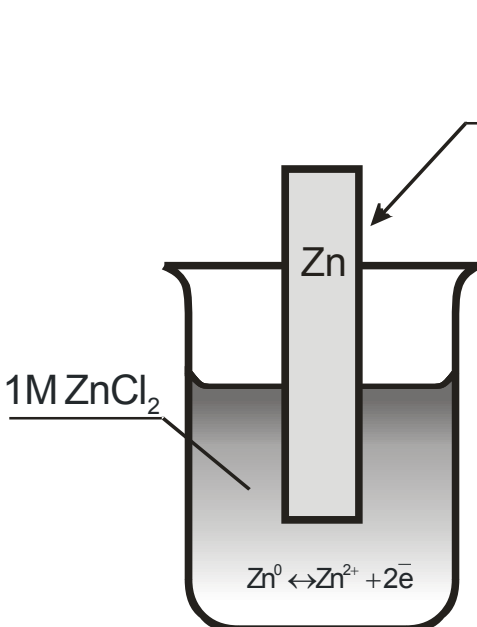
$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{utl.}}{a_{red.}} \quad (1)$$

Przykład:

Po zanurzeniu kawałka cynku do roztworu jego soli np. chlorku cynku $ZnCl_2$ ustala się równowaga chemiczna pomiędzy powierzchnią metalu a roztworem. Równowagę tę można scharakteryzować następującym równaniem chemicznym:



a potencjał powstałego układu redoks (elektrody cynkowej) opisać poniższymi wzorami:


$$E_{Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}$$

Dla ciał stałych $a=1$ tak więc:

$$E_{Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{1}$$

i ostatecznie:

$$E_{Zn} = E_{Zn^{2+}/Zn}^0 + \frac{RT}{2F} \ln (a_{Zn^{2+}})$$

Potencjał elektrody pomiarowej

W praktyce równanie (1) często występuje w nieco innych postaciach:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{c_{utl.}}{c_{red.}} \quad (2)$$

oraz:

$$E = E^0 \pm \frac{0,059}{z} \log c_i \quad (3)$$

+ – dla kationów

- – dla anionów

Postać (2) ma zastosowanie przy miareczkowaniu potencjometrycznym. Ze wzoru (3) korzysta się opisując potencjał elektrod I-szego rodzaju, oraz (z pewnymi ograniczeniami) elektrod jonoselektywnych.

W obu przypadkach (2) i (3) przyjęto uproszczenie polegające na zastąpieniu aktywności substancji, jej stężeniem. W przypadku roztworów rozcieńczonych (c poniżej 0,01M) nie powoduje to istotnego błędu.

Liczbę 0,059 uzyskano podstawiając za R i F odpowiednie stałe fizykochemiczne, zamieniając logarytm naturalny na dziesiętny i przyjmując, że pomiarów dokonuje się w temperaturze 25 °C (298 K).

Potencjał elektrody pomiarowej

Często wartość $\pm \frac{0,059}{z}$ oznacza się symbolem S (*ang. slope – nachylenie*),

a równanie (3) przyjmuje postać:

$$E = E^0 + S \log c_i \quad (4)$$

Wartość S informuje nas, jak duży wpływ na zmianę *potencjału* elektrody ma zmiana *stężenia* badanego jonu.

Teoretycznie, dla jonów jednowartościowych wartość S wynosić powinna $\pm 0,059V$, dla dwuwartościowych $\pm 0,0295V$ itd.

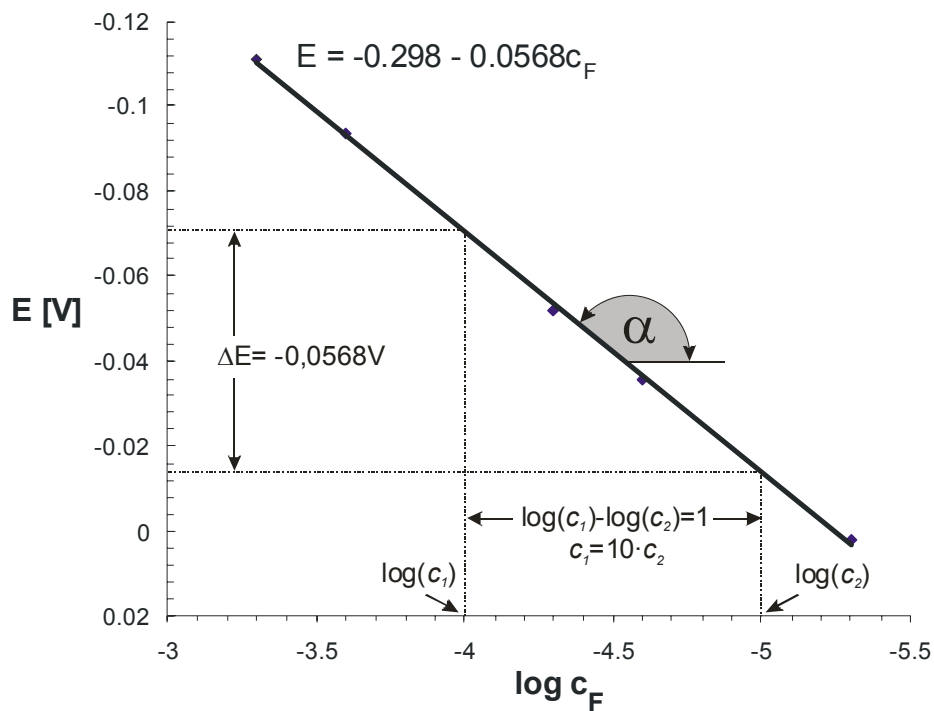
Czyli 10-krotna zmiana stężenia badanego jonu powinna powodować zmianę potencjału elektrody o $0,059V$ w przypadku jonu jednowartościowego, o $0,0295V$ w przypadku jonu dwuwartościowego itd.

Jak z tego wynika *czułość* elektrod a tym samym *czułość i precyzja bezpośrednich pomiarów potencjometrycznych* zmniejsza się wraz ze wzrostem wartościowości oznaczanego jonu.

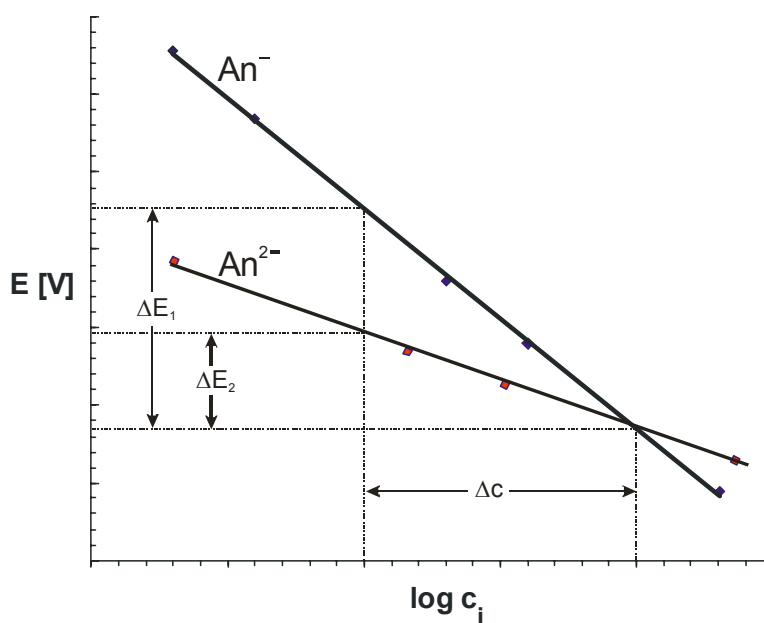
Nachylenie charakterystyki elektrody (S) *niemal zawsze* różni się od wartości teoretycznej w związku z czym jej wartość wyznacza się eksperymentalnie. Polega to na pomiarze potencjału elektrody (a właściwie SEM ogniwa pomiarowego) w roztworach wzorcowych oznaczanego składnika o różnych stężeniach.

Charakterystyka elektrody pomiarowej

Charakterystyka jonoselektywnej elektrody fluorkowej



$$\text{tg } \alpha = \frac{E(c_1) - E(c_2)}{\log(c_1) - \log(c_2)} = S = -0,0568 \text{ V}$$



Potencjometria – Rodzaje elektrod

- 1. Elektrody pierwszego rodzaju** – odwracalne względem kationu lub anionu.
Np. elektroda srebrowa $\text{Ag}|\text{Ag}^+$, wodorowa $\text{Pt}|\text{H}_{2(\text{g})}|\text{H}^+$ lub chlorowa $\text{Pt}|\text{Cl}_{2(\text{g})}|\text{Cl}^-$.
- 2. Elektrody drugiego rodzaju** – odwracalne względem wspólnego anionu.
Składają się one z przewodnika metalicznego pokrytego warstewką soli trudnorozpuszczalnej i zanurzonego w roztworze zawierającym anion wspólny z tą solą. Np. kalomelowa $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})}|\text{KCl}$ lub chlorosrebrowa $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(\text{s})}|\text{KCl}$.
- 3. Elektrody trzeciego rodzaju** – odwracalne względem wspólnego kationu.
Np. $\text{Pb}|\text{PbCO}_{3(\text{s})}|\text{CaCO}_{3(\text{s})}|\text{Ca}^+$ lub $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_{4(\text{s})}|\text{CaC}_2\text{O}_{4(\text{s})}|\text{Ca}^+$
- 4. Elektrody redoks** – w rzeczywistości na wszystkich elektrodach zachodzą reakcje redoks. Tą grupę elektrod wyróżniono jednak, gdyż obie formy – utleniona i zredukowana – znajdują się w roztworze a przewodnik metaliczny służy jedynie do przenoszenia elektronów. Np. $\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}_{(\text{c})}, \text{Fe}^{3+}_{(\text{c})}$, chinhydronowa.
- 5. Elektrody tlenkowe** – zbudowane z metalu pokrytego warstewką tlenku tego metalu. Np. $\text{Sb}|\text{Sb}_2\text{O}_3|\text{H}^+$
- 6. Jonoselektywne elektrody membranowe** (*ang. ISE – Ion Selective Electrodes*) – wyróżnić można dwie podstawowe konstrukcje takich elektrod; z membraną stałą i ciekłą. Cechą szczególną takich elektrod jest obecność membrany selektywnie oddziaływującej z pewnymi jonami dzięki czemu uzyskujemy wysoką selektywność pomiaru. Tzn. potencjał ISE zależy wyłącznie (lub w bardzo dużym stopniu) od aktywności tylko jednego jonu. Np. elektroda szklana.

Potencjometria – Elektrody wskaźnikowe

Teoretycznie, każda z wymienionych wcześniej elektrod może spełniać rolę elektrody wskaźnikowej. Jednakże w chwili obecnej, w potencjometrii niemalże wyłącznie stosuje się elektrody jonoselektywne. Do nielicznych wyjątków zaliczyć należy przypadki miareczkowań układów redoks, w których stosuje się elektrody pierwszego rodzaju i elektrody redoks (obojętne).

Jonoselektywne Elektrody Membranowe (ISE)

Elektrody membranowe wyróżniają się, spośród innych typów elektrod wskaźnikowych, *odmiennymi mechanizmami powstawania potencjału*.

Podstawową rolę w procesie powstawania potencjału odgrywa *jonoselektywna membrana*. Membranę tę (jej skład) dobiera się tak aby mogły się wewnątrz niej poruszać tylko wybrane jony – jony analitu. Z jednej strony membrana jest w kontakcie z roztworem o stałym stężeniu jonów analitu, a z drugiej z próbką.

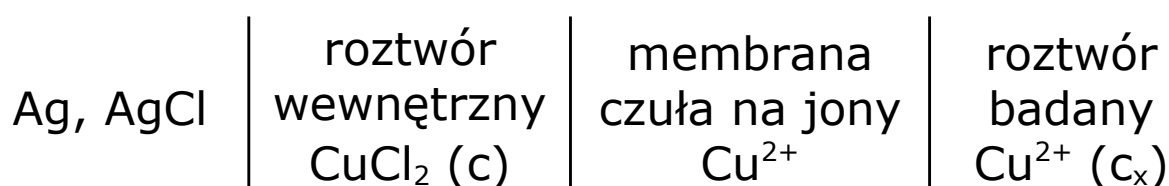
Dyfuzja jonów analitu z membrany do próbki lub odwrotnie, powoduje powstanie różnicy potencjałów po obu stronach membrany.

Tak więc, w przypadku jonoselektywnych elektrod membranowych, to nie reakcje redoks a *różnica aktywności analitu* pomiędzy obiema stronami membrany jest źródłem powstawania potencjału.

Jonoselektywne elektrody membranowe mogą mieć różną konstrukcję. Podstawowe różnice dotyczą rodzaju zastosowanej membrany i sposobu połączenia jej z resztą układu. Wewnętrzna powierzchnia membrany może być połączona bezpośrednio z przewodnikiem elektronowym bądź też styka się z tzw. roztworem wewnętrznym, w którym umieszczona jest elektroda wyprowadzająca, np.: II rodzaju. Roztwór wewnętrzny zawierać musi jony, na które czuła jest membrana i jony pozostające w równowadze z elektrodą wyprowadzającą:

Metal | membrana | roztwór badany

lub np.:



Selektywność jonoselektywnych elektrod membranowych

Z uwagi na odmienny mechanizm powstawania potencjału oraz trudności w wyprodukowaniu idealnie selektywnych (specyficznych) membran, potencjał ISE zależy nie tylko od aktywności analitu, lecz również od aktywności innych jonów zawartych w badanym roztworze.

Jony takie nazywamy *jonami przeszkadzającymi* (interferentami). Na przykład, wskazania jonoselektywnej elektrody potasowej będą zafałszowane w obecności dużych ilości jonów sodowych lub amonowych, gdyż mają one podobną charakterystykę fizykochemiczną do jonów potasowych co umożliwia ich transport wewnątrz membrany.

Selektywność ISE pogarsza się wraz z upływem czasu z uwagi na starzenie się membrany, wypłukiwanie jonoforów i zanieczyszczenie powierzchni membrany.

Potencjał jonoselektywnych elektrod membranowych (ISE)

Potencjał elektrod membranowych opisany jest przez wzór *Nikolskiego*:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(a_i + \sum_{j=1}^n K_{ij} \cdot a_j^{n/z} \right)$$

gdzie:

n - wartościowość jonu i , na który elektroda jest czuła,

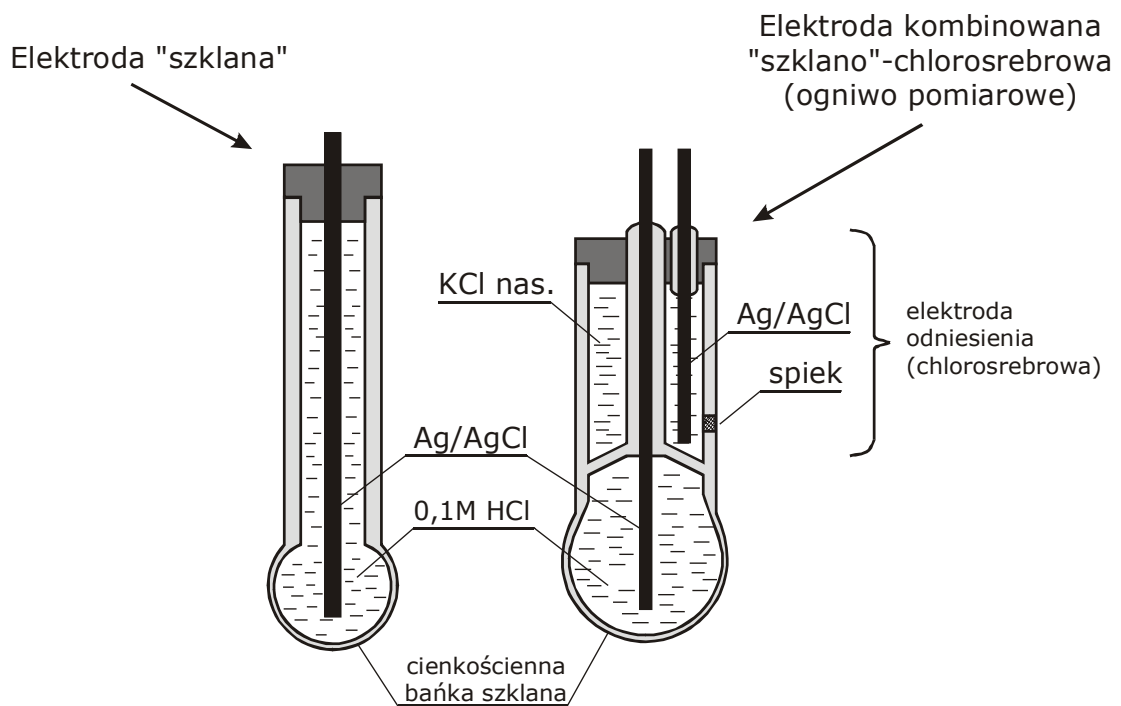
z - wartościowość jonu przeszkadzającego j ,

K_{ij} - współczynnik selektywności (stała selektywności) elektrody czulej na jon i względem jonu j .

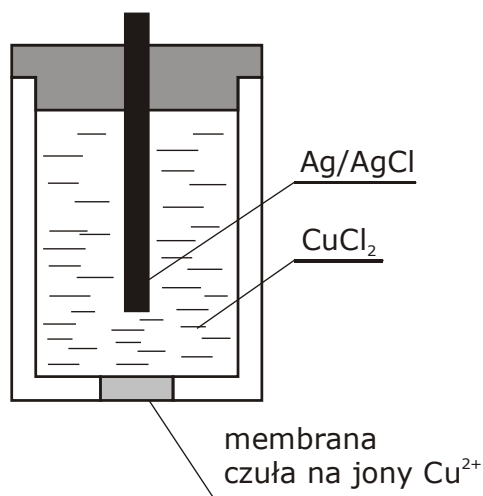
Współczynnik selektywności K_{ij} , paradoksalnie, jest miarą *nieselektywności* elektrody, tzn. im *większa* jego wartość, tym *mniej selektywna* („gorsza”) jest dana elektroda.

Np. mając dwie jonoselektywne elektrody membranowe czułe na jony Pb^{2+} , charakteryzujące się wartościami $K_{Pb/Cd}$ odpowiednio, $K_1=0,01$ i $K_2=0,001$, do pomiarów wybierzemy elektrodę drugą, gdyż zapewni nam ona taką samą jakość pomiarów zawartości ołowiu co elektroda pierwsza, nawet przy 10-krotnie większym stężeniu jonów przeszkadzających (kadmowych).

Przykłady konstrukcji jonoselektywnych elektrod membranowych

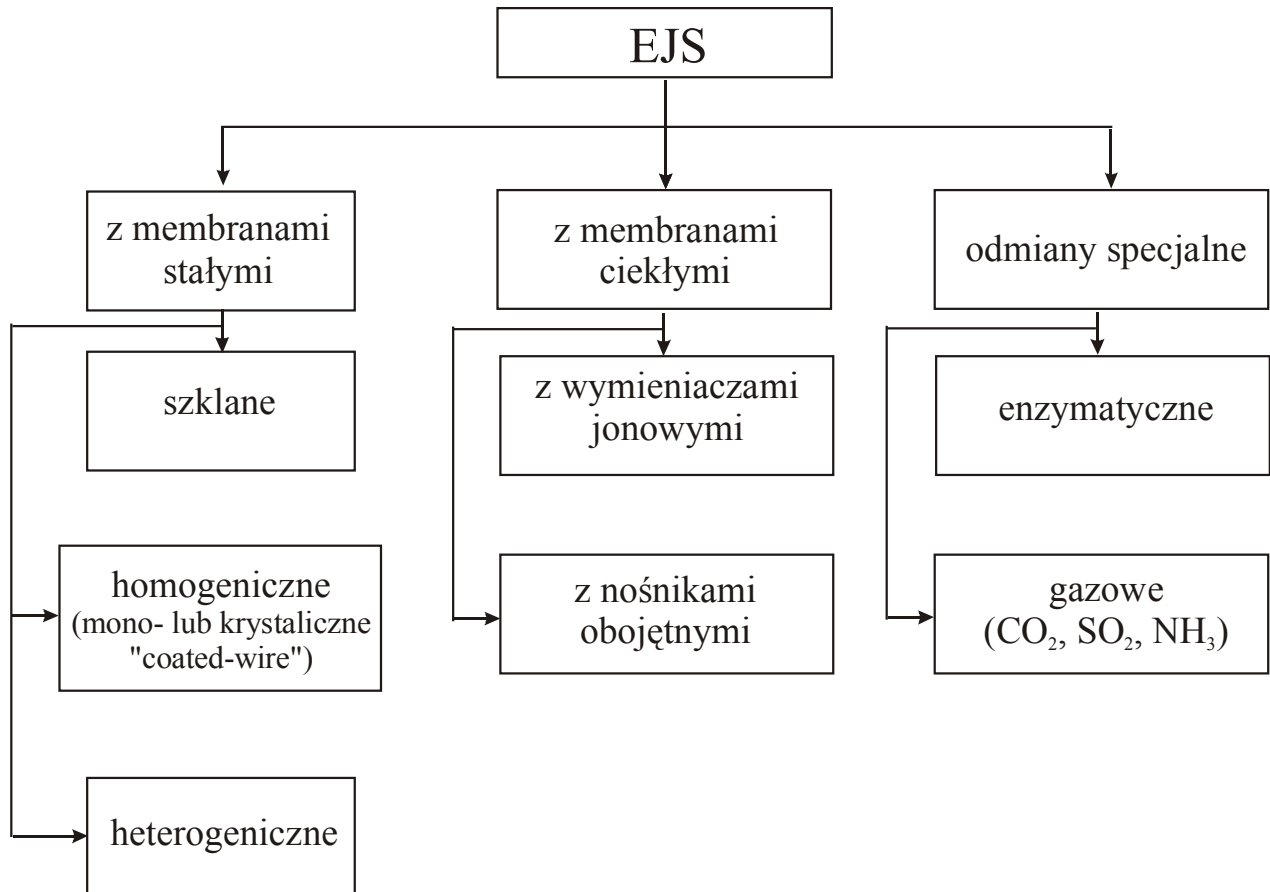


Elektrody do pomiarów pH



Jonoselektywna elektroda membranowa czuła na jony miedziowe

Klasyfikacja elektrod jonoselektywnych



Podstawowe parametry wybranych jonoselektywnych elektrod membranowych

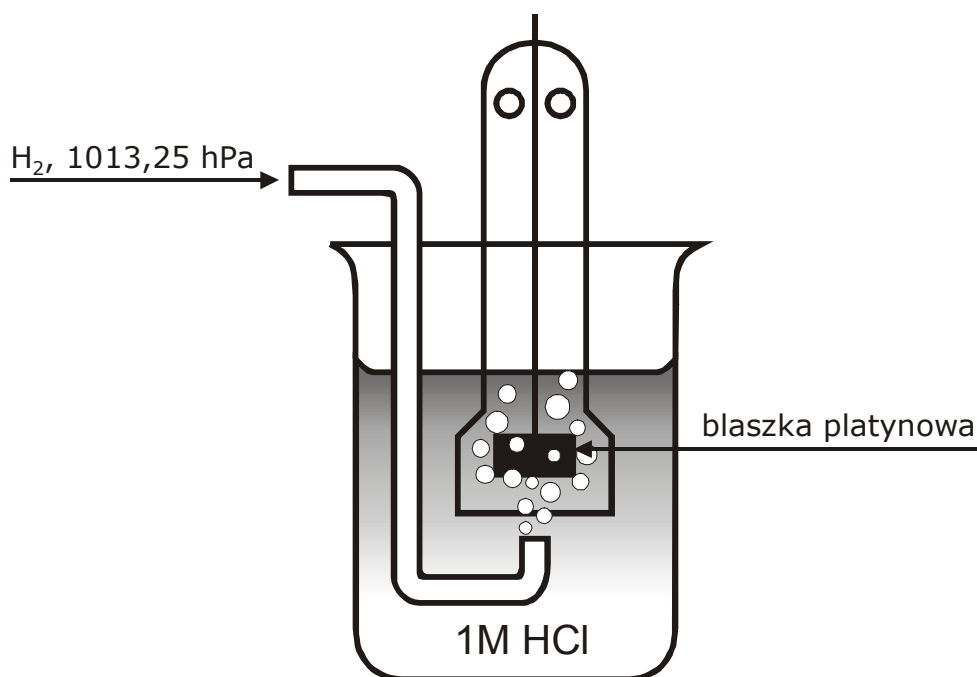
Jon oznaczany	Zakres stosowności [mol dm ⁻³]	Wymagany zakres pH	Jony przeszkadzające (współczynnik selektywności)	Rodzaj membrany
F ⁻	1-10 ⁻⁶	3-13	OH ⁻	Stała, monokryształ, LaF ₃
Ag ⁺ , S ²⁻	1-10 ⁻²⁰	8-14 (0-14)	Hg ²⁺ (10 ⁻⁷)	Stała, homogeniczna - spiek polikrystaliczny Ag ₂ S lub heterogeniczna
Cl ⁻ , Ag ⁺	1-10 ⁻⁵	0-14	S ²⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , CN ⁻	Stała, homo- lub heterogeniczna AgCl
Br ⁻ , Ag ⁺	1-10 ⁻⁶	0-14	S ²⁻ (10 ⁻⁷) J ⁻ (5 · 10 ⁻⁵)	j.w. AgBr
J ⁻ , Ag ⁺	1-10 ⁻¹⁰	0-14	S ²⁻ (10 ⁻⁷)	j.w. AgJ
CN ⁻	10 ⁻² – 10 ⁻⁶	0-14	S ²⁻ (10 ⁻⁷) J ⁻ (10) Br ⁻ (2 · 10 ⁻⁴) Cl ⁻ (10 ⁻⁶)	j.w. AgJ + Ag ₂ S
Pb ²⁺	1-10 ⁻⁷	0-14	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺	j.w. Ag ₂ S + PbS
Cu ²⁺	1-10 ⁻¹⁷	0-14	S ²⁻ , Ag ⁺ , Hg ²⁺	j.w. Ag ₂ S CuS lub homogeniczna CuS
K ⁺	10 ⁻¹ – 10 ⁻⁵	4-11	Na ⁺ (2 · 10 ⁻³) Cs ⁺ , Rb ⁺ , NH ₄ ⁺	Ciekła z nośnikiem obojętnym (walinomycyna)
NO ₃ ⁻	10 ⁻¹ - 10 ⁻⁵	3-10	J ⁻ (20) Br ⁻ (0,1) ClO ₄ ⁻ (10 ³) Cl ⁻ (4 · 10 ⁻³) NO ₂ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , F ⁻	Ciekła z wymiennicem jonowym Ni(o-fen) ₃ · (NO ₃) ₂

Potencjometria – Elektrody odniesienia

Każdy pomiar potencjometryczny polega na zbadaniu siły elektromotorycznej ogniwa zbudowanego z 2 elektrod;

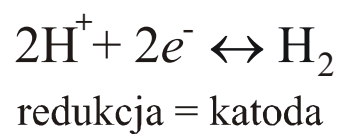
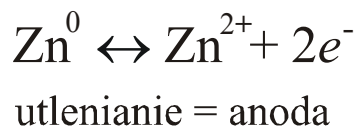
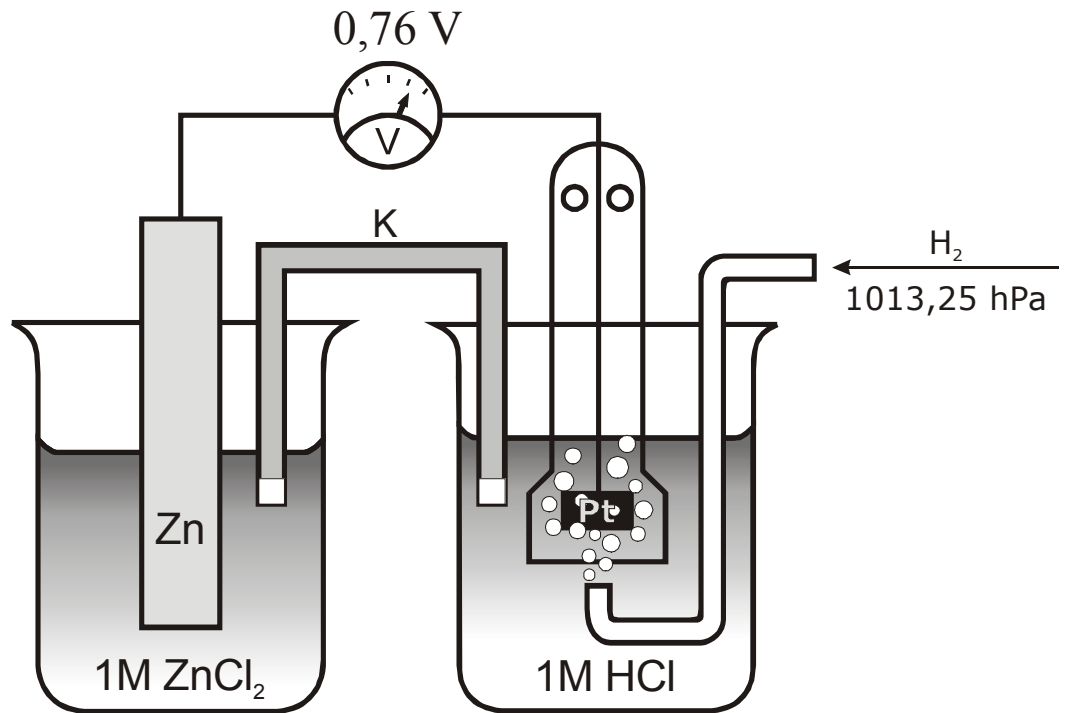
- elektrody pomiarowej, której potencjał zależy od stężenia (aktywności) oznaczanego jonu;
- oraz elektrody odniesienia, posiadającej możliwie *stały, łatwo odtwarzalny* potencjał. Dodatkowo, elektroda odniesienia powinna mieć prostą konstrukcję.

Podstawową elektrodą odniesienia jest Standardowa Elektroda Wodorowa (SEW). Zbudowana jest ona z blaszki platynowej pokrytej czernią platynową (silnie rozdrobniona platyna) zanurzonej w roztworze HCl o stężeniu dokładnie 1M i omywanej gazowym wodorem o ciśnieniu dokładnie 1013,25 hPa. *Przyjęto*, że potencjał takiej elektrody wynosi 0 V.



Schemat budowy Standardowej Elektrody Platynowej (SEW)

Potencjometria – Elektrody odniesienia



$$E_{\text{ogniwa}} = E_{\text{red.}} - E_{\text{utl.}}$$

$$0,76 = 0 - (-0,76)$$

\uparrow SEW \uparrow Zn/Zn²⁺

$$E_{\text{Zn/Zn}^{2+}}^0 = -0,76 \text{ V}$$

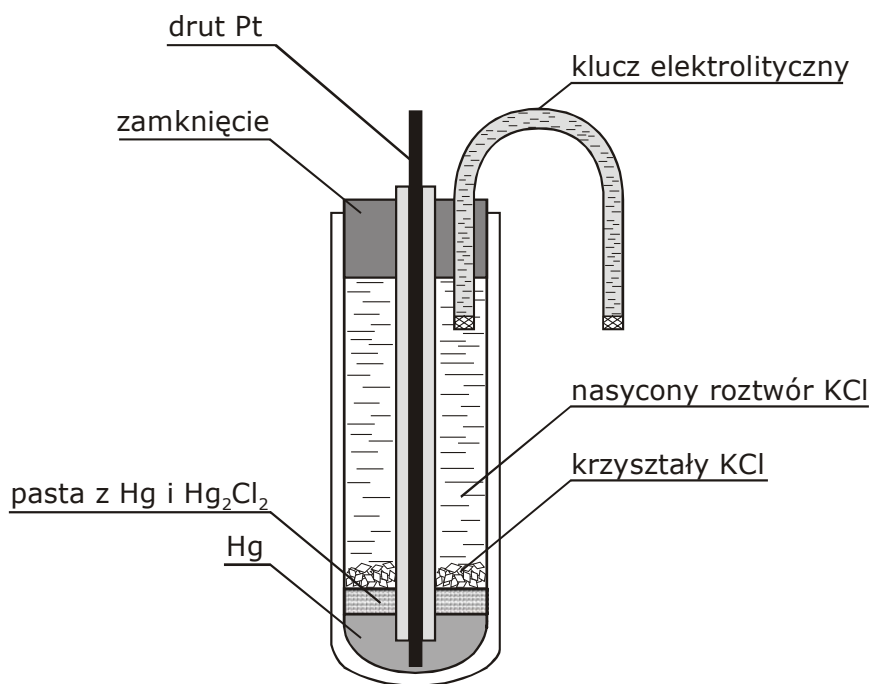
Wyznaczanie potencjału standardowego elektrody cynkowej

Potencjometria – Elektrody odniesienia

W praktyce operowanie SEW jest zbyt kłopotliwe i dlatego stosuje się inne elektrody odniesienia, łatwiejsze w użyciu, o dobrze odtwarzalnym i szybko ustalającym się potencjale.

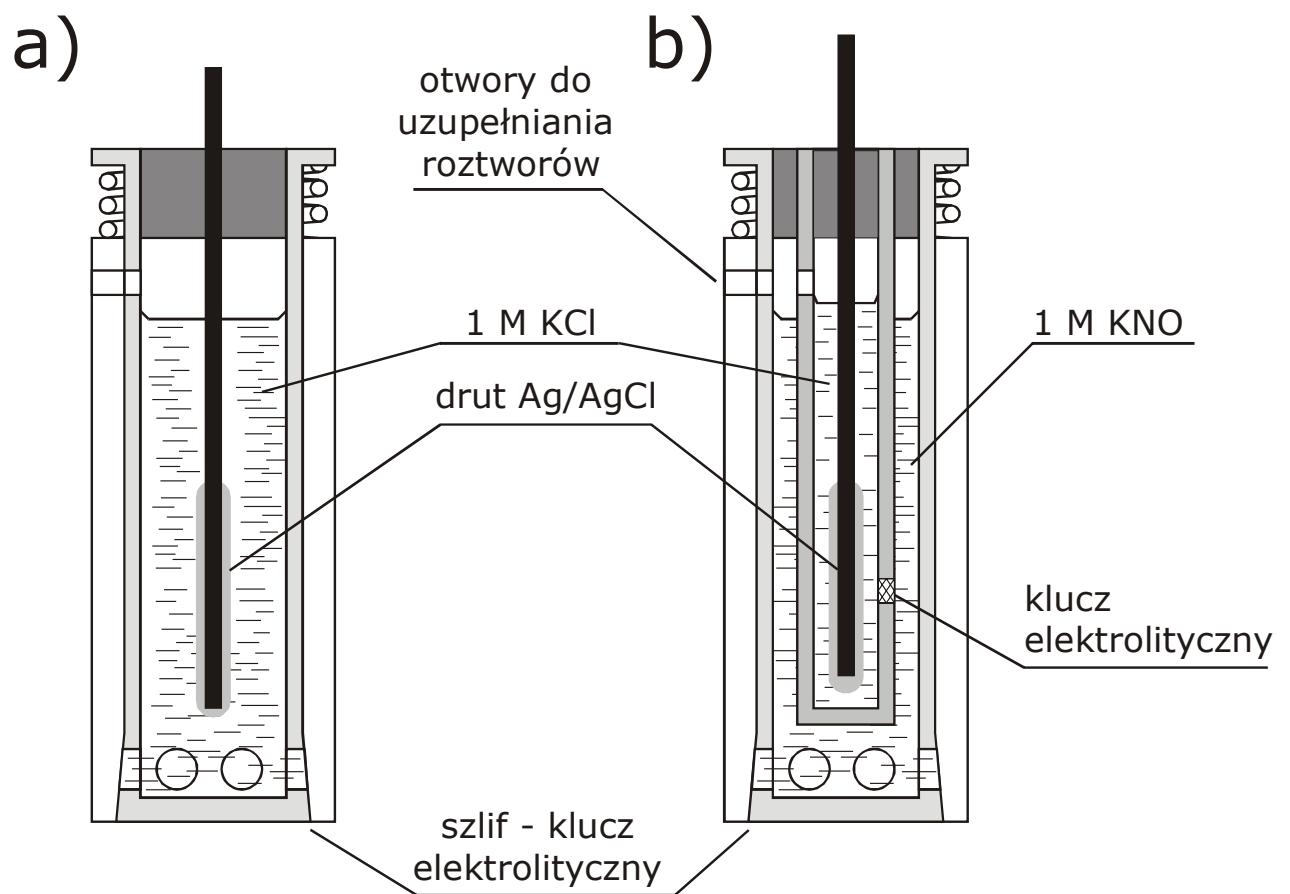
Najpowszechniej stosowane elektrody odniesienia to:

- ▶ elektroda chlorosrebrowa $\text{Ag}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{KCl}$,
- ▶ elektroda kalomelowa $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(s)}|\text{KCl}$,
- ▶ elektroda siarczanortęciowa $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)}|\text{H}_2\text{SO}_4$
- ▶ elektroda szklana zanurzona w roztworze buforowym o stałym pH



Budowa "nasyconej" elektrody kalomelowej (NEK)

Potencjometria – Elektrody odniesienia

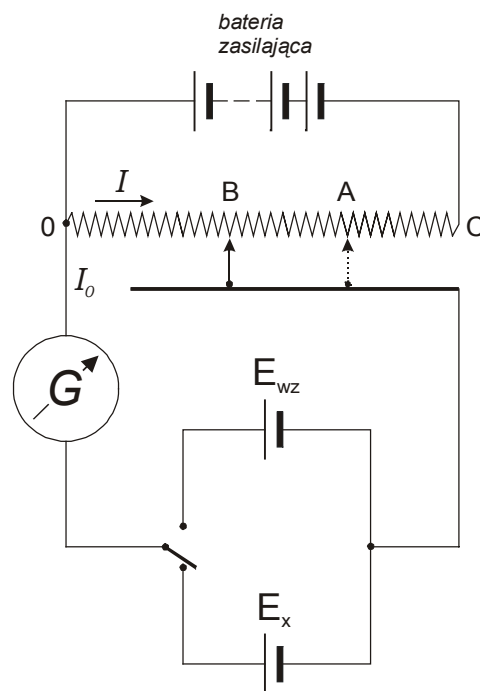


Elektroda chlorosrebrna z pojedynczym (a) i podwójnym (b) płaszczem

Pomiary SEM

Aby uzyskać poprawne wyniki stosując metody potencjometryczne, pomiar siły elektromotorycznej (SEM) ogniwo pomiarowych musi być wykonany tak aby przez ogniwo *nie płynął* prąd !

Warunek taki spełnia układ kompensacyjny Poggendorfa (obecnie o znaczeniu historycznym) lub woltomierze elektroniczne o wysokim oporze wewnętrznym ($>100 \text{ M}\Omega$).



Układ kompensacyjny Poggendorfa

$$E_x = E_{wz} \cdot \frac{R_{OB}}{R_{OA}}$$

Pomiary potencjometryczne

Charakterystyka elektrod wskaźnikowych

Wykorzystując potencjometryczne metody oznaczania zawartości substancji należy pamiętać, iż każdy taki pomiar jest *pomiarem względnym*. Znaczy to, że wyznaczamy zawsze potencjał jednej elektrody względem potencjału drugiej.

Na skutek starzenia i niedoskonałości procesu wytwarzania elektrod, ich parametry *nie są stałe*, ponadto *nie można* zapewnić identyczności parametrów dwóch „takich samych” elektrod, nawet jeżeli pochodzą one od jednego wytwórcy, czy też z tej samej partii produkcyjnej.

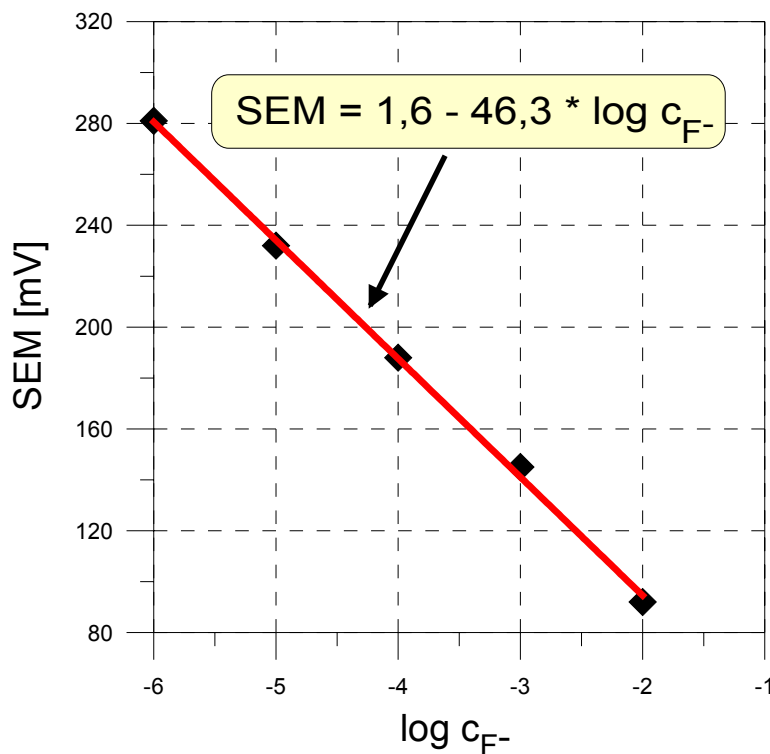
Dlatego też należy *regularnie* sprawdzać parametry wykorzystywanych elektrod. Szczególnie dotyczy to elektrod wskaźnikowych.

Sprawdzenie parametrów elektrody wskaźnikowej polega na wyznaczeniu jej charakterystyki, tzn. zbadaniu wpływu stężenia (aktywności) substancji na którą czuła jest dana elektroda (względem której jest odwracalna) na jej potencjał. Dodatkowo, w przypadku ISE, zweryfikować można wartość współczynnika selektywności.

Pomiary potencjometryczne

Charakterystyka elektrod wskaźnikowych

Rysunek poniższy powstał w efekcie wyznaczenia charakterystyki jonoselektywnej elektrody fluorkowej. Proces ten polegał na zanurzeniu ogniwa pomiarowego, złożonego z badanej elektrody fluorkowej, oraz chlorosrebrowej elektrody odniesienia do zlewek zawierających wzorcowe roztwory fluorków, o



wzrastającym stężeniu (od 0,000001 do 0,01 mol/dm³).

Prosta zaznaczona kolorem czerwonym nazywana jest charakterystyką elektrody.

Jeżeli porównamy równanie opisujące tę prostą, okaże się, że jest ono nieomal identyczne z równaniem Nernsta.

Wartość 1,6 jest potencjałem formalnym badanej elektrody, który w

odróżnieniu od potencjału normalnego, wyznaczanego względem Standardowej Elektrody Wodorowej, wyznaczony został, w tym przypadku, względem elektrody chlorosrebrowej.

Wartość -46,3 jest tzw. nachyleniem charakterystyki elektrody (*ang. slope*) oznaczanym literą *S*. Informuje nas ono, o ile i w jakim kierunku zmieni się potencjał elektrody (SEM ogniwa) przy dziesięciokrotnym wzroście stężenia oznaczanych jonów. W omawianym przypadku przy dziesięciokrotnym wzroście stężenia jonów fluorkowych potencjał elektrody (SEM ogniwa) zmaleje o 46,3 mV.

Im większa, bezwzględna wartość *S*, tym lepsza, bardziej „czuła” jest dana elektroda. W idealnym przypadku, dla jonów jednowartościowych $|S|=0,059$ V, dla dwuwartościowych $|S|=0,059/2$ V, itd.

UWAGA! W równaniu Nernsta, w postaci przedstawionej uprzednio, przed logarytmem *zawsze* jest znak plus!

Zastosowania potencjometrii

1. Miareczkowanie potencjometryczne

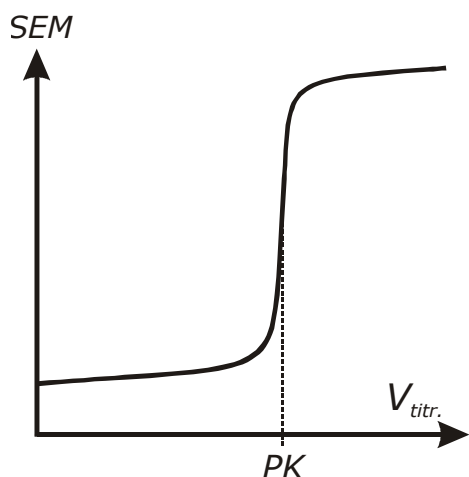
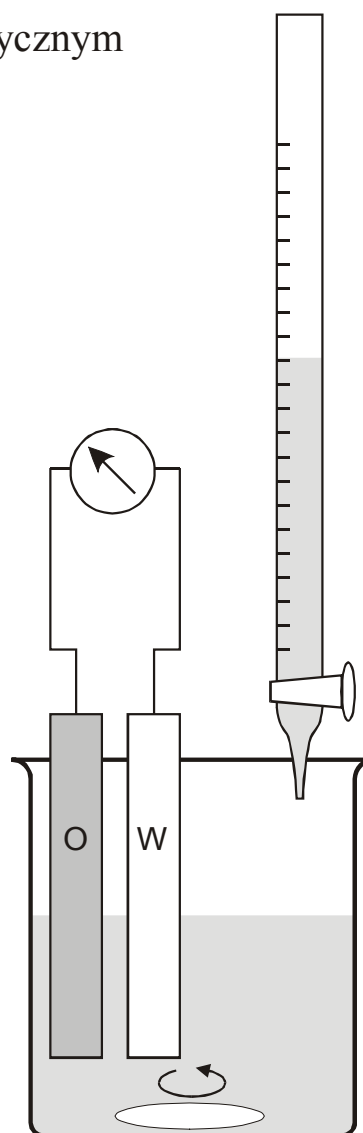
Polega na rejestrowaniu SEM ogniwa pomiarowego po dodaniu każdej porcji titranta

Układ do miareczkowania, z potencjometrycznym wykrywaniem punktu końcowego.

W zlewce z badanym roztworem umieszcza się odpowiednią elektrodę wskaźnikową (W) oraz elektrodę odniesienia (O), podłączone do miernika napięcia.

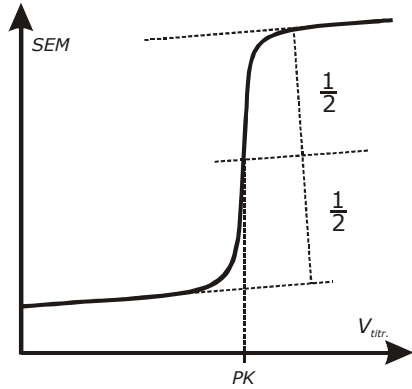
Dobór elektrody wskaźnikowej zależy od układu reagującego. Np. w przypadku oznaczeń alkacymetrycznych elektrodą wskaźnikową będzie elektroda "szklana", w miareczkowaniach redoks stosuje się "obojętne" elektrody platynowe. Elektroda wskaźnikowa reagować może na substancję oznaczaną bądź też na titrant.

W miarę dodawania titranta z biurety, zmienia się SEM ogniwa zbudowanego z W i O. Notując SEM po dodaniu każdej porcji titranta, a następnie przedstawiając je w układzie $SEM=f(V_{titr.})$, uzyskujemy krzywe miareczkowania

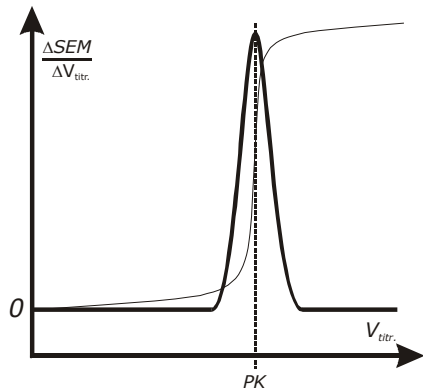


Odpowiednio dobierając rodzaj elektrod i titranta, można w tym układzie przeprowadzać miareczkowania redoks, alkacymetryczne, strąceniowe oraz kompleksometryczne.

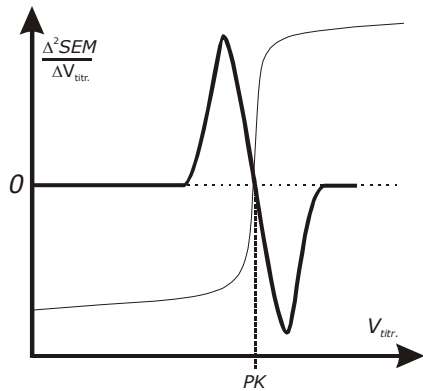
Graficzne metody wyznaczania PK miareczkowania



metoda środkowej



metoda pierwszej pochodnej



metoda drugiej pochodnej

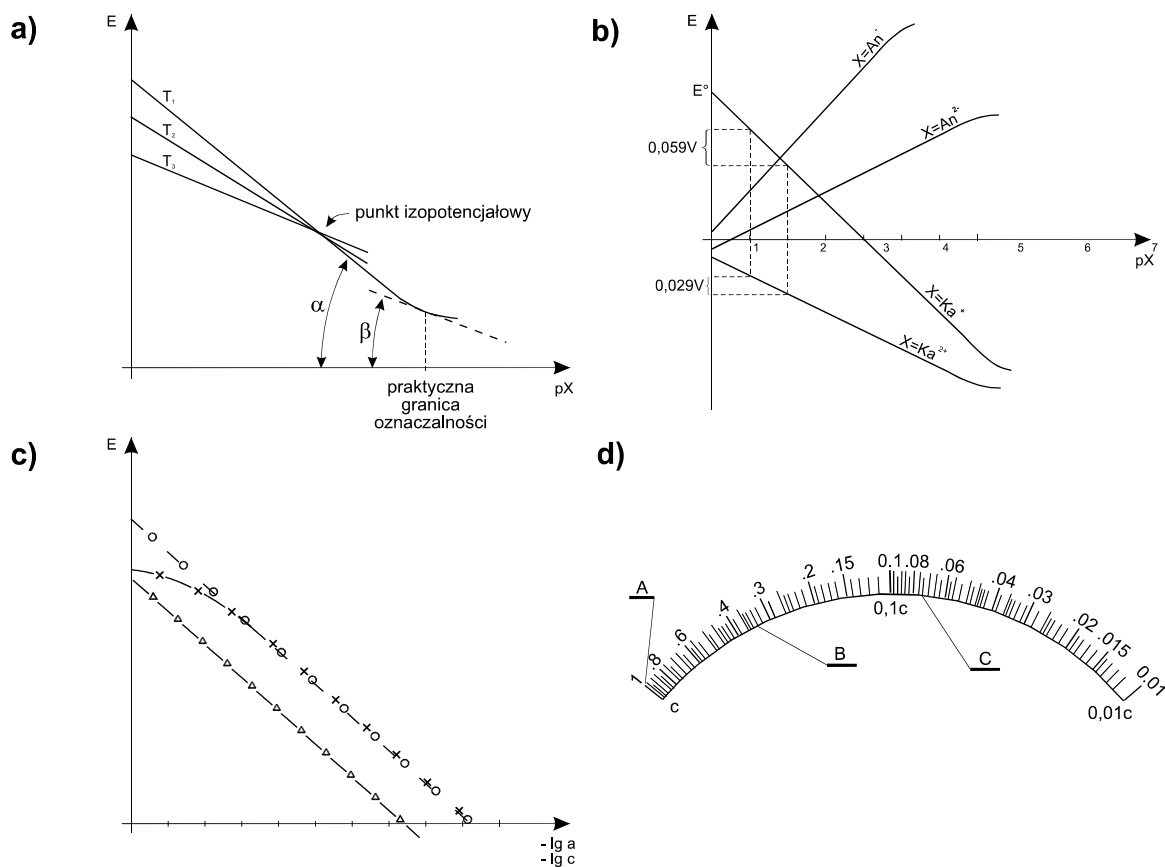
Numeryczne metody wyznaczania PK miareczkowania

Metoda Hahna

2. Potencjometria bezpośrednia

Polega na mierzeniu SEM ogniwa pomiarowego zanurzonego w badanej próbce. Ogniwo pomiarowe składa się z elektrody odniesienia (o stałym potencjale) i elektrody wskaźnikowej, której potencjał zależy od stężenia (aktywności) oznaczanego składnika.

Elektrodami wskaźnikowymi są z reguły jonoselektywne elektrody membranowe.



Charakterystyki elektrod

a) $E = f(-\lg [X])$, $T_1 > T_2 > T_3$, $\text{tg } \beta = 0,7 \cdot \text{tg } \alpha$

b) charakterystyki elektrod czułych na kationy i aniony jedno- i dwuwartościowe

c) trzy krzywe dla jednej elektrody;

o - $E = f(-\lg a)$, x - $E = f(-\lg c)$, Δ - $E = f(-\lg c)$ z dodatkiem buforu siły jonowej

d) skala jonometru

3. Aparatura w potencjometrii

Każdy zestaw do prowadzenia pomiarów potencjometrycznych zawiera następujące elementy:

1. **Elektroda wskaźnikowa** (pomiarowa) - jej potencjał uzależniony jest bezpośrednio lub pośrednio (np. gdy wykrywamy nadmiar titranta podczas miareczkowania z potencjometrycznym wykrywaniem PK) od stężenia (aktywności) oznaczanej substancji. Ponieważ niemożliwy jest pomiar potencjału pojedynczej elektrody, niezbędna jest...
2. **Elektroda odniesienia** - jej potencjał podczas pomiarów pozostaje stały. Wraz z elektrodą wskaźnikową tworzy ogniwo pomiarowe, którego SEM mierzymy. Ponieważ, jak wcześniej wspomniano, potencjał elektrody odniesienia jest stały - zatem wartość SEM zależy tylko od potencjału elektrody wskaźnikowej. Wspomniane elektrody mogą występować w postaci niezależnych "przyrządów" lecz czasami znacznie wygodniej jest umieścić je w jednej obudowie, np. "kombinowana elektroda szklana".
3. **Klucz elektrolityczny** - zamyka obwód elektryczny złożony z elektrod i miernika potencjału co jest niezbędne aby móc dokonać pomiaru SEM ogniwa. Klucz elektrolityczny spełnia też rolę przegrody umożliwiającej przepływ prądu lecz zapobiegającej mieszaniu się roztworów wewnętrznych (z reguły dotyczy to elektrod odniesienia) z badaną próbką.
4. **Potencjometr** - przyrząd umożliwiający pomiar SEM ogniwa. Dawniej stosowano układ kompensacyjny Poggendorfa, obecnie niemal wyłącznie używa się miliwoltomierzy elektronicznych o bardzo wysokim oporze wewnętrznym.

UWAGA! Każdy pomiar napięcia wymaga pobrania pewnego, choćby minimalnego, prądu z badanego ogniwa. Im ten prąd jest mniejszy tym bardziej zbliżamy się do idealnych warunków prowadzenia pomiarów potencjometrycznych.

Techniki analityczne z zastosowaniem elektrod jonoselektywnych

- ✓ **metoda krzywej wzorcowej** - polega na zanurzeniu ogniwa pomiarowego w badanym roztworze, odczytaniu SEM, a następnie odczycie stężenia badanej substancji z *wcześniej* sporządzonej krzywej wzorcowej.

Metoda najprostsza, lecz wrażliwa na obecność w badanej próbce substancji zakłócających, nieobecnych w roztworach wzorcowych (efekt matrycy).

- ✓ **metoda roztworów ograniczających** - pomiaru dokonuje się tak jak w metodzie krzywej wzorcowej, z tą różnicą, że wynik odczytujemy na podstawie dwóch tylko punktów krzywej wzorcowej, pomiędzy którymi znalazł się odczyt dla badanej próbki. Innymi słowy w metodzie krzywej wzorcowej charakterystykę wyznaczamy w oparciu o kilkanaście punktów (roztworów wzorcowych), zaś w metodzie roztworów ograniczających korzystamy jedynie z dwóch punktów.

Metoda przydatna do pracy w zakresach stężeń przy których charakterystyka elektrody ulega zakrzywieniu.

- ✓ **metoda jednokrotnego dodatku wzorca** - wymaga wykonania dwóch pomiarów SEM, pierwszy w badanej próbce, tak jak w metodzie krzywej wzorcowej, drugi po dodaniu do próbki ściśle określonej objętości roztworu wzorcowego oznaczanej substancji. Niezbędna jest znajomość dokładnej objętości badanej próbki, objętości i stężenia dodawanego wzorca oraz nachylenia charakterystyki elektrody (S , z krzywej wzorcowej).

Metoda bardziej pracochłonna od metody krzywej wzorcowej lecz pozwalająca na wyeliminowanie w znacznym stopniu efektu matrycy.

- ✓ **metoda dwukrotnego dodatku wzorca, metoda ekstrapolacyjna Grana** - metody zasadniczo podobne do metody dodatku wzorca lecz zakładające kilkukrotny dodatek wzorca. Stężenie badanej substancji wyznacza się najczęściej metodą graficzną.

Metody te stosowane są najczęściej w zakresie bardzo niskich stężeń substancji oznaczanych, przy których charakterystyki elektrod pomiarowych zaczynają się zakrzywiać.

Cechy metod potencjometrycznych:

- duża szybkość
- stosunkowo niewielka dokładność
- brak konieczności stosowania wskaźników PK (miareczkowanie)
- prostota wykonania
- łatwość automatyzacji
- możliwa daleko idąca miniaturyzacja
- prostota aparatury

Zastosowania potencjometrii:

- potencjometryczne wykrywanie PK w różnych miareczkowaniach
- pomiary pH
- bezpośrednie oznaczanie niektórych jonów za pomocą ISE (np. diagnostyka medyczna, pomiary CO₂, Na⁺, Ca²⁺)
- badania naukowe (chemia fizyczna)
- akwarystyka
- kontrola skażenia środowiska

Ogólnie, metody potencjometryczne, w szczególności jonoselektywne elektrody membranowe, stosować można wszędzie tam gdzie wymagana jest stosunkowo duża prędkość pomiaru, duża selektywność pomiaru (występuje skomplikowana matryca), możliwość automatyzacji, konieczność pracy w przepływie, małe rozmiary czujnika, oraz niezbyt wysoka dokładność analizy.

Kulometria

Zasada metody opiera się na wykorzystaniu faktu, iż pod wpływem napięcia przyłożonego do elektrod zanurzonych w roztworze elektrolitu, zachodzą w nim *niespontaniczne* reakcje chemiczne czyli obserwujemy zjawisko *elektrolizy*.

W zależności od sposobu prowadzenia elektrolizy można zaobserwować takie zjawiska jak:

- wydzielanie się pewnych substancji na elektrodach,
- roztwarzanie materiału elektrod.

Ilość substancji, która wydzielila się na elektrodach bądź przeszła do roztworu (na skutek roztworzenia elektrody) *ściśle* zależy od ładunku elektrycznego jaki przepłynął przez roztwór.

Kulometria: metoda analityczna, w której masę oznaczanej substancji określa się na podstawie zmierzonego *ładunku elektrycznego* zużytego w reakcjach analitycznych,

Kulometr: przyrząd do przeprowadzania analiz metodą kulometryczną.

Zależność masy produktu elektrolizy od ładunku jaki przepłynął przez obwód określona jest przez prawa Faraday'a:

$$m = k \cdot Q = k \cdot \int I \cdot dt \quad (\text{I prawo})$$

gdzie: k - tzw. równoważnik elektrochemiczny,
Q - ładunek przepuszczony przez obwód,
t - czas

$$k = \frac{M}{nF} \quad (\text{II prawo})$$

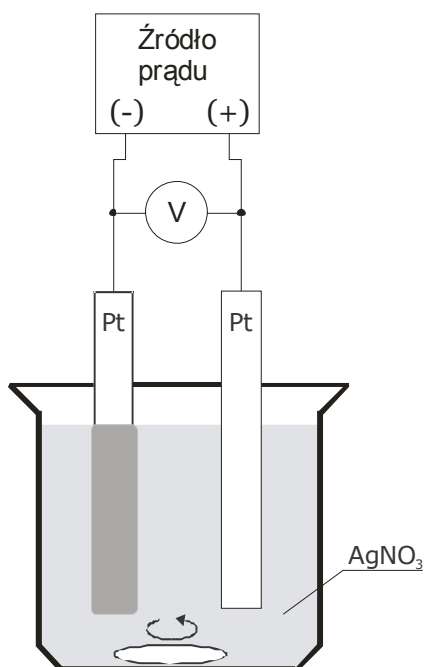
gdzie: M - masa molowa produktu elektrolizy,
F - stała Faraday'a (96487 C)
n - wartościowość jonu ulegającego reakcji

Łącznie więc:

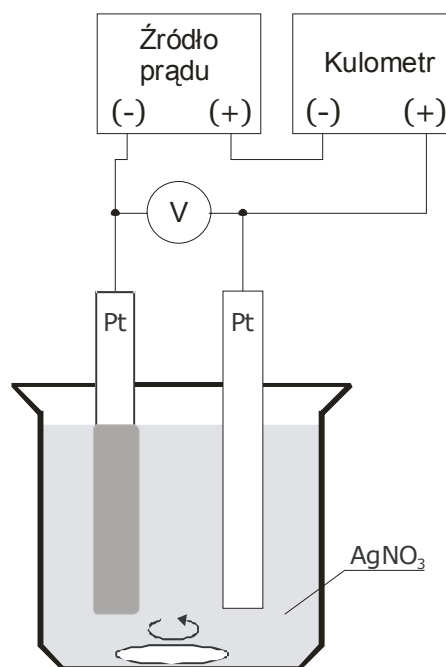
$$m = \frac{M}{nF} \cdot \int I \cdot dt$$

Kulometria a grawimetria

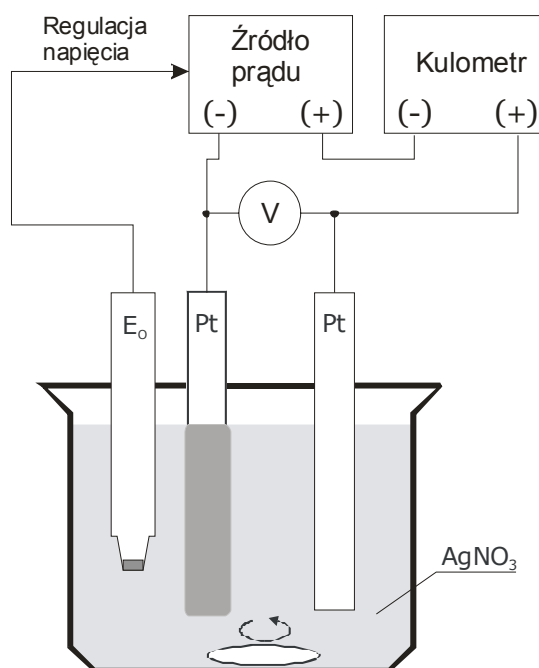
Elektrogravimetria



Kulometria



Kulometria z kontrolowanym potencjałem katody



Kulometria – zastosowania

1. bezpośrednie oznaczanie substancji elektrochemicznie aktywnych
2. miareczkowanie kulometryczne (metoda pośrednia)

Warunki zastosowania metod kulometrycznych

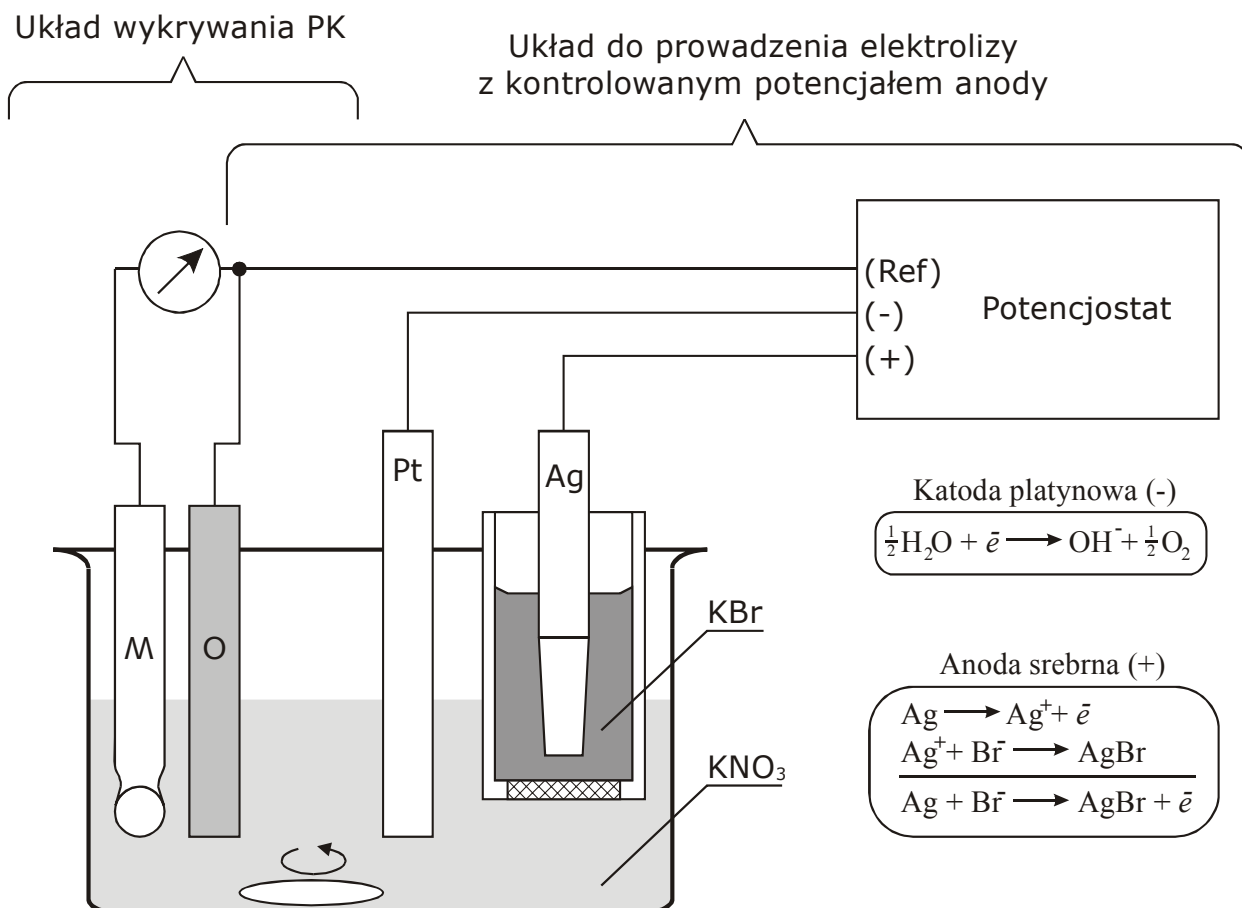
- 100% wydajność reakcji analitycznej
- możliwość dokładnego określenia ładunku
- możliwość wyznaczenia punktu końcowego reakcji

Kulometria bezpośrednia

1. potencjostatyczna – stały potencjał elektrody
2. amperostatyczna – stałe natężenie prądu

Miareczkowanie kulometryczne

- titrant generowany bezpośrednio w naczyniu reakcyjnym
- możliwość stosowania nietrwałych titrantów
- brak potrzeby nastawiania miana titranta
- możliwość dozowania bardzo małych porcji titranta
- wysoka dokładność i precyzja
- łatwość automatyzacji



Schemat aparatury do miareczkowania
 alkalimetrycznego z kulometrycznym generowaniem
 titranta (jony OH⁻) oraz potencjometrycznym wykrywaniem PK

Zestawienie wybranych titrantów generowanych kulometrycznie.

Rodzaj miareczkowania	Titrant	Oznaczone substancje (niektóre)
alkacymetryczne	H^+ OH^-	zasady kwasy
redoksymetryczne	J_2 Br_2 Ce^{4+} Ti^{3+}	As^{3+} , H_2O_2 , H_2O , H_2S , SO_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Sb^{3+} kwas askorbinowy, merkaptany As^{3+} , Fe^{2+} , N_2H_4 , SO_2 , SCN^- , anilina, fenol, olefiny As^{3+} , Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4+}$, H_2O_2 , J^- , NH_2OH , hydrochinon Ir^{4+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
strąceniowe	Ag^+ Pb^+	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , S^{2-} WO_4^{2-}
kompleksometryczne	EDTA MTEG* Hg²⁺	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} itp. Ag^+ , Au^{3+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} aminy, aminokwasy

* monioetylenoglikol

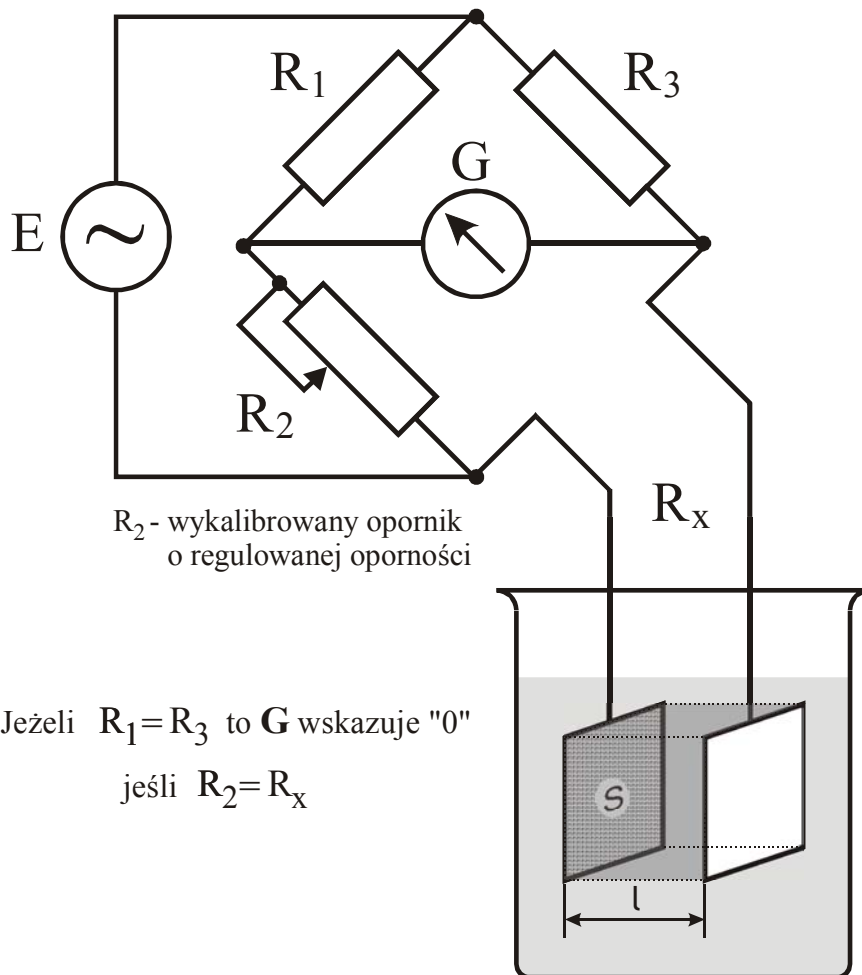
Metody wykrywania PK w miareczkowaniach kulometrycznych

- wizualnie (np. skrobia w jodometrii)
- potencjometrycznie
- spektrofotometrycznie
- amperometrycznie

Konduktometria

Polega na pomiarze przewodnictwa elektrycznego (lub oporu) słupa ciecchy znajdującego się pomiędzy dwoma elektrodami. W przypadku konduktometrii staramy się uniknąć jakichkolwiek reakcji elektrodowych i dlatego do pomiarów stosuje się prąd zmienny.

Mostek Wheatstone'a do pomiaru oporności



$$k = \frac{l}{S} \text{ [cm}^{-1}\text{]}$$

k - stała naczynka konduktometrycznego

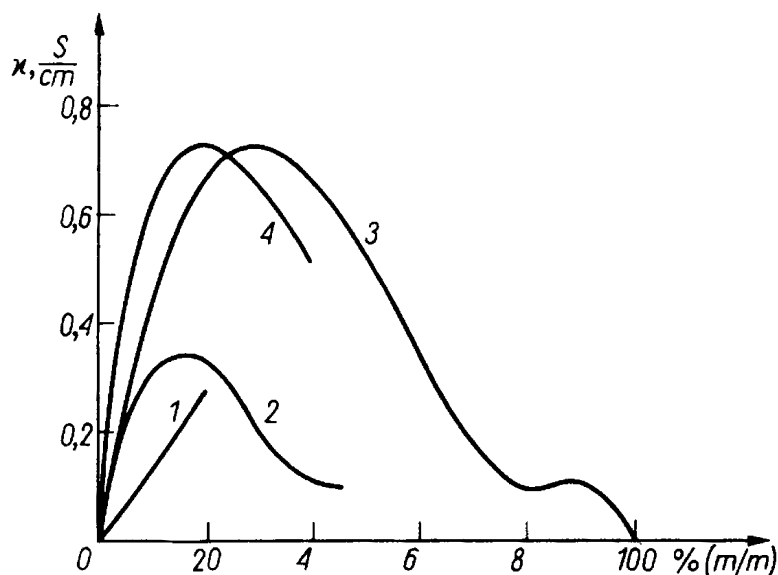
Konduktometria - od czego zależy przewodnictwo cieczy

Przewodnictwo cieczy zależy od jej składu i temperatury. Na wartość przewodnictwa składa się udział wszystkich jonów obecnych w roztworze.

Ogólnie, można powiedzieć, że dla roztworów rozcieńczonych, dany jon ma tym większy udział w całkowitym przewodnictwie roztworu im większe jest jego graniczne przewodnictwo molowe.

Należy pamiętać, że przewodnictwo roztworu rośnie wraz ze wzrostem stężenia tylko do pewnego momentu, po czym zaczyna spadać - co związane jest z niecałkowitą dysocjacją elektrolitów i wzrastającym oddziaływaniem międzyjonowym, zmniejszającym ruchliwość jonów.

Przewodnictwo roztworów rośnie wraz ze wzrostem temperatury.



Zależność przewodnictwa właściwego od stężenia w stężonych wodnych roztworach elektrolitów; 1 — KCl; 2 — NaOH; 3 — H₂SO₄; 4 — HCl ($t = 18^{\circ}\text{C}$)

Konduktometria

zależności matematyczne

Opór słupa cieczy R:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

- ρ - tzw. oporność właściwa słupa elektrolitu pomiędzy elektrodami [$\Omega \cdot \text{cm}$],
 l - odległość pomiędzy elektrodami naczynka konduktometrycznego [cm],
 S - pole przekroju słupa cieczy przez który płynie prąd [cm^2].

Stała naczynka konduktometrycznego k:

$$k = \frac{l}{S} \quad [\text{cm}^{-1}]$$

Przewodnictwo właściwe \mathcal{H} :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{\rho} \quad [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$$

czyli:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} = \frac{k}{R}$$

Przewodnictwo molowe Λ :

$$\Lambda = \mathcal{H} \cdot \frac{1000}{c} \quad [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

c - stężenie molowe substancji [$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$],

$$\Lambda = \alpha (\lambda_{A^{+}} + \lambda_{B^{-}})$$

α - stopień dysocjacji,

$\lambda_{A^{+}}, \lambda_{B^{-}}$ - przewodnictwo molowe kationu i anionu [$\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$]

Przewodnictwo równoważnikowe Λ^{\times} :

$$\Lambda^{\times} = \frac{\Lambda}{z_{+} \cdot \nu_{+}} = \frac{\Lambda}{|z_{-}| \cdot \nu_{-}}$$

z_{+}, z_{-} - ładunek kationu lub anionu,

ν_{+}, ν_{-} - liczba kationów lub anionów na które dysocjuje dany związek

Konduktometria bezpośrednia

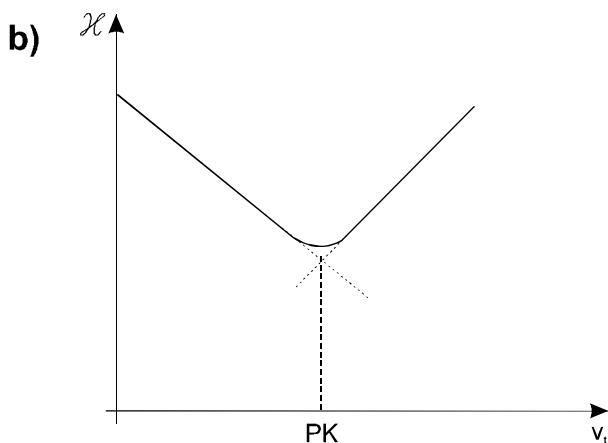
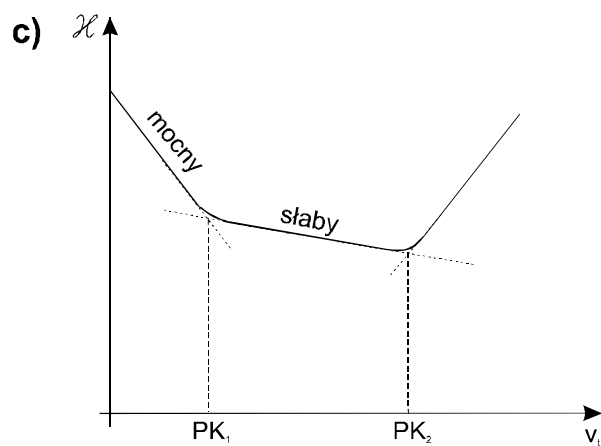
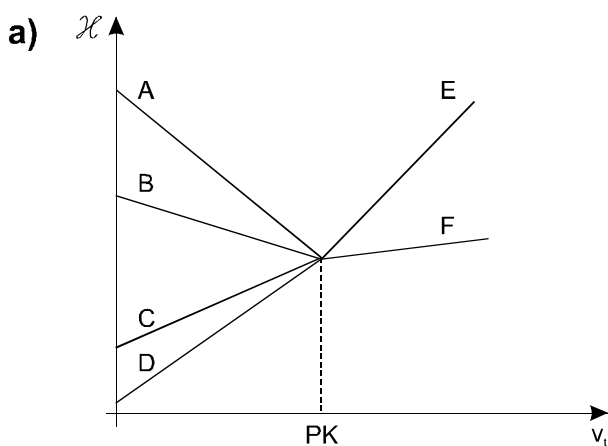
Jest to metoda całkowicie nieselektywna (każdy z jonów obecnych w roztworze wnosi swój udział do całkowitego przewodnictwa roztworu) i dlatego zastosowania jej są ograniczone do trzech przypadków:

- gdy przewodnictwo całkowite jest wystarczającym źródłem informacji, np. w kontroli procesów zmiękczenia wody,
- gdy selektywność jest całkowicie zbędna, np. w kontroli stężenia roztworu doprowadzanego do reaktora, a zawierającego jeden tylko składnik,
- gdy selektywność można uzyskać w inny sposób, np. stosując odpowiednie odczynniki pomocnicze (np. konduktometryczne analizatory gazów)

W konduktometrii bezpośredniej przy wymogu dużej dokładności niezbędna jest kontrola temperatury.

Miareczkowanie konduktometryczne

- punkt końcowy miareczkowania wyznaczmy na podstawie krzywych,
- w trakcie miareczkowania mierzy się *zmiany* przewodnictwa tak więc niepotrzebna jest znajomość stałej naczynka konduktometrycznego,
- brak selektywności,
- możliwość uzyskania dokładnych wyników przy dużych rozcieńczeniach,
- możliwość oznaczania nawet słabych kwasów,
- zastosowanie; do miareczkowań alkacymetrycznych i strąceniowych



- a) miareczkowanie kwasów o mocy malejącej od **A** do **D**
- b) AgNO_3 za pomocą NaCl
- c) równocześnie 2 kwasy o różnych mocach mocną zasadą

Metody woltamperometryczne

Ta grupa różnorodnych metod elektroanalitycznych polega na rejestracji krzywych będących obrazem zmian wielkości prądu płynącego przez układ w zależności od jego składu (zawartości substancji oznaczanych) i napięcia przyłożonego do elektrod.

Istnieje wiele odmian metod woltamperometrycznych a poszczególne techniki różnią się kształtem przebiegu napięcia przykładanego do elektrod (stałe, liniowo zmienne, impulsy prostokątne, przebiegi sinusoidalne) i rodzajem stosowanych elektrod.

Do metod woltamperometrycznych należą:

1. polarografia z odmianami:
 - stałoprądowa
 - oscylopolarografia
 - polarografia prądu maksymalnego
 - pulsowa
 - zmiennoprądowa
2. woltamperometria i jej odmiany:
 - chronowoltamperometria inwersyjna
 - różnicowa
 - cykliczna
 - różniczkowa
3. amperometria

Cechy elektrochemicznych metod analizy:

- stosunkowo niskie koszty aparatury
- łatwość miniaturyzacji i automatyzacji
- wysoka czułość, precyzja i dokładność pomiaru*
- wygoda pomiaru wielkości elektrycznych