

Elektroanalytická chemie

Potenciometrie



Heterogenní systémy – základní pojmy

- Fáze obsahující nabité částice (ionty, elektrony, díry a dipóly) – mají termodynamicky definovaný potenciál

1. Galvaniho potenciál, ϕ – souvisí s elektrickou prací, která je zapotřebí k přenesení jednotkového náboje ve vakuu z nekonečna do nitra fáze.

2. Voltův potenciál, ψ – souvisí s elektrickou prací, která je potřeba k přenosu jednotkového náboje ve vakuu z nekonečna pouze do těsné blízkosti povrchu fáze

3. povrchový elektrický potenciál, $\chi \rightarrow \phi = \psi + \chi$

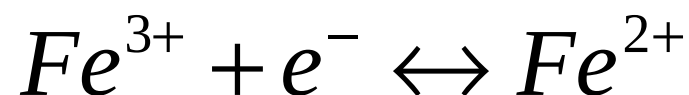
na rozhraní dvou takových nemísitelných fází vzniká $\Delta\phi$
– elektroodový potenciál

Heterogenní systémy – základní pojmy

- **ELEKTRODA** – dvoufázový systém tvořený vodivou (polovodivou) tuhou (či kapalnou nemísitelnou) fází v kontaktu s kapalným elektrolytem (ve speciálních případech i tuhým)
- **Elektrodový potenciál ($\Delta\phi$)** – rozdíl potenciálů na elektrodovém mezifázi
- dvoufázové rozhraní vzniká i mezi elektrodou a přívodem, P a zde je také patrný potenciálový rozdíl (má konstantní vlastnosti → zahrnut do celkové konstanty přístroje)

Rovnováhy na fázových rozhraních

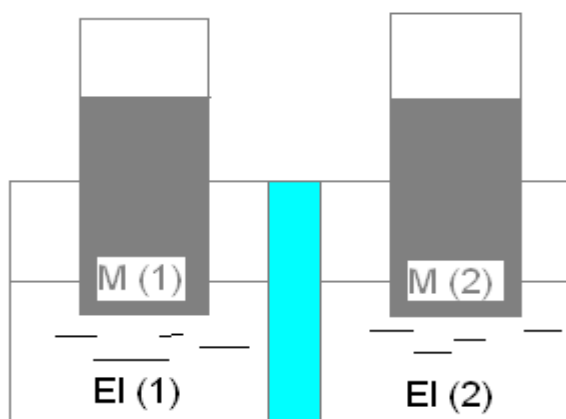
- Chemické rovnováhy mají dynamický charakter (děj probíhá obousměrně)
- Rovnovážný stav = rychlosti oxidace a redukce jsou si rovny → za těchto podmínek nabývá elektroda rovnovážného potenciálu



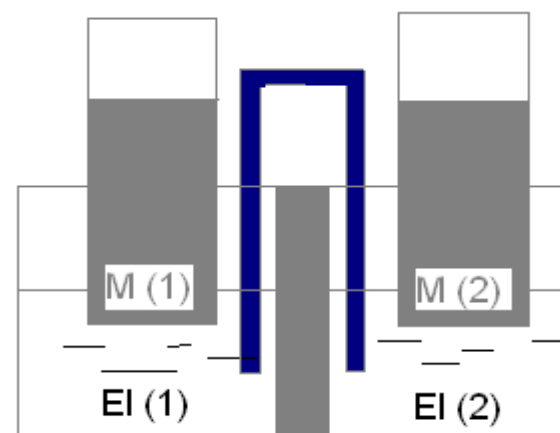
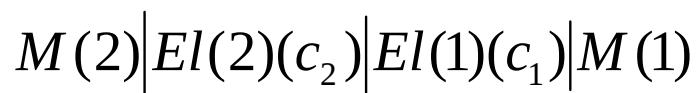
- Rovnovážný potenciál = stav kdy eldou neprochází makroskopický elektrický proud → složení roztoků elektrolytů se nemění

Měrné články – schematické zápisy

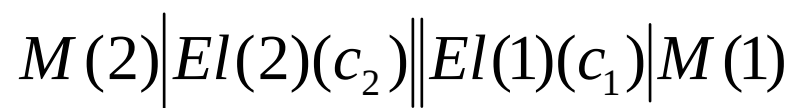
- individuální elektrodový potenciál je neměřitelný - lze měřit pouze rozdíl potenciálů dvou elektrod = **napětí článku [V]** → je nezbytné spojit dvě eldy = **elektrochemický článek**
- kromě potenciálových rozdílů na mezifázích elektrodových materiálů **M** s elektrolyty **EI** a na rozhraní elektrolytů **EI (1)** a **EI (2)** jsou všechny dílčí potenciálové rozdíly zahrnuty do celkové konstanty přístroje



Elektrochemický článek



Elektrochemický článek se solným můstkem

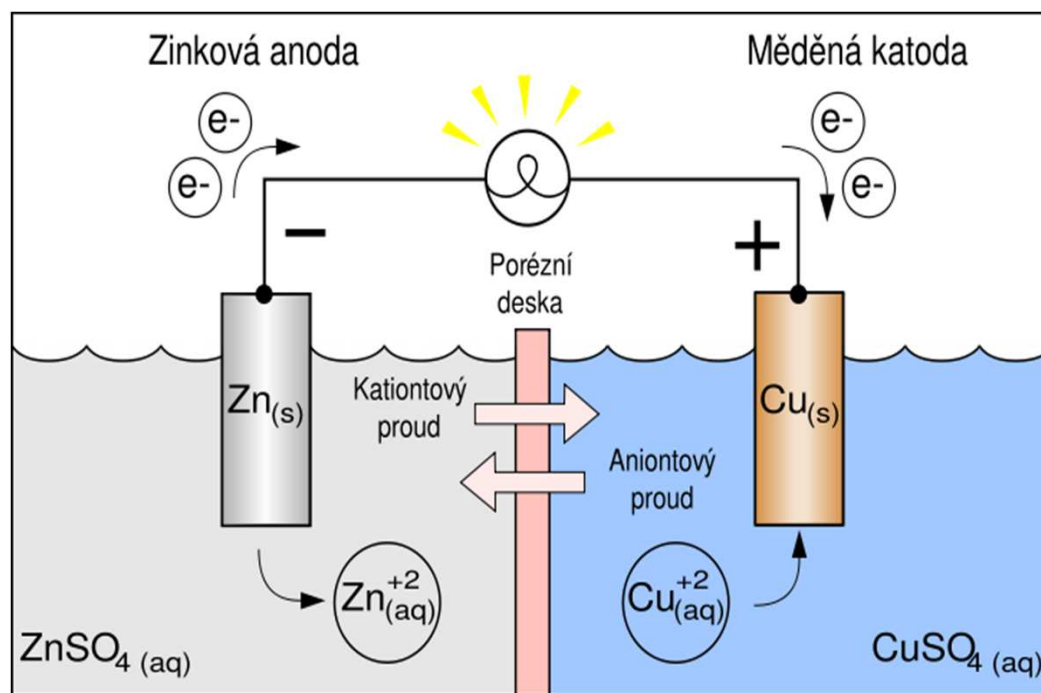


Kapalinový potenciál

- = **difúzní potenciál** (až stovky mV)
- vzniká na rozhraní dvou elektrolytů o různém složení jako důsledek rozdílné pohyblivosti iontů
- rychlost transportu ovlivňuje velikost, tvar a náboj iontů
- přepážka umožňuje přechod iontů, ale zabraňuje vzájemnému míšení elektrolytů
- eliminace kapalinového potenciálu pomocí **solného můstku** = trubice obsahující koncentrovaný roztok soli, jejíž anion i kation mají podobné pohyblivosti (KCl, KNO_3)
- trubice uzavřena pórovitými přepážkami na nichž vznikají velké kapalinové potenciály mající podobné hodnoty a jsou namířené proti sobě = vzájemně se ruší

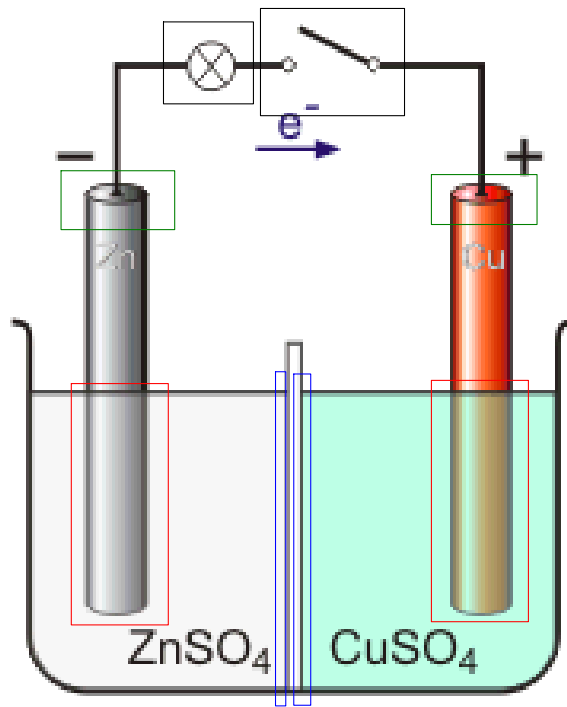
Galvanický článek

- **záporná elektroda** - zinek, kadmium, lithium a hydridy kovů
- **kladná elektroda** - grafit obklopený burelem MnO_2 , Ni a Ag
- **elektrolyt** - v suchých článcích a olověném akumulátoru roztok kyselin nebo jejich solí, v alkalických článcích a akumulátorech roztok zásaditých sloučenin alkalických kovů



Galvanický článek

- Rovnovážné napětí U se skládá z několika potenciálových rozdílů existujících na všech fázových rozhraních v článku



- Potenciálové rozdíly v obou poločláncích
- Potenciálové rozdíly na styku různých elektrolytů
- Potenciálové rozdíly na spojení vnitřního a vnějšího okruhu článku
- atd.

Nernstova rovnice

- definuje závislost rovnovážného potenciálu na aktivitě elektroaktivních látek

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Red})^c a(\text{B})^d}{a(\text{Ox})^a a(\text{A})^b} = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{a(\text{Red})^c a(\text{B})^d}{a(\text{Ox})^a a(\text{A})^b}$$
$$a\text{Ox} + b\text{A} \leftrightarrow c\text{Red} + d\text{B}$$

E^0 – standardní potenciál – rovnovážné napětí článku vztažené k SHE

n – počet elektronů vyměněných v elektrochem reakci

F – Faradayova konstanta 96 485,34 C.mol⁻¹

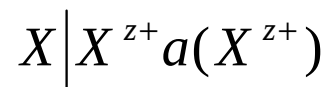
R – univerzální plynová konstanta 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹

T – termodynamická teplota v kelvinech (K)

a – aktivita oxidované a redukovaná formy – v praxi nahrazujeme aktivitu analytickou koncentrací - c [mol.l⁻¹]

Elektrody 1. druhu

- **1.** elektrody tvořené kovem, X, (plíšek, drátek) ponořený v roztoku svých iontů, X^{z+} - př: stříbrná elektroda, měděná elektroda apod.



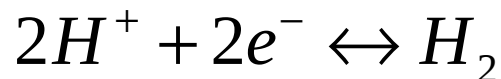
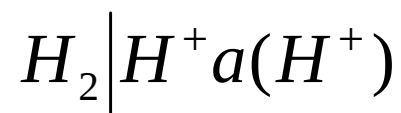
$$E = E^0(X^{z+} / X) - \frac{0,059}{n} \log \frac{a(X)}{a(X^{z+})} = E^0(X^{z+} / X) + \frac{0,059}{n} \log a(X^{z+})$$

- **2.** plynové elektrody – plyn v kontaktu se svými ionty v roztoku – rovnovážnou reakci mezi plynem a ionty katalyzuje Pt (viz. SHE, kyslíková elektroda, chlorová elektroda)

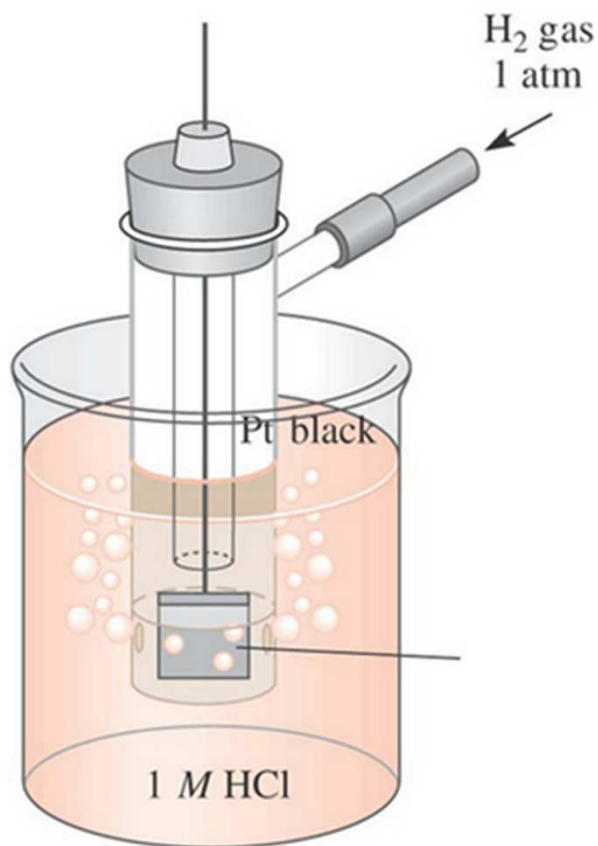
Standardní vodíková elektroda (SHE)

- Elektroda 1. druhu
- $E_{(\text{SHE})} = 0 \text{ V}$ při všech teplotách – konvence
- tabelované hodnoty elektrodových potenciálů vztaženy k SHE
- **Nevhodná pro běžná praktická měření** – složitost a malá robustnost konstrukce; nutné udržovat veškeré podmínky přísně konstantní, citlivost PT černi na katalytické jedy

Standardní vodíková elektroda (SHE)



$$E = E^0_{(H^+/H_2)} - \frac{RT}{2F} \log \frac{a_{(H_2)}}{a_{(H^+)}^2}$$

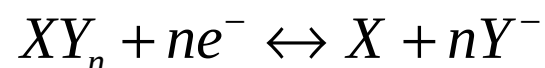
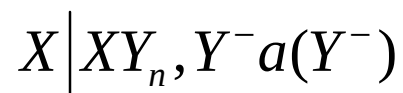


© 2004 Thomson/Brooks Cole

SHE – platinový plíšek pokrytý platinovou černí ponořený do roztoku HCl 1,18 mol.l⁻¹, povrch elektrody sycen plynným vodíkem (p=0,101 MPa)

Elektrody druhého druhu

- tvořeny kovem, X, pokrytým vrstvou jeho málo rozpustné soli, XY_n , v roztoku obsahujícím anion této soli, Y^- :



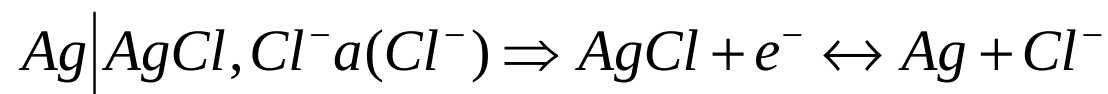
$$E = E^0_{(XY_n/X)} - \frac{0,059}{n} \log \frac{a(X)a(Y^-)^n}{a(XY_n)} = E^0_{(XY_n/X)} - \frac{0,059}{n} \log a(Y^-)^n$$

- snadno zhotovitelné elektrody, mají stabilní a dobře reprodukovatelný potenciál → využívají se jako referenční(srovnávací) elektrody

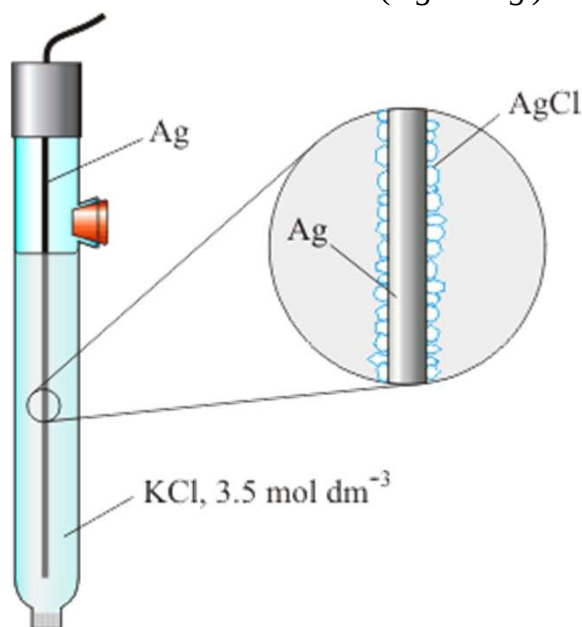
Elektrody druhého druhu

■ Argentchloridová elektroda

nejpoužívanější referentní elektroda – snadná konstrukce, nízká cena



$$E = E^0_{(\text{AgCl}/\text{Ag})} - 0,059 \log a(\text{Cl}^-)$$



Ag elektroda potažená vrstvičkou AgCl a ponořená do nasyceného roztoku KCl

Elektrody druhého druhu

■ argentchloridová elektroda – Nernstova rovnice

Hraje roli součin rozpustnosti AgCl

$$P_{AgCl} = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}$$

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

$$a_{Ag^+} = \frac{P_{AgCl}}{a_{Cl^-}}$$

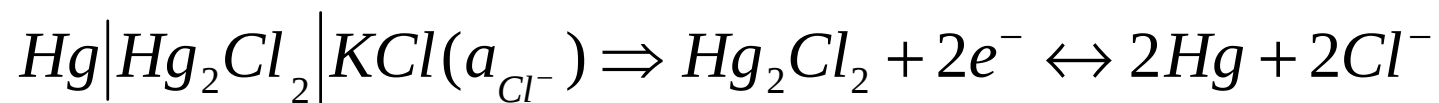
$$E_{AgCl/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{AgCl}}{a_{Cl^-}} = \boxed{E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{RT}{F} \ln P_{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

$$\boxed{E_{AgCl/Ag} = E_{AgCl/Ag}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}}$$

$$\boxed{E_{AgCl/Ag}^0}$$

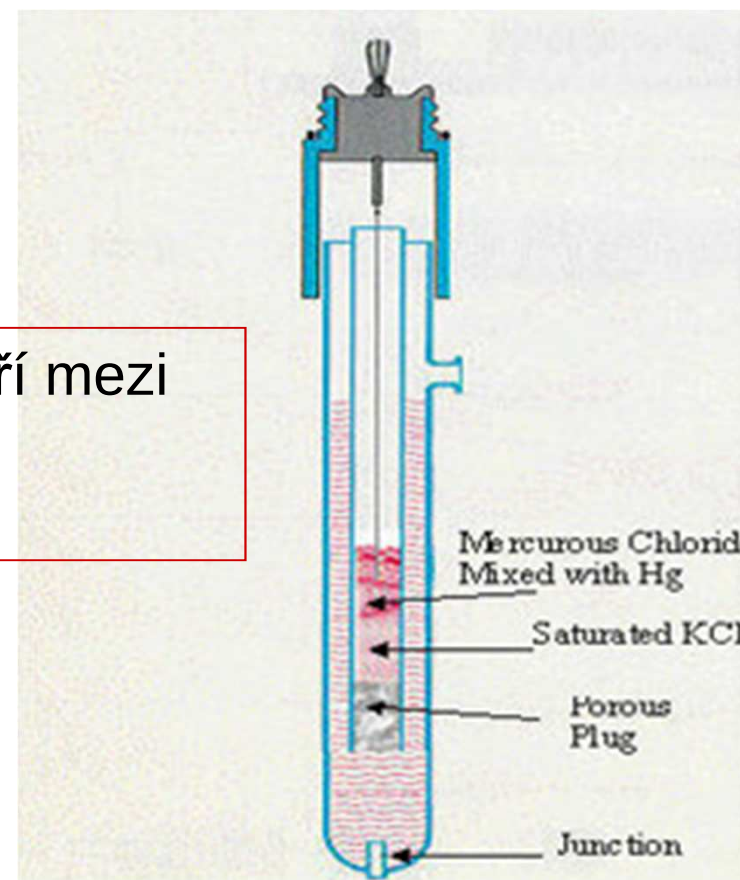
Elektrody druhého druhu

■ Kalomelová elektroda



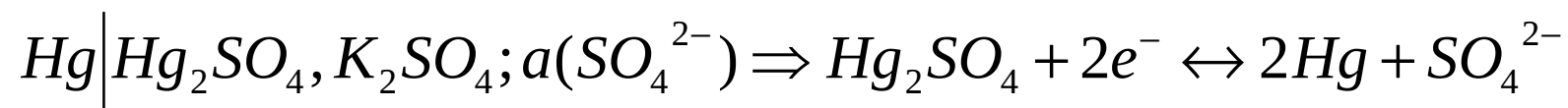
$$E = E^0_{(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg})} - \frac{0,059}{2} \log a(\text{Cl}^-)^2$$

spolu s argentchloridovou elektrodou patří mezi nejpoužívanější referenční elektrody



Elektrody druhého druhu

■ Merkurosulfátová elektroda

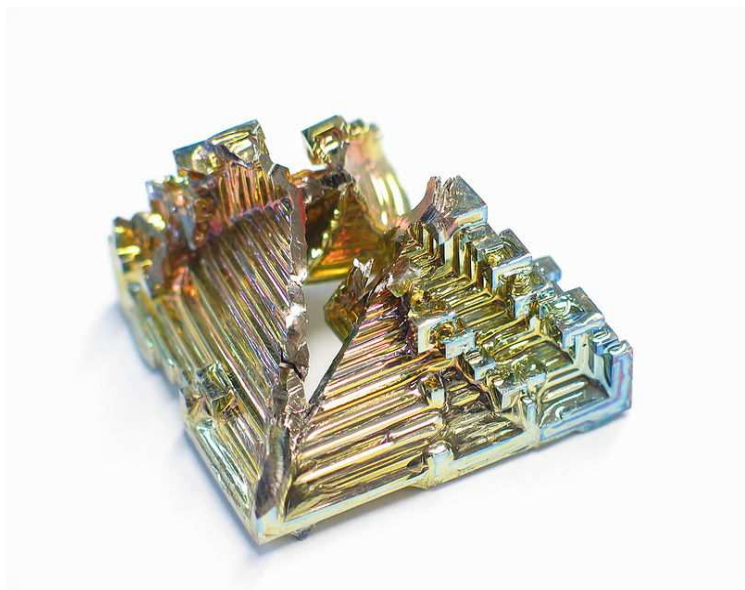


$$E = E^0_{(\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{Hg})} - \frac{0,059}{2} \log a(\text{SO}_4^{2-})$$

používá se s nas. rozt. K_2SO_4 , $E^0 = 640 \text{ mV}$

Metal-oxidové elektrody

- elektrody z kovů, které se nerozpouštějí ve zředěných kyselinách ani hydroxidech a jejich oxidy popř. hydroxidy jsou málo rozpustné - Sb, Bi (Obr.1, 2), Te atd.
- elektrody tvořené kovem potaženým vrstvičkou jejich málo rozpustného oxidu



Obr.1- bismut



Obr.2 - antimon

Metal-oxidové elektrody

Antimonová elektroda

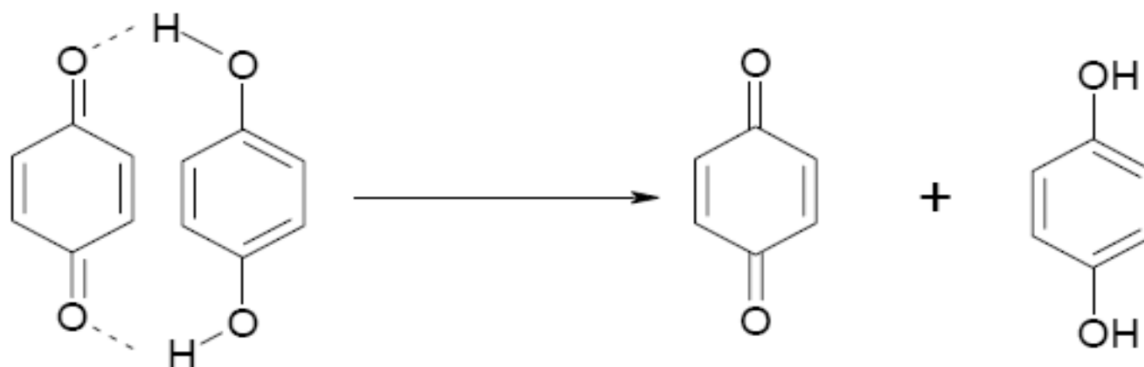
- Tyčinka z Sb pokrytá vrstvičkou Sb_2O_3
- Elektrodový děj - $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_3\text{O}^+ + 6\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{Sb} + 9\text{H}_2\text{O}$

$$E = E_{\text{Sb}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = E_{\text{Sb}}^0 - 2,303 \frac{RT}{F} \text{pH}$$

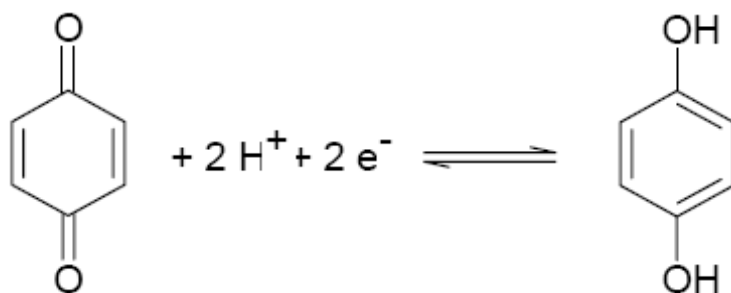
- potenciál antimonové elektrody lineární fci pH - křivka závislosti E na pH se skládá z několika lineárních částí o rozdílných směrnících
- antimonová elektroda použitelná v rozmezí pH 2,5 – 9 a 10 – 13 (praxe) → zde lineární závislosti potenciálu na a_{H^+}

Chinhydronová elektroda

- platinový plíšek nebo drátek, ponořený do měřeného roztoku nasyceného chinhydronem – ten se ve vodném roztoku štěpí na chinon a hydrochinon:



- Rovnovážný stav mezi oběma složkami redox páru je závislý na aktivitě vodíkových iontů v roztoku



$$E = E^o - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{C_6H_6O_2}}{a_{C_6H_4O_2} a_{H^+}^2}$$

Chinhydronová elektroda

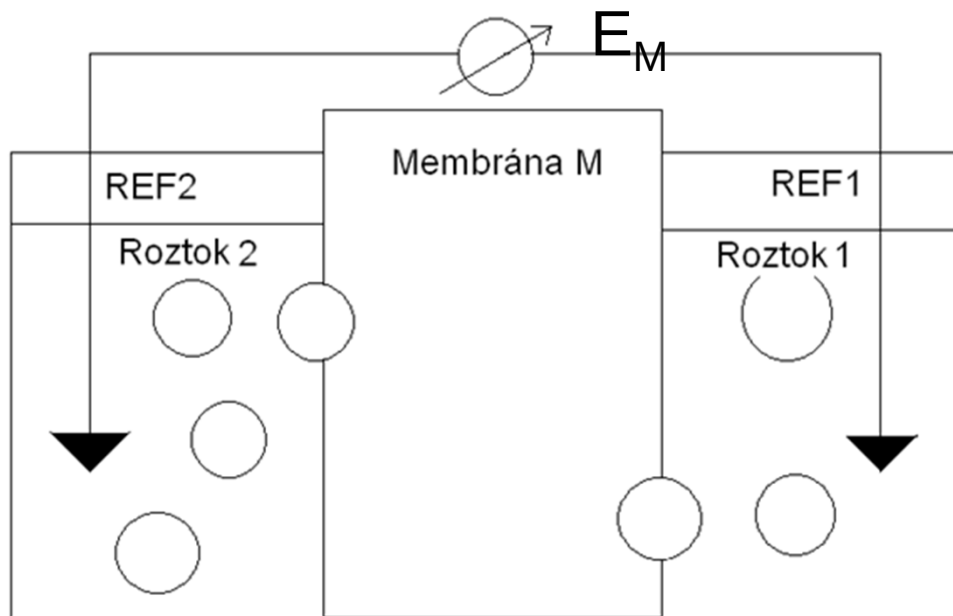
- je-li rovnovážná koncentrace hydrochinonu a chinonu stejná, (v roztocích o $\text{pH} < 8$), je potenciál elektrody vyjádřen vztahem:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \cdot \ln a_{H^+} = E^{\circ} - 2,303 \frac{RT}{F} \cdot \text{pH}$$

- vhodná pro měření do $\text{pH} = 8,5$ (vyšší pH - uplatňuje se disociace hydrochinonu a jeho oxidace vzdušným O_2 , což vede k nesprávným hodnotám pH)
- nevhodná pro měření pH roztoků obs. oxidujících nebo redukujících látky, tuky, bílkoviny, kyselinu boritou, boritany
- výhody: snadná příprava a možnost měření v malých objemech roztoků (0,5 – 1 ml), rychlé ustálení potenciálu (10 – 15 s), pokud nejsou v roztoku rušivé látky.

Membránový potenciál

- = rozdíl elektrického potenciálu mezi dvěma stranami membrány → napětí na polarizované semipermeabilní membráně
- vzniká jako důsledek působení elektrochemického gradientu malých iontů a protonů



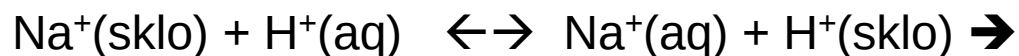
$$E_M = \frac{0,059}{|z|} \log \frac{[X^{z+}]_1}{[X^{z+}]_2}$$

$[X^{z+}]_1, [X^{z+}]_2$ – koncentrace na obou stranách membrány



Skleněná pH elektroda

- = iontově selektivní elektroda se skleněnou membránou (používá se v praxi)
- **princip** – na povrchu skleněné membrány se vytvoří máčněním v kyselém roztoku hydratovaná vrstva, v níž jsou Na^+ ionty ze skla nahrazeny H^+ ionty z roztoku:



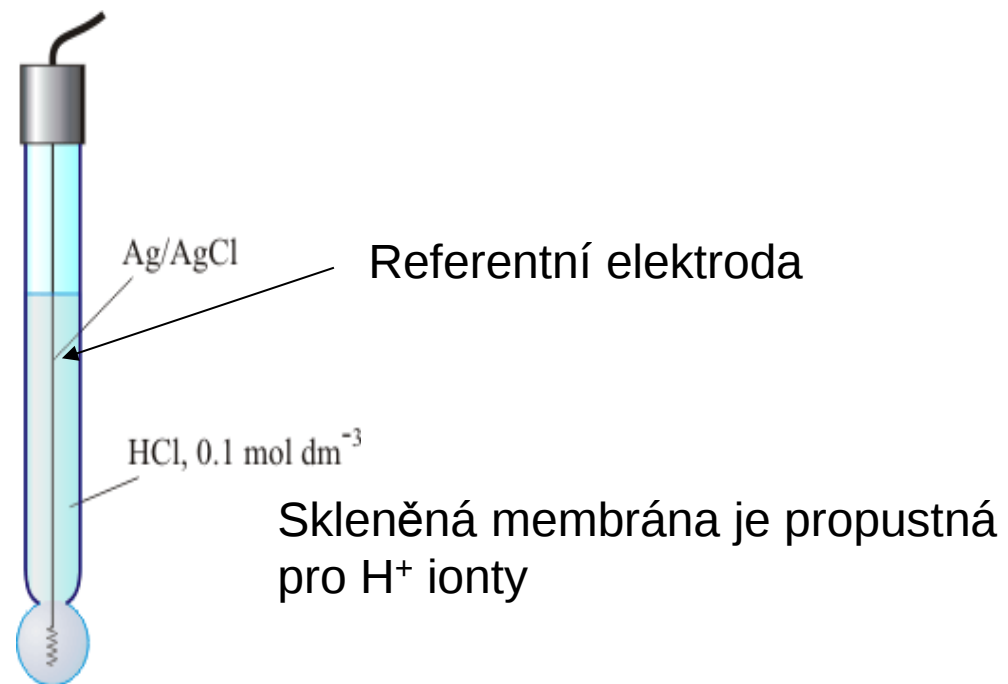
tyto H^+ ionty se při měření pH účastní rovnovážné výměnné reakce s vodíkovými ionty v analyzovaném i vnitřním roztoku

- ➔ vznik membránového potenciálu – vztah mezi membránovým potenciálem a pH je dán rovnicí:

$$E_M = K + E_{\text{ASYM}} + 0,059 \log a(\text{H}^+) = K' - 0,059 \text{pH}$$

Sestava skleněné elektrody

membrána ze speciálního skla, naplněná roztokem kyseliny chlorovodíkové nebo pufrům, do které zasahuje referentní argentchloridová elektroda

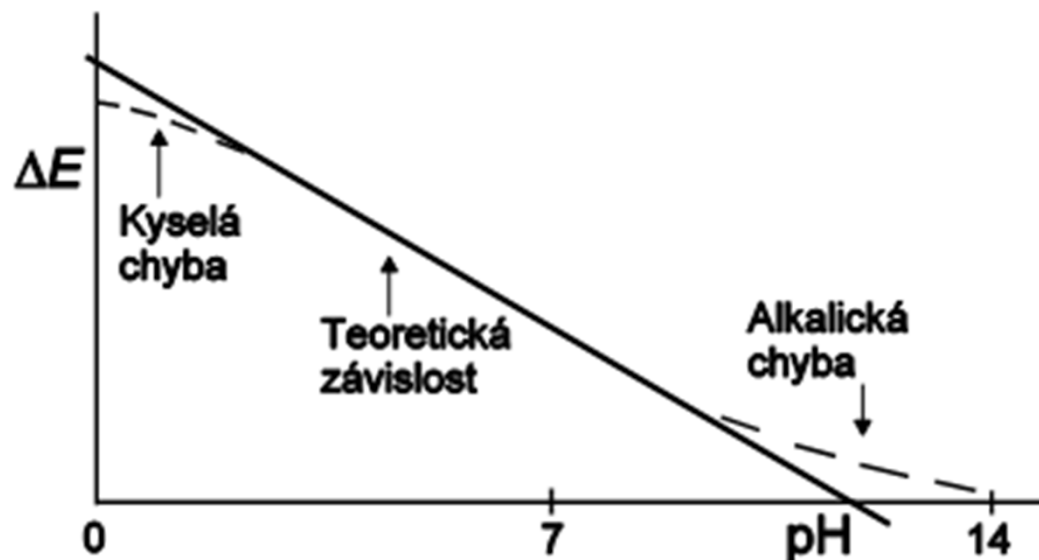


Experimentální přístup k měření pH

- v rovnici $E_M = K + E_{ASYM} + 0,059 \log a(H^+) = K^* - 0,059 pH$ vystupuje asymetrický potenciál
- ačkoliv $[H^+]$ iontů jsou totožné na obou stranách membrány, lze naměřit v důsledku její nestejné vnitřní a vnější strany určitý membránový potenciál E_{ASYM}
- E_{ASYM} zahrnut do konstanty a lze potlačit kalibrací - ale je časově nestálý, tzn. je nutná častá kalibrace

Experimentální přístup k měření pH

- závislost potenciálu skl. eldy je lineární s teoretickou směrnici $-0,059$, ale při $\text{pH} > 11$ a $\text{pH} < 1$ sledujeme odklon od linearity



- **alkalická chyba ($\text{pH} > 11$)** – způsobena o několik řádů vyšší koncentrací iontů alkal. kovů v roztoku oproti $[\text{H}^+]$
→ rovnovážná aktivita H^+ neodpovídá jejich aktuální aktivitě
- **kyselá chyba ($\text{pH} < 1$)** - souvisí se změnou obsahu vody v hydratované vrstvě, čímž se mění aktivita H^+

Měření pH v praxi

- měření pH založeno na praktické definici pH
- v praxi se při měření nezjišťuje aktivita H^+ iontů, z níž by bylo možné určit pH z definiční rovnice, ale **porovnává se E_M dané elektrody (odezva) změřený v analyzovaném roztoku (x) a v roztoku standardním (st), jemuž byla přiřazena určitá hodnota pH**

$$E_M(x) = K^* - 0,059pH(x)$$

$$E_M(x) = K^* - 0,059pH(st)$$

$$pH(x) = pH(st) - \frac{E_M(x) - E_M(st)}{0,059}$$



Kalibrace pH metru

- určení $\text{pH}(x)$ porovnáním $E_M(st)$ a $E_M(x)$ umožňují **pH metry**
- pro nastavení $\text{pH}(st)$ se používají **standardní kalibrační pufr**

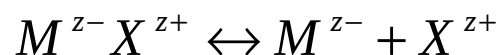
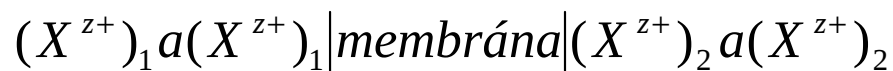
<i>pufr</i>	<i>pH (25°C)</i>	<i>pH (50°C)</i>
hydrogenvinan draselný, nas. roz.*	3,557	3,549
0,05 M hydrogenftalan draselný	4,008	4,060
0,025 KH_2PO_4 + 0,025 Na_2HPO_4	6,865	6,833
0,01 tetraboritan sodný	9,180	9,011

*při 25 °C

postup kalibrace – elda se ponoří do roztoku standardního pufru o známém pH a pH metr se příslušným kalibračním ovládacím prvkem nastaví tak, aby se hodnot pH na přístroji rovnalo hodnotě pH pufru – pH měřených neznámých roztoků by nemělo být příliš odlišné od pH standardního pufru

Iontově selektivní elektrody - ISE

- **membránové elektrody** – základ ISE a mají největší význam v přímé potenciometrii
- **princip** - ten ion, který se účastní rovnovážné výměny mezi roztokem a membránou, může být příslušnou ISE stanoven



$$E_M = E_1 - E_2 = \frac{0,059}{|z|} \log \frac{a(X^{z+})_1}{a(X^{z+})_2}$$

- v ISE jedna strana membrány v kontaktu s referentním roztokem o konstantní koncentraci $[X^{z+}]_2 = \text{konst.}$ a druhá je ponořena do analyzovaného roztoku s hledanou koncentrací $[X^{z+}]_1 \rightarrow$ rovnice lze upravit do tvaru

$$E_M = K + \frac{0,059}{|z|} \log [X^{z+}]_1$$

resp.

$$E_M = K' - \frac{0,059}{|z|} \log [Y^{z-}]_1$$

Typy elektrochemických membrán a jejich funkce

- **hlavní vlastnosti ISE membrán** – nerozpustné ve vodě a schopnost vyměňovat s roztokem jeden druh iontů (v ideálním případě), membránou musí procházet aspoň malý el. proud
- tok proudu zajišťují – 1.nabitě poruchy krystalové mřížky
2. difúze iontů

Používané membrány lze rozdělit do dvou skupin

- a) **Membrány s iontově výměnnými místy**
 - Skleněné
 - Krystalické – monokrystalické, polykrystalické
- a) **Membrány kapalně**

Typy elektrochemických membrán a jejich funkce

Skleněné membrány

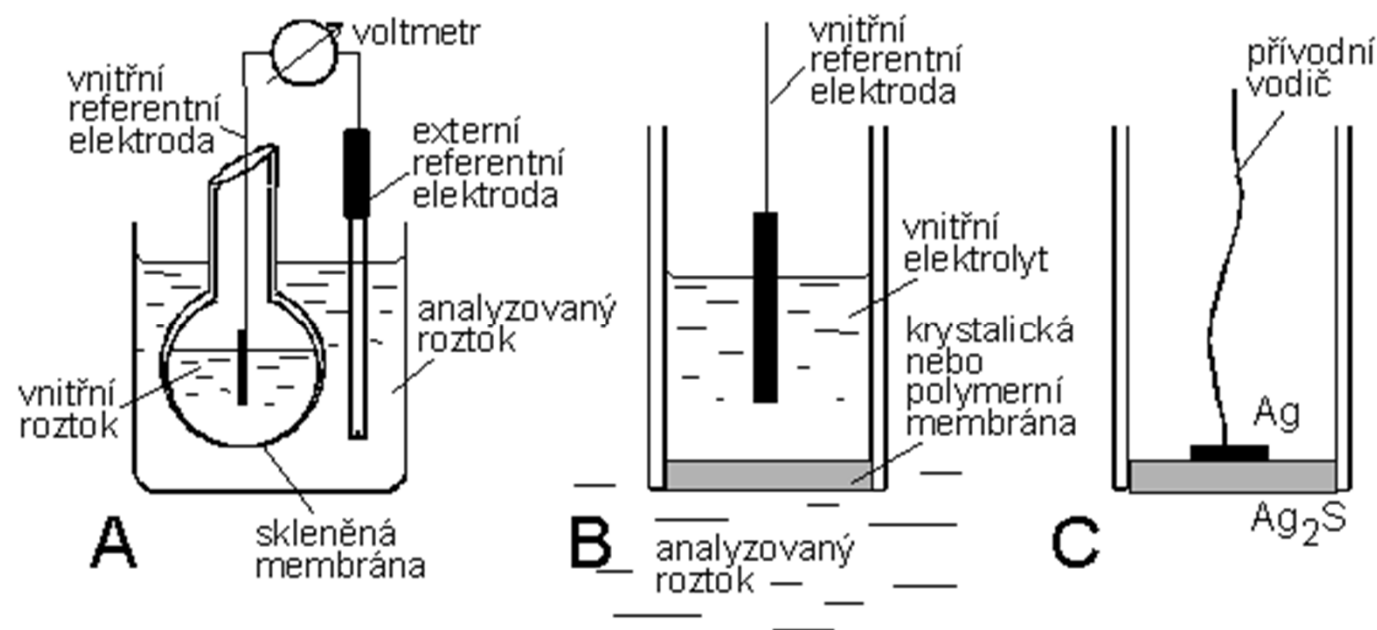
- Tvořeny trojrozměrnou sítí SiO_4^{4-}
- náboj kompenzován volně pohyblivými Na^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} - mohou se vyměňovat za ionty v roztoku – zajištěna dostatečná iontová vodivost skla

Krystalické membrány

- tvořené monokrystalem nebo z polykrystalického materiálu
- typickým představitelem monokrystalické ISE $\rightarrow \text{LaF}_3$ – pro stanovení fluoridových iontů
- Polykrystalické membrány lisovány z málo rozpustných solí těžkých kovů ($\text{AgI} - \text{I}^-$, $\text{Ag}_2\text{S} - \text{Ag}^+$, S^{2-} , $\text{CuS} + \text{Ag}_2\text{S}$, $\text{PbS} + \text{Ag}_2\text{S} - \text{Pb}^{2+}$, $\text{CdSe} + \text{Ag}_2\text{S} - \text{Cd}^{2+}$)

Konstrukční uspořádání základních typů ISE

- A – ISE se skleněnou membránou
- B – ISE s membránou monokryсталickou, polykrystalickou nebo polymerní a vnitřním kapalným elektrolytem
- C – „solid state“ ISE



Typy elektrochemických membrán a jejich funkce

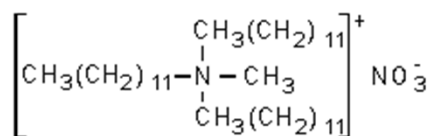
Kapalné membrány

- obsahují ve vodě **nerozp. aktivní složku** zajišťující iontovou výměnu, rozpuštěnou ve vhodném **hydrofobním rozpouštědle**
- imobilizace roztoku s aktivní složkou do skleněn. nebo keram. frit, dnes do tuhého polymeru – PVC obsahující plastifikátor (slouží jako změkčovadlo + hydrofobní rozpouštědlo) – např. dibutylftalát

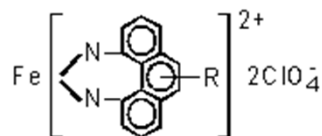
Typy elektrochemických membrán a jejich funkce

Aktivní složky membrán

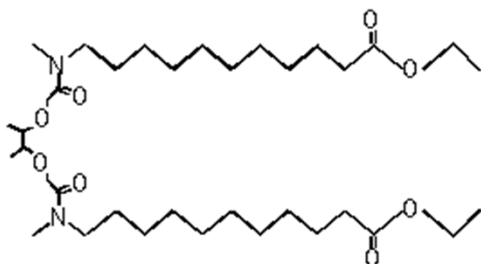
- **měníče iontů** – tvoří se stanovovaným iontem asociát – viz. dusičnan tridodecylmethylamonný – dusičnanová ISE - A, nebo chloristan komplexu Fe^{2+} se subst. o-fenantrolinem - B
- **neutrální nosiče iontů** (ionofory) – hydrofobní komplexotvorná činidla tvořící se stanovovaným iontem komplex - mají lineární či cyklickou strukturu – lineární ionofor - C, valinomycin - D



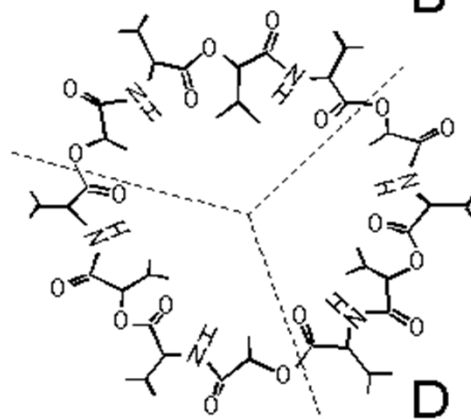
A



B



C



D

Dělení ISE elektrod podle typu použité membrány

- ISE se skleněnou membránou – stanovení H^+ (pH), Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+ iontů
- ISE s krystalickou membránou – pro stanovení iontů Ag^+ , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}
- ISE s PVC (kapalnou, polymerní) membránou – stan. Ca^{2+} , Mg^{2+} , tvrdost vody Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , K^+ , NH_4^+

Selektivita iontově selektivních elektrod

- potenciál reálné ISE není ovlivněn pouze koncentrací jednoho iontu (analytu) → stanovení rušeno i jinými ionty = **interferenty**
- E_M nejlépe popisuje tzv. **Nikolského-Eisenmanova rovnice** pro 1. kationtovou a 2. aniontovou ISE

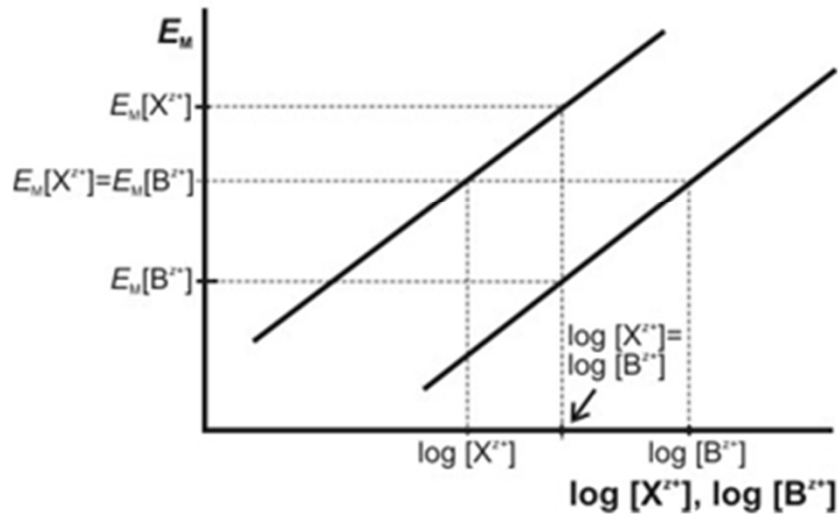
$$1. E_M = K + \frac{0,059}{|z|} \log \left[[X^{z+}] + \sum k_{X,B} [B^{z+}] \right]$$

$$2. E_M = K' - \frac{0,059}{|z|} \log \left[[Y^{z-}] + \sum k_{Y,B} [B^{z-}] \right]$$

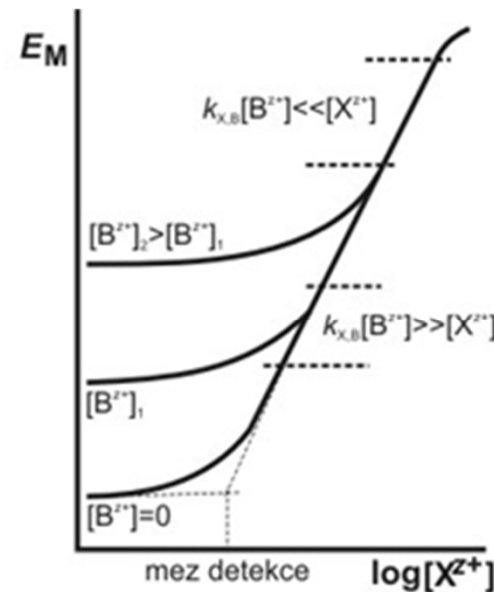
- $[X^{z+}]$, $[Y^{z-}]$ – koncentrace analytu; $[B^{z+}]$, $[B^{z-}]$ – koncentrace interferujícího iontu; $k_{X,B}$, $k_{Y,B}$ – **koeficient selektivity** = udává, nakolik se při stanovení analytu projevuje vliv interferujícího(ích) iontu(ů)

Měření pX – koncentrační závislost reálné kationtové ISE

- oblast nernstovské směrnice - $k_{X,B}[B^{z+}] \ll [X^{z+}]$ – teoreticky se směrnicí 0,059
- pokud $k_{X,B}[B^{z+}] \gg [X^{z+}]$ – potenciál na koncentraci analytu prakticky nezávisí



určování koeficientů selektivity

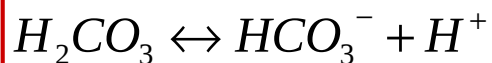
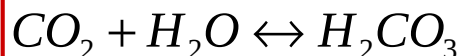


závislost potenciálu ISE v nepřítomn. a přítomnosti interferentu o dvou různých koncentracích

Elektrody s přídavnými membránami

Plynové elektrody s ISE

- detekce plyných látek – elektroda ponořena ve vhodném elektrolytu a oddělena **permeabilní membránou**
- z analytu plyn difunduje membránou – v přítomnosti tohoto plynu se mění složení vnitřního elektrolytu → mění se potenciál
- nejčastěji **skleněná pH elektroda** – detekce plynů účastnících se protolytických rovnováh (mění pH) – CO₂ detektor



$$K_{SOL} = \frac{[H_2CO_3]}{p(CO_2)}; K_A = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

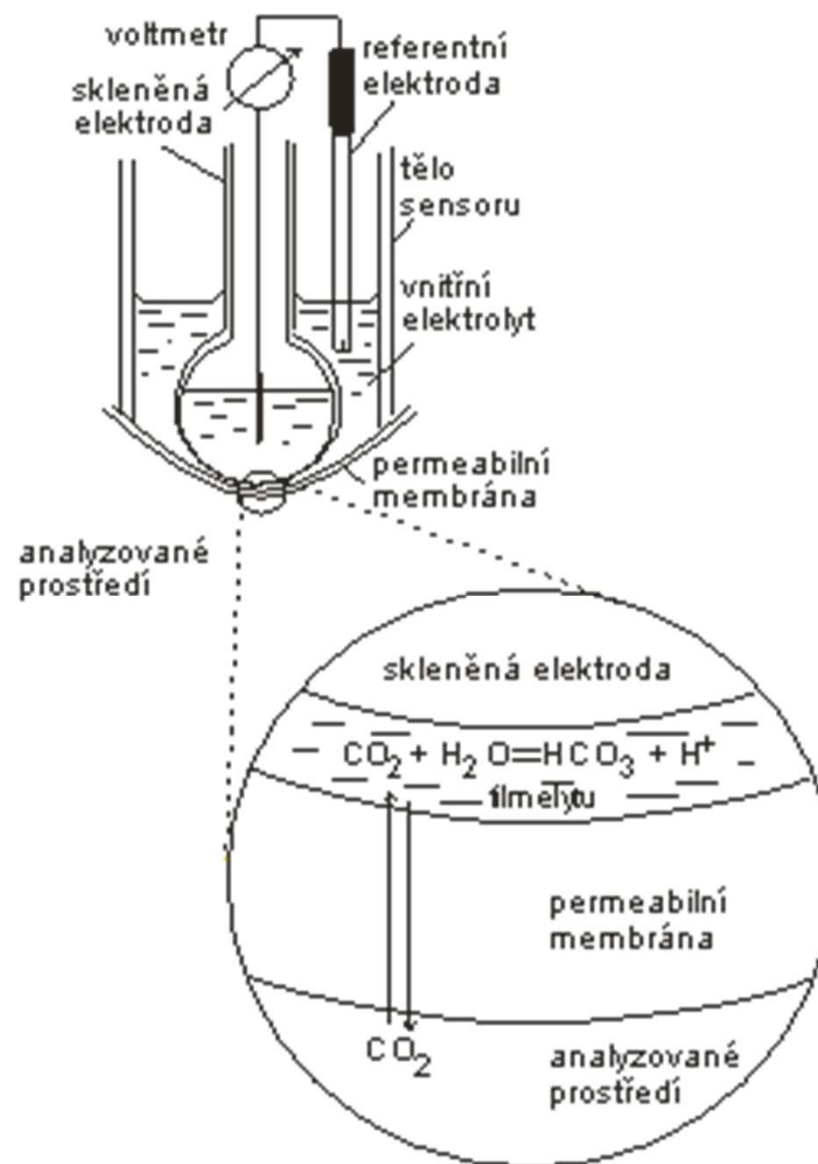
$$pH = pK_A + pK_{SOL} + \log[HCO_3^-] - \log p(CO_2)$$

jestliže
[HCO₃⁻]=konst.

$$pH = K - \log p(CO_2)$$

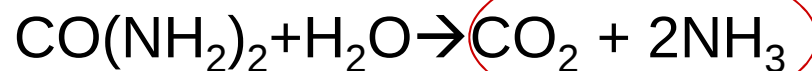
Analyticky využitelný vztah

Schéma potenciometrického CO₂ detektoru



Potenciometrické biosenzory

- analytické systémy využívající ke stanovení látek enzymatických či imunochemických reakcí
- zavedení enzymů či protilátek do elektrochemických měření značně zvyšuje selektivitu daného senzoru
- konstrukčně stejný jako plynové detektory
- vně permeabilní membrány ukotven biokatalyzátor (enzym, protilátka) – katalyzuje příslušnou reakci za vzniku detekovatelné látky – např. plynu



plyn lze stanovit příslušným plynovým detektorem

praktické využití – stanovení biologicky aktivních látek =
peptidy, hormony, drogy, cukry, AMK ve složitých organických
matricích

Analytické aplikace potenciometrie

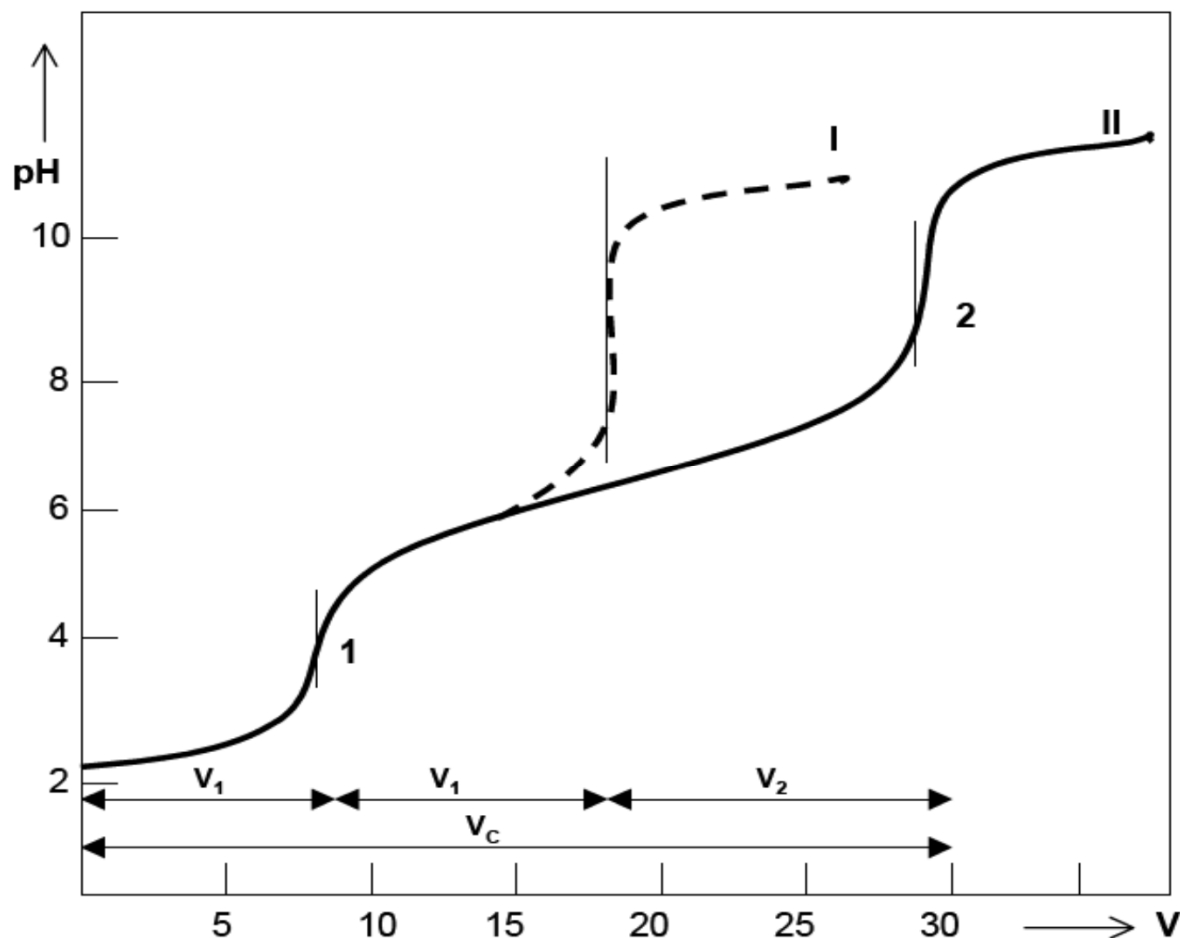
Užití přímé potenciometrie

- potenciometrické plynné senzory (viz. výše)
- ISE (viz. výše)
- biosenzory (viz. výše)
- solid state sensory plyných látek
- potenciometrické titrace – neutralizační, srážecí, oxidačně-redukční, komplexotvorné, v nevodných prostředí
- kombinace potenciometrie s průtokovými metodami

Potenciometrické titrace

- zjišťování konečného bodu titrace – **bodu ekvivalence** B.E.
- měření závislosti potenciálu indikační elektrody na objemu odměrného roztoku přidaného do titrovaného vzorku
- získaná závislost - **sigmoidní křivka** → její **inflexní bod** (I.B.) = B.E. – platí pouze v případě, že analyt a titrační činidlo reagují v mol. poměru 1:1
- jinak se B.E a I.B. nepatrně liší (zanedbatelná titr. chyba)
- typy titrací – srážecí, komplexotvorné, oxidačně-redukční, neutralizační

Potenciometrická titrace



Obr. 3. Příklad titrační křivky H_3PO_4 (I) a směsi $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{PO}_4^-$ (II)

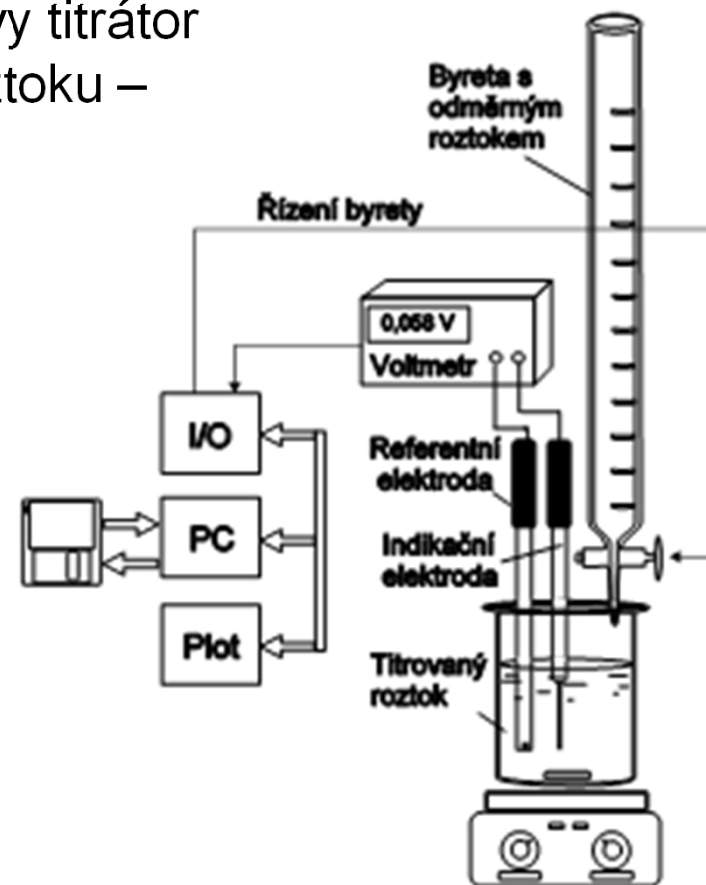
V_1 – spotřeba titračního činidla odpovídající obsahu H_3PO_4 ; V_2 – spotřeba titračního činidla odpovídající obsahu H_2PO_4^- ; V_c – celková spotřeba titračního činidla

Potenciometrické titrace

Manuální titrace – do roztoku se postupně přidává
odměrný roztok manuálně z byrety a po každém
přídavku se zaznamenává potenciál

automatické titrace – v titrátorech – řízeny
elektronicky; v závislosti na změně odezvy titrátor
mění množství přidaného odměrného roztoku –
odstraňuje nebezpečí přetitrování

Titrační metoda	Indikační elektroda
acidi/alaklimetrie	skleněná pH elda
argentometrie	Ag elda 1. druhu
Redoxní titrace	Pt, Au redox. elda
komplexometrie	ISE



Měření v průtokových systémech

- FIA – flow injection analysis – průtoková injekční analýza – nástřik vzorku do toku nosného média → umožňuje zrychlení a automatizaci analytických postupů
- Výhodné zejména ve spojení s biosenzory – specifické detektory schopné detekovat daný analyt i ve složitých matricích

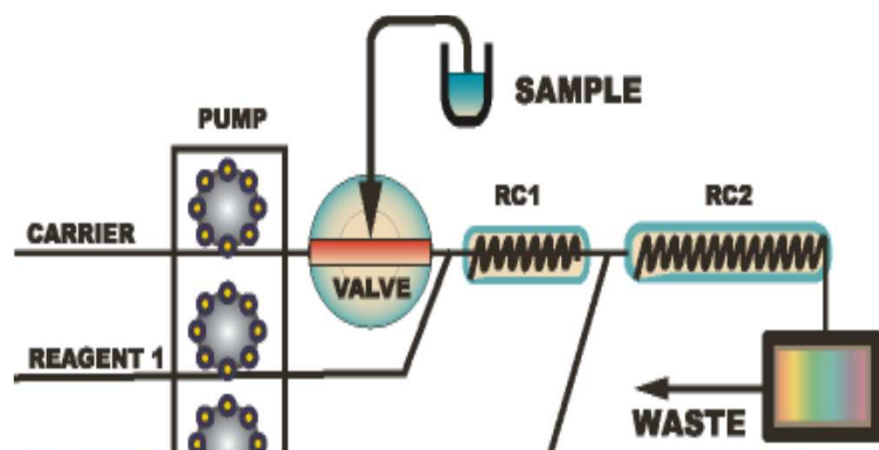
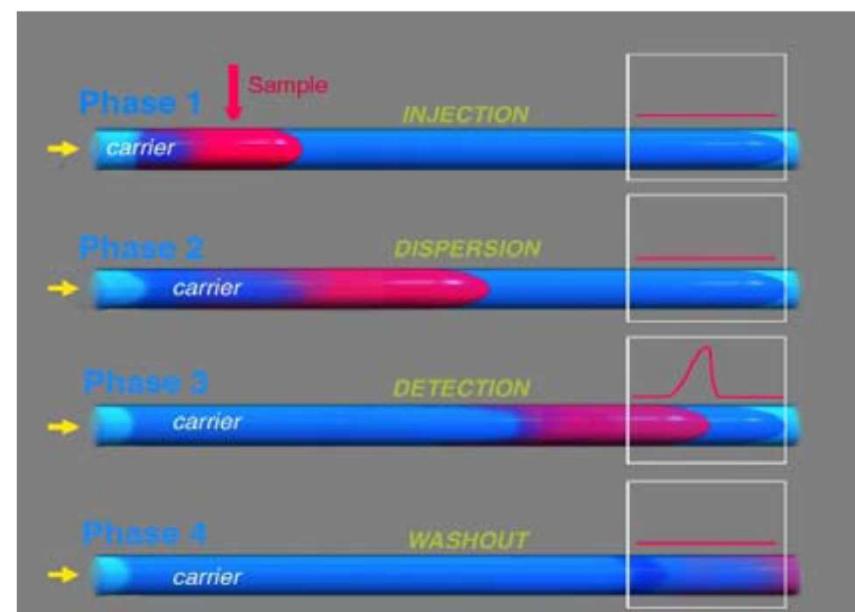


Schéma průtokového senzoru



Vyhodnocení potenciometrických titračních křivek

- **Početní metody** – není nutné vynášet titr. křivku; zaznamenává se objem titr. činidla a hodnoty napětí měrného článku $\rightarrow$ z těchto hodnot se spočítá

první derivace $\Delta E/\Delta V$ a vyneseme závislost $\Delta E/\Delta V$ na $V \rightarrow$ z toho se určí bod ekvivalence

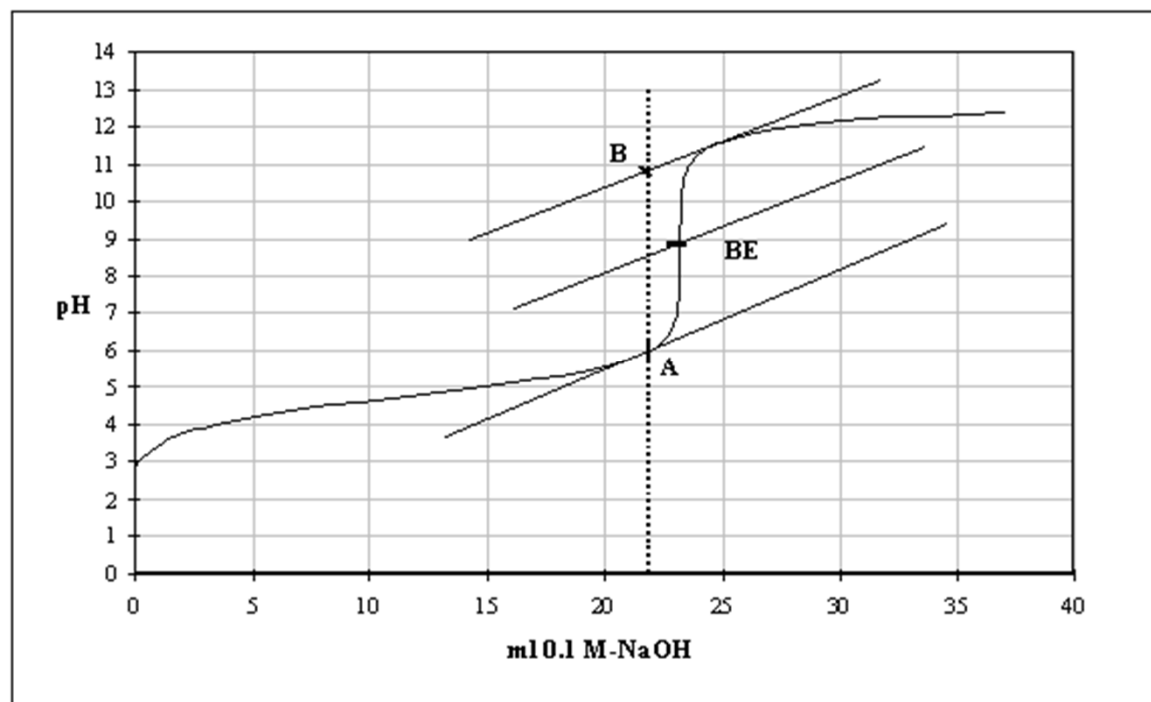
druhé derivace $\Delta(\Delta E/\Delta V)/\Delta V$ – ještě přesnější než první derivace

objem titračního činidla v b.e. se vypočítá z této rovnice

$$V_x = V^+ + \Delta V \frac{\Delta^2 E^+}{|\Delta^2 E^+| + |\Delta^2 E^-|}$$

Vyhodnocení potenciometrických titračních křivek

- Grafické metody – vyhodnocení pomocí rovnoběžek



vyhodnocení pomocí kružnic

Potenciometrické titrace v nevodných prostředích

- **titrace v nevodném prostředí** – pokud je titrovaná látka je ve vodě nedostatečně rozpustná - organické látky ve vodě nerozp. (alkaloidy, velmi slabé báze farmaceutických preparátů aj.)
- **Indikační elektrody**
 - redoxní titrace*** – Au, Pt, glassy carbon
 - acidi/alkalimetrie*** – pH sklen. elda, pH-ISEFT
 - ostatní*** – elektrody 1. druhu, ISE elektrody (F^- , halogenidy, ionty těžkých kovů, polymerní membránové elektrody)

Potenciometrické titrace v nevodných prostředích

- Referenční elektrody

problematické - není zde primární referenční elektroda (viz. SHE)

kromě běžných referenčních elektrod **Ag/AgCl**, **kalomelová** se používají **speciálně upravené elektrody** – používají stejné org. rozpouštědlo jako měřený vzorek

Ag/Ag⁺ elektroda

Ag/AgCl elektroda s nevodným rozpouštědlem

Potenciometrické titrace v nevodných prostředích

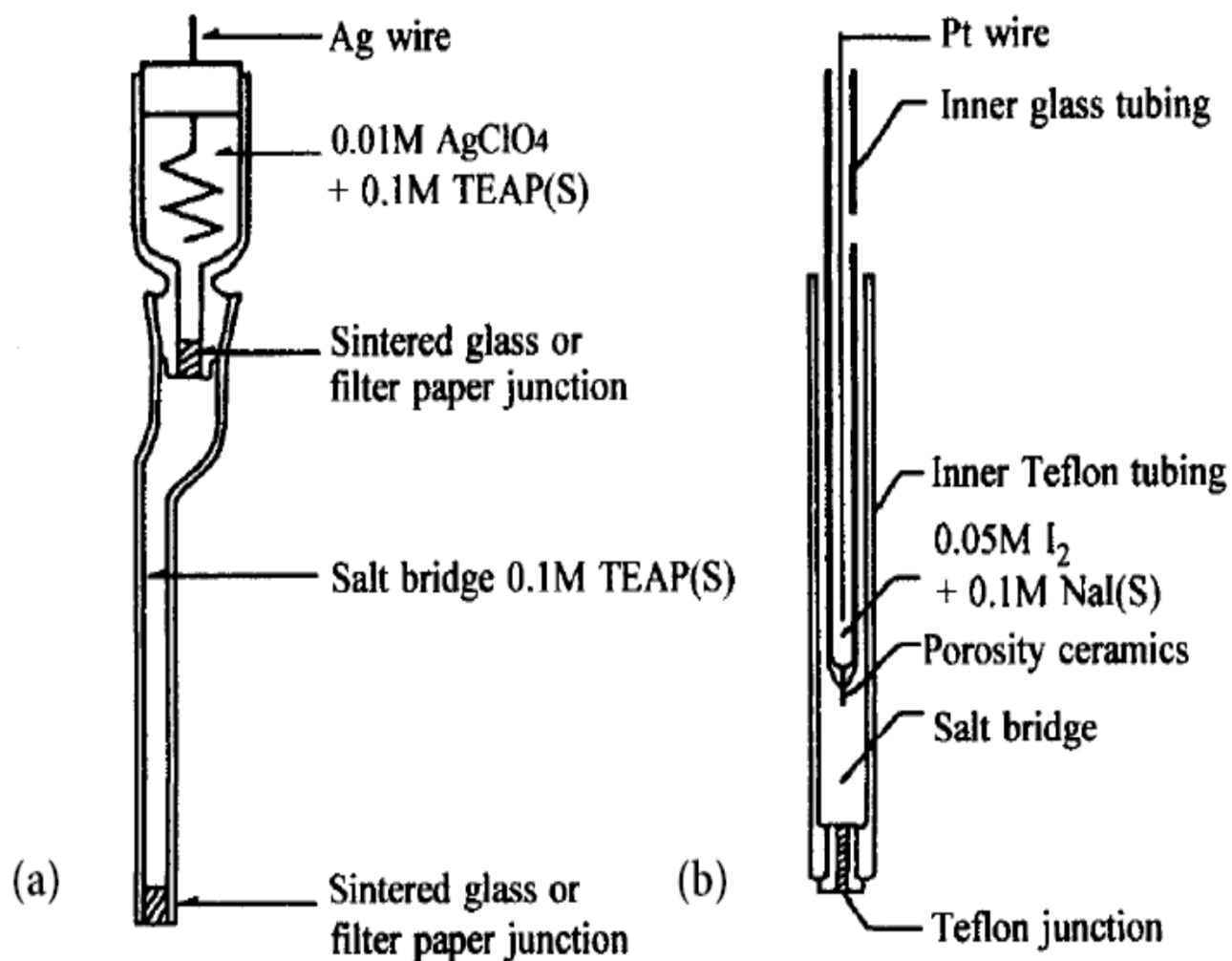


Fig. 6.1 Reference electrodes for non-aqueous solutions. (a) Ag/Ag⁺ electrode and (b) Pt/I₃⁻, I⁻ electrode [7] (TEAP = Et₄NClO₄).