

Elektroanalytická chemie

Titrace s polarizovatelnými
elektrodami (voltametrické titrace)



Titrace s polarizovatelnými elektrodami

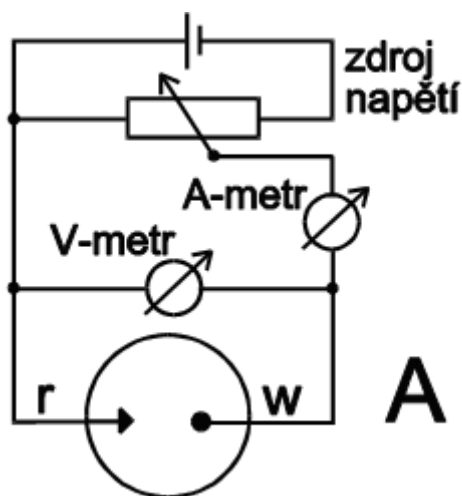
- princip vychází ze stacionární polarizační křivky

Typy itrací s polarizovatelnými elektrodami

- **ampérometrické titrace** s jednou polarizovatelnou elektrodou (pokud je elektrodou Hg kapková e. = **polarometrická titrace**)
- ampérometrické titrace se dvěma polarizovatelnými elektrodami = **biampérometrické titrace**
- Titrace za kontrolovaného proudu se dvěma polarizovatelnými elektrodami = **bipotenciometrické titrace**

Ampérometrické titrace

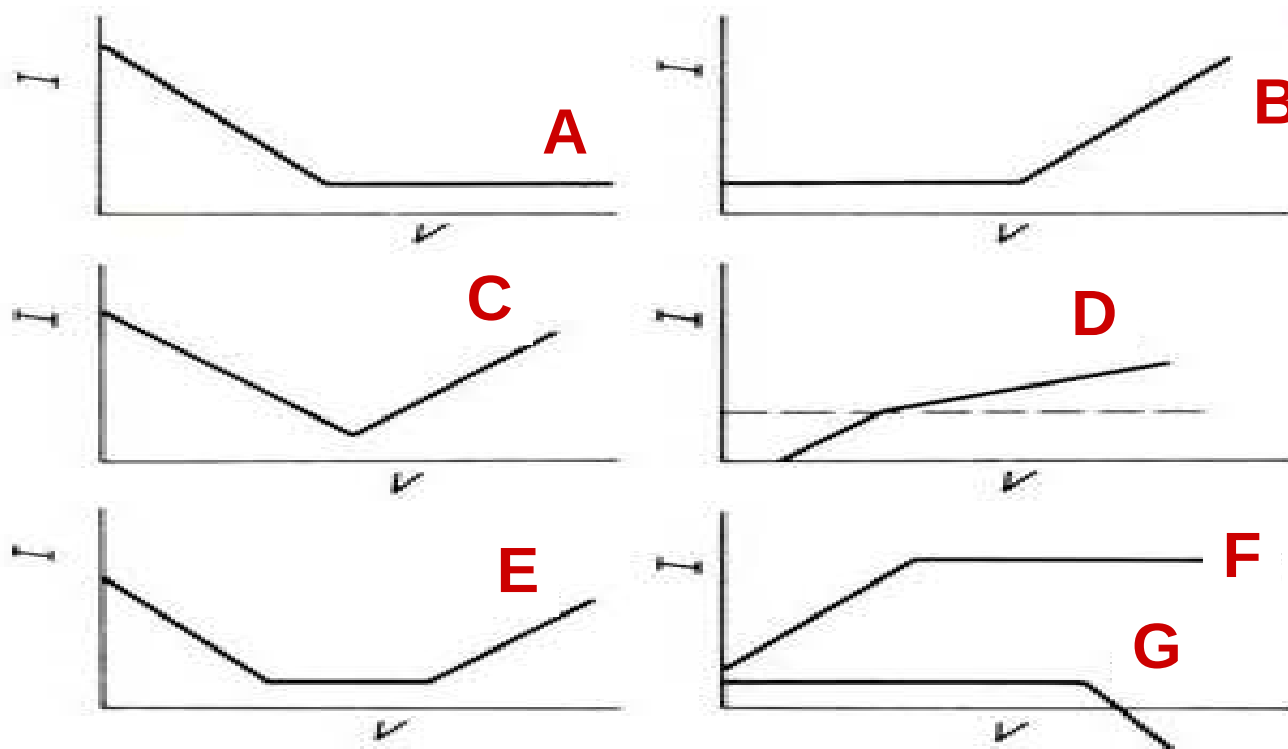
- princip: na indikační elektrodu vložen konst. E , aby elektrodou procházel I_{lim} buď analytu, nebo titračního činidla
- v průběhu titrace koncentrace analytu klesá $\rightarrow$ klesá i jeho I_{lim} (resp. po dosažení bodu ekvivalence stoupá I_{lim} titr. činidla)



Zapojení elektrochemické cely
pro amperometrické titrace



Ampérometrické titrace – průběhy titračních křivek



A – elektrochem. redukovatelná látka titrována látkou elektrochem. neredukovatelnou, **B** – elektrochem. neredukovatelná látka je titrována elektrochem. redukovatelnou látkou, **C** - analyt i činidlo jsou elektrodově aktivní a poskytují katodický proud, **D** - analyt poskytuje anodický proud, činidlo proud katodický, **E** - titrace Pb^{2+} a Ba^{2+} soli roztokem chromanu, **F** - titrace arseničnanu jodidem, **G** - titrace neredukovatelného iontu roztokem EDTA

Ampérometrické titrace

- zabránění větším změnám objemu titrovaného roztoku → třeba používat odměrná činidla dostatečně koncentrovaná

je li třeba - korekce měřeného I na změnu objemu vynásobením změřené hodnoty korekčním členem $(V_0+V)/V_0$

V_0 – počáteční objem titrovaného roztoku

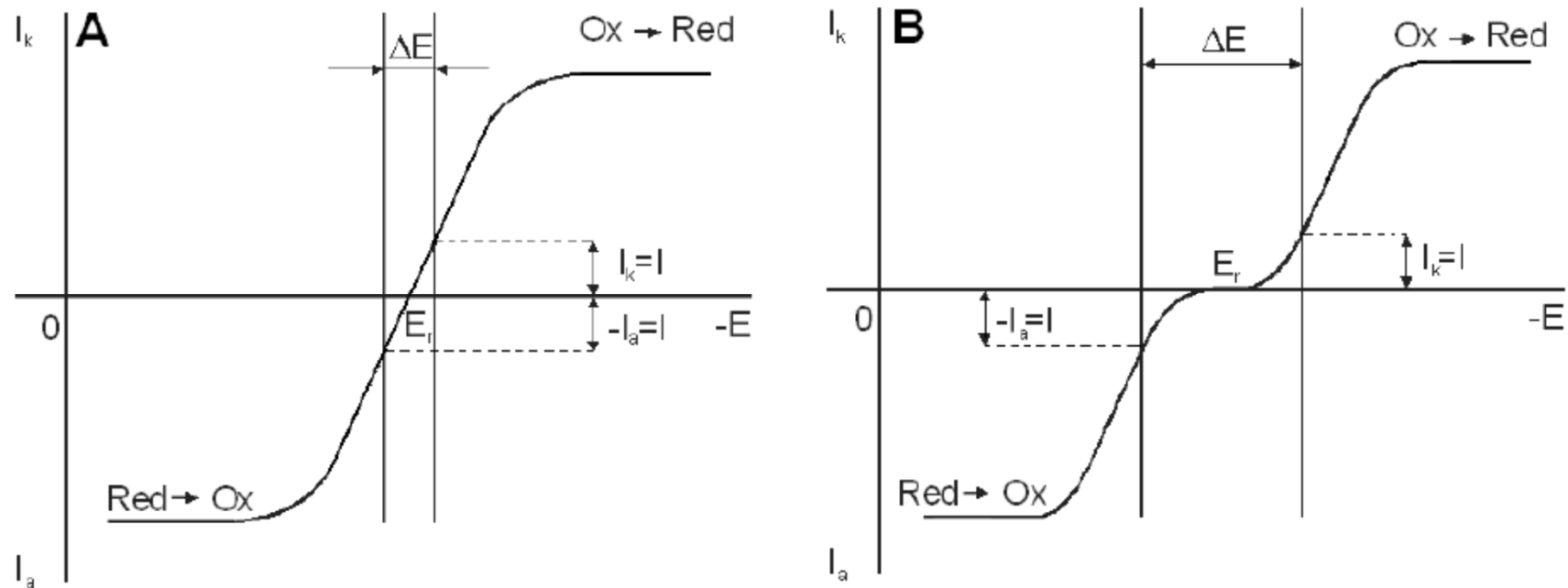
V – objem titračního činidla

- ampérometrické titrace lze využít ke sledování spolusrážení, adsorpce nebo stechiometrických vztahů mezi reaktanty

Biampérometrické titrace

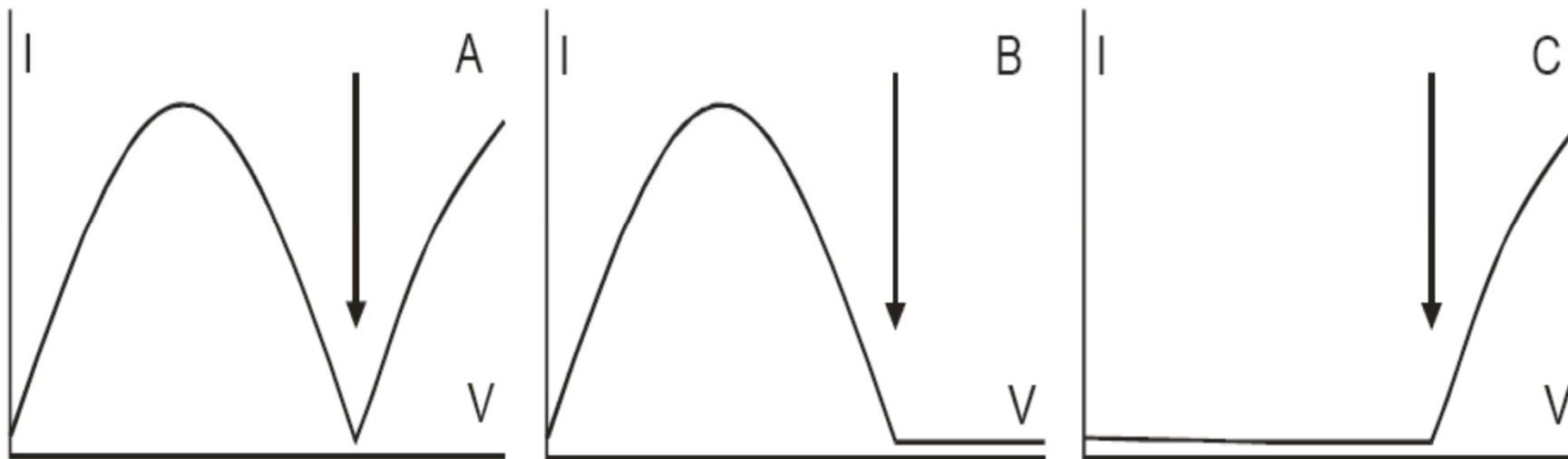
- používá se stejné experimentální uspořádání jako při ampérometrických titracích
- obě elektrody polarizovatelné (většinou dvojice Pt elektrod)
- **princip:** proud prochází článkem jen tehdy, mohou-li na obou elektrodách probíhat současně elektrodové reakce (oxidace na anodě, redukce na katodě)
- je-li v roztoku jen jedna oxidační forma látky, nebo je-li redox systém ireverzibilní s větším přepětím, než je vložené E , I neprochází
- E elektrod se během měření mění, konst. pouze jejich rozdíl

Biampérometrické titrace



Polarizační křivky reverzibilního (A) a ireverzibilního (B) redoxního systému. E_r - rovnovážný potenciál, ΔE - vložené vnější napětí, I_k - katodický proud, I_a - anodický proud, I - měřený proud.

Biampérometrické titrace

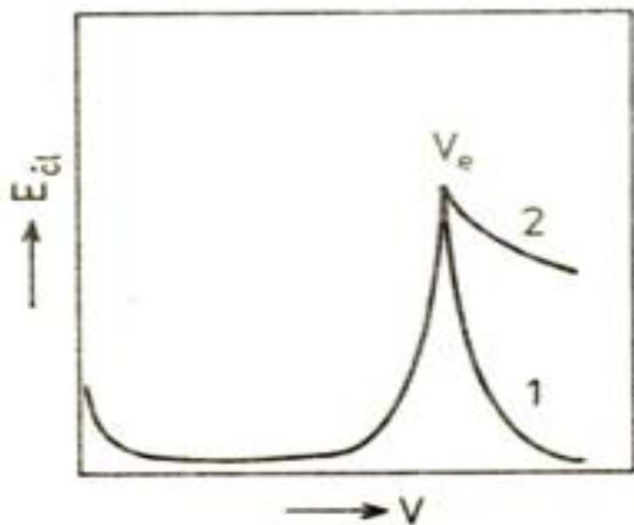


- A - biampérometrická titrace reverzibilního systému reverzibilním
B - biampérometrická titrace reverzibilního systému ireverzibilním
C - biampérometrická titrace ireverzibilního systému ireverzibilním

aplikace – detekce při titrace thiosíranu jodem, atd.

Bipotenciometrická titrace

- měření rozdílu potenciálů dvou stejných polarizovatelných elektrod při vloženém malém konst. proudu
- **princip:** při průchodu konst. proudu článkem musí nabýt každá z elektrod takového potenciálu, aby na ní mohly probíhat reakce
- citlivost bipotenciometrických titrací je přímo úměrná koncentraci titračního činidla a velikosti plochy elektrody



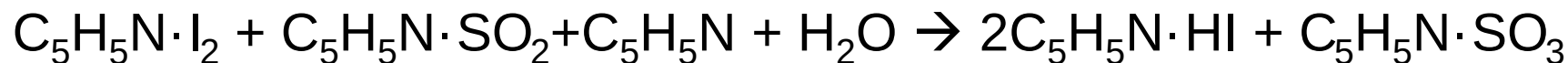
bipotenciometrická titrace reverzibilního systému:
1 – reverzibilním
2 – ireverzibilním

Použití a charakterizace titrací s polarizovatelnými elektrodami

- ve srovnání s vizuálními titracemi jsou uvedené metody objektivnější a citlivější
- nevýhodou je složitější aparatura a delší doba trvání titrace
- voltametrické titrace lze úspěšně provádět i v barevných a zakalených roztocích
- ve srovnání s rovnovážnou potenciometrií mají voltametrické titrace výhodu v rychlejším ustalování měřených hodnot a ve vyšší citlivosti
- při voltametrických titracích mohou rušit přítomné látky, které by jinak reakci neovlivňovaly, svým limitním proudem při daném použitém napětí
- průběh titrační křivky při titraci se dvěma polarizovatelnými elektrodami je hůře definován než při titraci amperometrické
- Titrace se dvěma polarizovatelnými elektrodami se často používají při automatizovaných stanoveních

Stanovení vody dle Fischera

- metoda na stanovení vody



- bod ekvivalence může být indikován buď vizuálně, či elektrochemicky, biamprometricky či bipotenciometricky
- stanovení vody v motorovém oleji apod.



Automatický titrátor pro stanovení vody metodou Karl-Fischer