

Instrumentální analytické metody

Instrumentální metody jsou fyzikální nebo fyzikálně chemické analytické metody, při nichž využíváme různých měřících přístrojů (instrumentů). Pomocí nich sledujeme a měříme změnu některé fyzikální veličiny (např. vodivosti, indexu lomu, intenzity zbarvení, el. potenciálu, optické otáčivosti apod.) v závislosti na koncentraci **ss**. Předpokladem pro použití je, že se tato závislost dá vyjádřit matematickým vztahem. Grafickým vyjádřením této závislosti je křivka, ze které je možno určit obsah **ss přímo**, nebo ze zjištěného bodu ekvivalence (při titračním provedení) obsah **ss vypočítat**.

Jejich předností je malá spotřeba analyzovaného vzorku, vyšší citlivost, rychlost a objektivita stanovení.

U *fyzikálních metod* neprobíhají chemické reakce a často nemusíme analyzovaný vzorek upravit. K těmto metodám patří všechny optické metody (rentgenová analýza, emisní spektrální analýza apod.).

Fyzikálně chemické metody jsou založené na měření různých fyzikálních vlastností látek závislých na jejich koncentraci. Na příklad sledujeme změnu vlastností, potenciál elektrody, proud apod. Patří zde například potenciometrie, polarografie, coulombmetrie a další.

Fyzikální nebo fyzikálně chemické analytické metody dělíme do tří základních skupin:

- elektro-analytické metody,
- optické metody,
- chromatografické metody.

A. Elektroanalytické metody – jsou metody využívající vztahy mezi kvalitou, resp. kvantitou zkoumané látky a některou její elektrickou a elektrochemickou veličinou (elektroodvový potenciál E , proud I , elektrický náboj Q , vodivost G apod.). Jejich společným základem je měření některé uvedených elektrických veličin. Elektroanalytické metody lze rozdělit na *metody přímé*, kdy sledovanou veličinu (koncentraci **ss**) měříme přímo na přístroji (např. měření pH), nebo *metody nepřímé*, kam patří všechny titrace. Tato druhá skupina je početnější, neboť lze pohodlně zjišťovat b.e. pro titrace neutralizační, srážecí, komplexotvorné a zejména titrace oxidoredukční. Koncentraci **ss** získáme výpočtem (nepřímou) ze zjištěné spotřeby činidla $V_{e.b.}$, kterou odečteme z potenciometrické titrační křivky.

Mezi významné elektro-analytické metody patří zejména:

- potenciometrie a potenciometrické titrace,
- konduktometrie a konduktometrické titrace,
- polarografické metody (polarografie a polarografické titrace),
- voltamperometrické metody (coulombmetrie a coulombmetrické titrace, elektrogravimetrie),
- elektroforéza

1. Potenciometrie a potenciometrické titrace. (viz také Příloha

Potenciometrie je elektrochemická analytická odměrná metoda používána ke zjišťování koncentrace látek. Při této metodě se měří elektromotorické napětí E galvanického článku v závislosti na koncentraci c určovaného iontu. Je tedy $E = f(c)$ a $c = f(E)$ – konc. c_{ss} se mění se změnou objemu V_{ξ} . Vztah mezi napětím E galvanického článku a koncentrací udává upravená Nernstova rovnice.

Matematickou závislost potenciálu na měnící se koncentraci libovolného redox systému udává obecně tzv. **Petersova rovnice**

$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} = E_{\text{ox/red}}^{\circ} + \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

Je-li redukovanou formou kov (Me), čili $\text{red} = \text{Me}$, je $[\text{red}]$ konstantní a potenciál indikační elektrody E_{Me} je pouze funkcí $[\text{ox}]$. Petersova rovnice pro danou kovovou elektrodu se tak zjednoduší a tento tvar se označuje jako **Nernstova rovnice**

$$E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}}^{\circ} + \frac{2,303 RT}{nF} \log [\text{ox}]$$

Ve výše uvedených vztazích je :

E° ...standardní redoxní potenciál,

R ...universální (molární) plynová konstanta, $= 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

T ...absolutní teplota v K,

F ...Faradayova konst. (náboj), $= 9,648\,530 \cdot 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ (přibližně $96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)

n ...počet vyměněných elektronů mezi ox. a red. formou,

2,303 ...přepočtení faktor mezi **lg** a **log**

$[\text{ox}]$, $[\text{red}]$ molární koncentrace ox a red formy.

Je-li $[\text{ox}] = 1 \text{ mol/litr}$ je $\log[\text{ox}] = 0$, a $E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}}^{\circ}$.

Dosadíme-li do Nernstovy rovnice příslušné hodnoty konstant (vč. přepočteního faktoru) získáme hodnotu 0,059 (konstanta) a zjednodušený vztah má tvar

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log c,$$

kde E° je standardní red. potenciál a c je molární koncentrace měřeného iontu.

Základní standardní srovnávací elektrodou je **standardní vodíková elektroda**. Je realizována jako Pt drátek pokrytý houbovitou platinovou černí, který je zaveden do skleněné trubičky. Drátek je ponořen do roztoku kyseliny chlorovodíkové o konc. $1,18 \text{ M}$ ($a_{\text{H}^+} = 1$). Roztokem kolem elektrody probublává čistý vodík tlaku $1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (1 atmosféra). Potenciál této elektrody E° se nazývá **standardní potenciál vodíkové elektrody** a je podle konvence při všech teplotách roven nule: $E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$. Potenciál všech ostatních elektrod za standardních podmínek se označuje jako **standardní redoxní potenciál*** dané elektrody. Je to tedy **napětí mezi standardní vodíkovou elektrodou a uvažovanou standardní elektrodou**. Např. $E^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,76 \text{ V}$, $E^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = 0,34 \text{ V}$ atd. Hodnoty E° jednotlivých systémů jsou tabelovány.

*Poznámka: elektroda (poločlánek) je tvořena redoxními páry daného prvku.

Potenciál vodíkové elektrody za nestandardních podmínek E_{H_2} je po dosazení do Nernstovy rovnice

$$E_{\text{H}_2} = E_{\text{H}_2}^{\circ} + \frac{2,303 RT}{nF} \log \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}]} = 0,059 \log [\text{H}^+] = 0,059 (-\text{pH}),$$

kde standardní potenciál vodíkové elektrody $E_{\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ (V)}$, $n = 1$ elektron, zlomek před log po dosazení konst. hodnot $= 0,059$.

Odtud

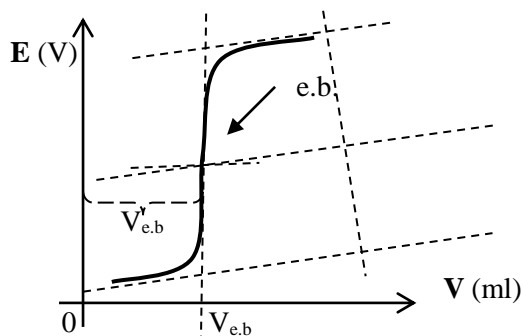
$$\text{pH} = - \frac{E_{\text{H}_2}}{0,059}$$

Výše uvedená rovnice umožňuje přímé určení potenciálu E_{H_2} pro danou koncentraci H^+ v roztoku nebo přímé měření pH roztoků.

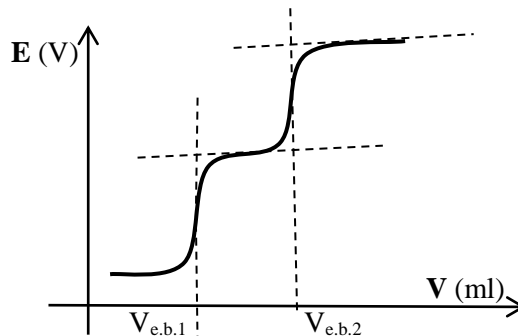
Přístroj pro měření potenciálu se nazývá *potenciometr*. V podstatě se jedná o měření napětí. Hodnoty potenciálu se uvádějí ve voltech – V. Je-li stupnice uváděná v hodnotách pH označuje se potenciometr názvem **pH-metr**.

Při potenciometrických titracích je hodnota procházejícího proudu nulová. Přidáváním činidla k sledované složce ss se mění její koncentrace c_{ss} a zároveň napětí E galvanického článku, které je možno měřit. V ekvivalentním bodě odchází k prudké změně napětí (tzv. potenciálový skok). Spotřeba činidla v tomto bodě $V_{e.b.}$ odpovídá právě proběhlé reakci a dá se použít k výpočtu koncentrace ss.

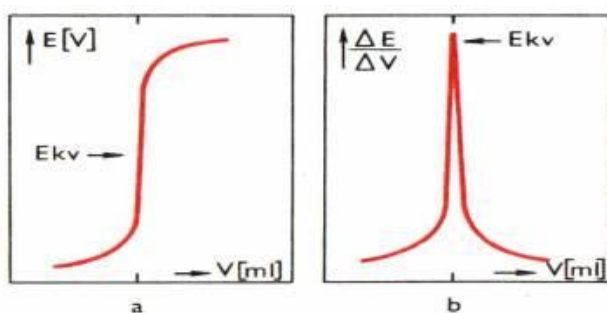
Grafickou závislost změny napětí na objemu činidla V_ϵ udává tzv. *potenciometrická titrační křivka* /viz obr.1.1., 1.2., 1.3. /



Obr. 1.1. Potenciometrická titrační křivka jednoduchá

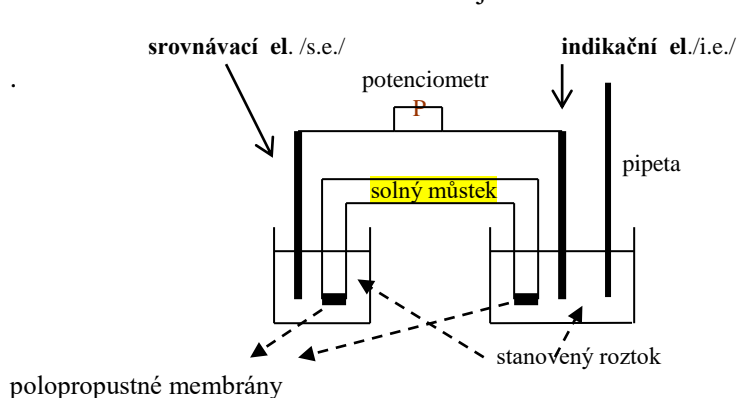


Obr. 1.2. Potenciometrická titrační křivka /dva potenciálové skoky /

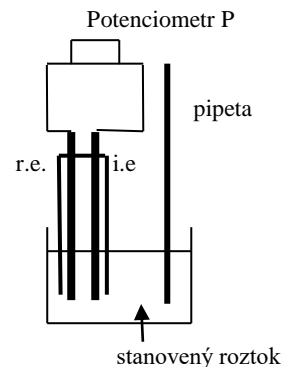


Obr. č.1.3. a) Potenciometrická křivka (závislost napětí na objemu přidávaného činidla)
b) První derivace potenciometrické křivky

K měření používáme vždy dvě elektrody, které tvoří článek (obr. 4 dole) Jedná z elektrod má tu vlastnost, že její potenciál se mění v závislosti na koncentraci iontů v roztoku. Tato elektroda se označuje **elektroda měrná** nebo **indikační (i.e.)**. Druhá elektroda se nazývá **referenční (r.e.)** nebo **srovnávací**, její potenciál je konstantní a vůči němu měříme měnící se potenciál elektrody indikační. Při stanovení jsou obě elektrody spojeny tzv. *solným můstkem*, tj. trubičkou ve tvaru obráceného písmene U, naplněnou vodivým roztokem (např. nas. KNO_3) a uzavřenou polopropustnou membránou /viz obrázek 4.a. dole/. V současné praxi se používají upravené elektrody, které mají indikační i srovnávací elektrodu zabudovanou do jednoho celku /viz níže obrázek 4.b. /.



obr. 1.4.a



obr. 1.4.b

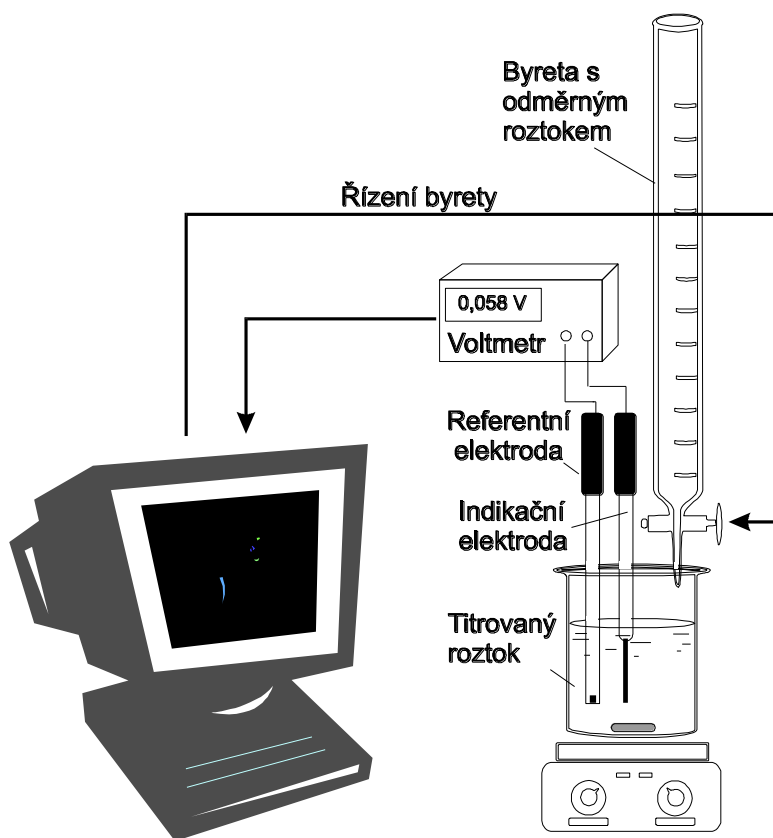
Jako **indikační** (měrnou) elektrodu používáme nejčastěji tzv. *skleněnou elektrodu*, která se uplatňuje pro měření pH roztoků a při neutralizačních potenciometrických titracích. Kromě skleněné elektrody se používaly také elektrody chinhydronová, antimonová nebo bismutová. Uvedené elektrody se používají pro určování pH a při *neutralizačních potenciometrických titracích*.

Kromě uvedených indikačních elektrod se dále používají tzv. *iontově selektivní elektrody* (ISE), které se uplatňují pro stanovení jednotlivých iontů samostatně. Čidlem ISE je elektrochemická membrána, která je ve styku s roztokem obsahujícím ion, který elektroda indikuje. Jako příklad lze uvést ISE pro stanovení iontů Ca^{2+} , Cl^- , Cu^{2+} , F^- , NH_3 , NO_3^- a další. Skleněná elektroda je proto IS elektrodou pro stanovení H^+ iontů.

Jako indikační elektrodu pro *oxidačně redukční titrace* používáme elektrodu z libovolného ušlechtilého kovu nebo indiferentního materiálu, např. uhlíku. Nejčastěji se však používá *elektrod platinových* ve formě drátků nebo plíšků. Referenční elektrodou je zpravidla elektroda kalomelová.

Mezi nejpoužívanější **referenční** (srovnávací) elektrody patří *kalomelová elektroda*, dále *argentchloridová* nebo *merkurosulfátová* elektroda.

Níže uvedený obrázek (*obr. č.1.5*) znázorňuje schéma zařízení pro potenciometrickou titraci



Obr. č.1.5. Experimentální sestava pro provádění titrací s potenciometrickou indikací (manuální či automatická titrace).

Laboratorní úlohy z potenciometrie

Úloha č. 1.: Sestrojení neutralizačních titračních křivek

Princip: Neutralizační titrační křivky znázorňují závislost pH na objemu přidaného odměrného roztoku (v ml) při neutralizační titraci. Z těchto křivek lze vyčíst polohu ekvivalentního bodu a spotřebu činidla V_{ekv} v tomto bodě. Hodnoty pH nanášíme zpravidla na svislou osu (y), spotřebu činidla na osu vodorovnou (x) (viz obr. č.1., nebo kap. Neutralizační titrace, obr. 1. – 4.).

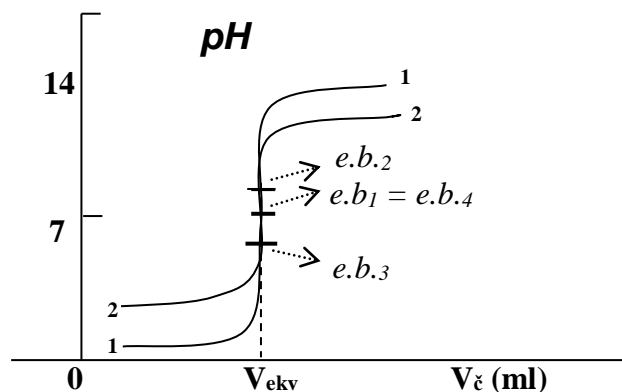
Tvar křivek při titraci :

1 – 1 silná kyselina – silná zásada (e.b 1)

1 – 2 silná kyselina – slabá zásada (e.b. 3)

2 – 1 slabá kyselina – silná zásada (e.b 2)

2 – 2 slabá kyselina – slabá zásada (e.b 4)



Obr. č. 1. 4. Soustava neutralizačních titračních křivek

Pomůcky: 0,1 M roztoky HCl, CH₃COOH, NaOH a NH₄OH, pH-metr, elektrody pro neutralizační titrace, byreta (50 ml), pipeta (20 ml), 2 kádinky (150 ml), psací potřeby, papír, milimetrový papír.

Postup: Před vlastním měřením prověříme funkci pH-metru dle návodu a přístroj předem kalibrujeme na standardy (pufry).

Dále postupujeme takto: do kádinky (150 ml) odpipetujeme přesně 20 ml roztoku kyseliny, do roztoku ponoříme elektrodu a z byrety neutralizujeme roztokem hydroxidu stejné koncentrace (činidlo). Po každé dávce hydroxidu roztokem zamícháme a po zmačknutí příslušného tlačítka na pH-metru odečteme hodnotu pH. Naměřené hodnoty pH a odpovídající objem činidla zapisujeme do tabulky. Zpočátku přidáváme hydroxid po 2ml, v okolí bodu ekvivalence (po přidání asi 14 až 16 ml hydroxidu) pak po 1 ml, příp. po 0,5 ml. Po překonání bodu ekvivalence přidáváme znovu po 1 ml, pak po 2 ml do celkového objemu 35 až 40 ml hydroxidu.

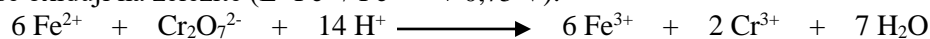
Výše uvedené měření proveďte pro dvojice HCl – NaOH, HCl – NH₄OH, CH₃COOH – NaOH a CH₃COOH – NH₄OH.

Úkoly:

- 1) z naměřených hodnot sestavte grafy závislosti pH na objemu činidla (V_{ϵ}) (na milimetrovém papíře nebo na PC) – celkem 4 křivky – odlište barevně nebo očíslováním.
- 2) Z grafů určete polohy ekvivalentních bodů (přibližné rozmezí pH oblasti) pro dílčí titrace.
- 3) Na základě závěrů bodu 2, navrhnete použití běžných acidobázických barevných indikátorů (methyloranž, methylčerven, fenolftalein) pro indikaci jednotlivých bodů ekvivalence (vyhledejte v tabulkách barevné přechody známých acidobázických indikátorů).

Úloha č. 2.: Potenciometrické stanovení iontů Fe²⁺ titrací dvojchromanem draselným

Princip: Roztoky K₂Cr₂O₇ (jsou zbarvené oranžově) jsou v kyselém prostředí silnými oxidačními činidly ($E^{\circ}Cr_2O_7^{2-}/2Cr^{3+} = +1,33$ V). Redukují se při tom na soli chromité Cr³⁺ (zelené zbarvení). Soli železnaté se oxidují na železité ($E^{\circ}Fe^{3+}/Fe^{2+} = +0,75$ V).



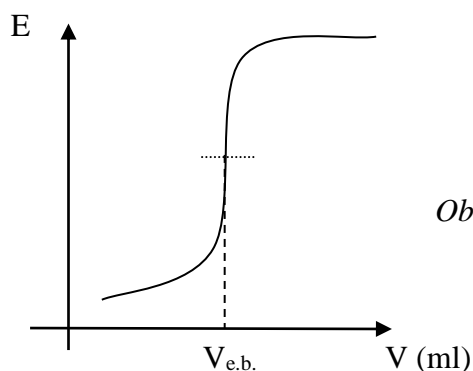
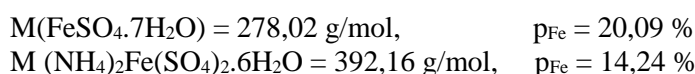
Poznámka: Jedná se v podstatě o oxidimetrickou titraci (bichromatometrie), kde bod ekvivalence stanovíme potenciometricky.

Postup: Odvážíme přesně asi 2,8 g FeSO₄·7H₂O nebo 3,9 g (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O – Mohrova sůl, rozpustíme v kádince, kvantitativně vpravíme do odměrné baňky (100 ml) a doplníme po rysku. Z kádinky odpipetujeme 20 ml roztoku, přidáme 10 ml 4 M HCl nebo 2M H₂SO₄, 20 ml dest. vody a 5 ml 25 % kyseliny fosforečné. Ponoříme indikační elektrodu (Pt, redoxní) a titrujeme 1/60 M K₂Cr₂O₇

po 2 ml. V oblasti ekvivalentního bodu přidáváme po menších částech. Po každém přidání řádně roztok promícháme a změříme potenciál. Pro přesnost měření se doporučuje měření provést 2krát. Z naměřených hodnot sestavíme tabulku a graf a odečteme spotřebu činidla ($K_2Cr_2O_7$) v ekvivalentním bodě.

Č. měření							
V_{ξ} (ml)							
E (V)							

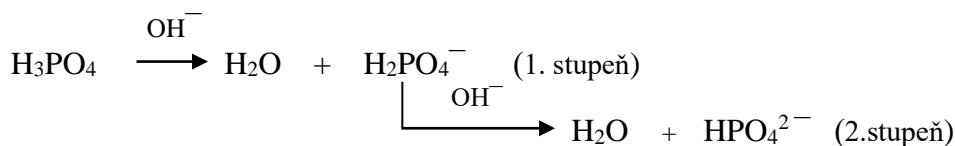
- Úkol:** 1) sestavte tabulku a graf závislosti naměřených hodnot E na V_{ξ} ,
 2) odečtěte spotřebu činidla v e. b. – $V_{e.b.}$ (ml) – určení e. b. viz Potenciometrické stanovení kyseliny fosforečné
 3) vypočítejte hmotnostní procentový obsah železa (Fe^{2+}) v železnaté soli a porovnejte s teoretickým obsahem.



Obr. č. 1. 5. Potenciometrická titrační křivka

Úkol č. 3.: Potenciometrické stanovení kyseliny fosforečné H_3PO_4

Princip: Při neutralizačním stanovení kyseliny trihydrogenfosforečné s potenciometrickou indikací ekvivalentního bodu dostaneme na titrační křivce dva potenciálové skoky, které odpovídají neutralizaci do 1. a 2. stupně (obr. 1. 6a.)

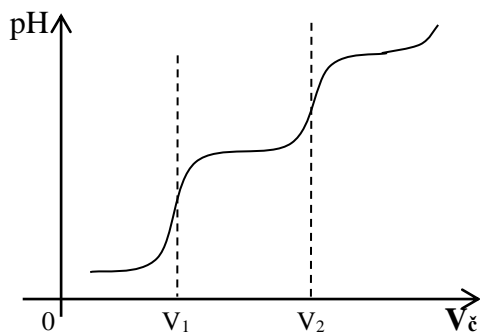


Poznámka: Jedná se v podstatě o neutralizační titrace, kde bod ekvivalence je stanoven potenciometricky.

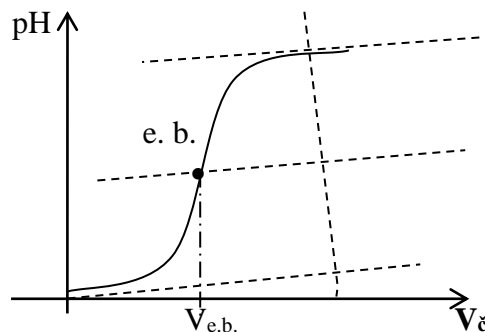
Pomůcky: kyselina fosforečná (82 – 84 %-ní), 0,125 M NaOH, odměrná baňka (100 ml), pipeta (10 ml), byreta (50 ml), neutralizační elektroda, pH – metr, psací potřeby.

Postup: Roztok H_3PO_4 připravíme tak, že odvážíme asi 1,2 g kyseliny fosforečné, vpravíme do odměrné baňky a doplníme dest. vodou do 100 ml. Po promíchání odpipetujeme 10 ml roztoku do kádinky (150 ml), přidáme asi 30 ml vody, ponoříme elektrodu a titrujeme hydroxidem sodným. Po každém přidání hydroxidu roztok promícháme a změříme pH. K přibližnému zjištění ekvivalentních bodů (dále e. b.) provedeme nejdříve orientační titraci po 1 ml NaOH. Potom provedeme druhou, přesnou titraci tak, že v okolí e. b. přidáváme roztok NaOH po 0,2 ml.

Vzniklá titrační křivka má dva skoky, odpovídající titraci do 1. a 2. stupně. Její tvar je



Obr. č. 1. 6a. Titrace kyseliny fosforečné do 2. stupně



Obr. č. 1. 6b. Určení ekvivalentního bodu

Úkol:

- 1) Z naměřených hodnot sestavíme tabulku a graf (pH – osa y, V_{NaOH} – osa x).
- 2) Z grafu odečteme spotřeby v e.b. pro 1. stupeň (V_1) a pro 2. stupeň (V_2). Postupujeme podle obr. 1. 6b.).
- 3) Vypočítejte hmotnost čisté kyseliny fosforečné v navážce – m_{100} (v gramech) z obou spotřeb V_1 i V_2 ,
- 4) Vypočítejte procentovou hmotnostní koncentraci použitého roztoku kyseliny fosforečné – p (%).
 $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98,02 \text{ g/mol}$

Poznámka: Stejný postup lze použít při měření závislosti potenciálů na objemu odm. roztoku NaOH. Porovnáním obou grafů (pH/ V_{NaOH} a E/ V_{NaOH}) zjistíme stejnou polohu ekvivalentních bodů.

2. Konduktometrie a konduktometrické (vodivostní) titrace.

Konduktometrie je elektrochemická metoda založená na schopnosti roztoku elektrolytu vést elektrický proud. Podle Ohmova zákona je proud úměrný vodivosti roztoku: $I = (1/R) \cdot U$, kde R je odpor roztoku mezi elektrodami, na něž je vloženo napětí U . Z analytického hlediska je významné, že vodivost ($1/R$) závisí mimo jiné na počtu iontů v objemové jednotce čili na koncentraci roztoku. Přístroj používaný pro měření vodivosti v konduktometrii se nazývá konduktometr.

Konduktometrické metody jsou založeny na zjišťování *změny vodivosti* roztoku G v závislosti na koncentraci iontů v roztoku ($G \sim \text{konc. iontů}$, $I \sim \text{konc. iontů}$). Vodivost se mění při reakcích, při kterých vznikají nerozpustné nebo málo disociované sloučeniny (např. neutralizační nebo srážecí reakce). S klesající (rostoucí) koncentrací iontů v roztoku klesá (roste) elektrická vodivost

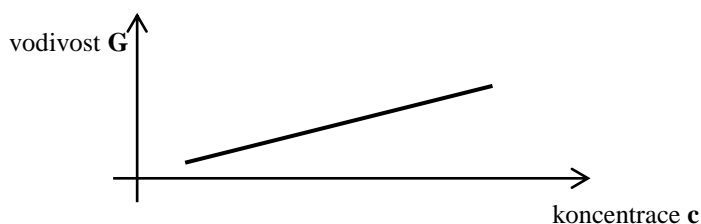
Poznámka : místo vodivosti je možno měřit hodnoty střídavého proudu (I v mA)

Přímá konduktometrie.

Při *přímém konduktometrickém* stanovení zjišťujeme dílčí hodnoty vodivosti při různých známých koncentracích roztoku, nichž dále sestrojíme tzv. *kalibrační křivku* (viz obr. 2. 1.) která má zpravidla přímkový tvar. Z této křivky lze přímo odečíst hledanou, neznámou koncentraci roztoku vztahující se k odpovídající hodnotě vodivosti.

Konduktometrická kalibrační křivka

Konduktometrická kalibrační křivka znázorňuje grafickou závislost vodivosti roztoků na známých koncentracích roztoku. Umožňuje přímé stanovení koncentrace měřených roztoku

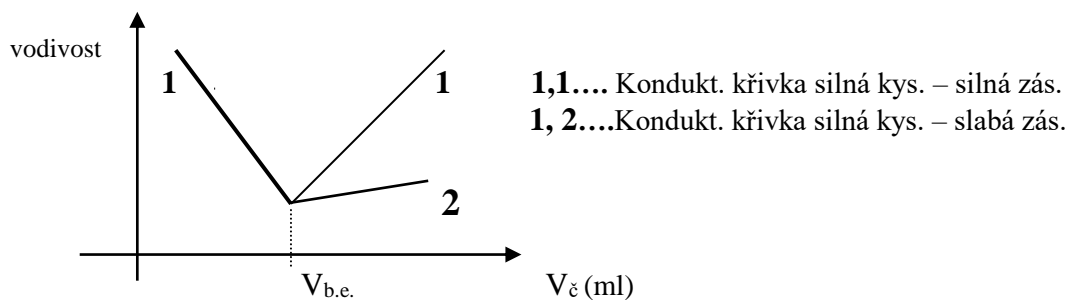


Obr. 2. 1. Konduktometrická kalibrační křivka

Konduktometrická (vodivostní) titrace.

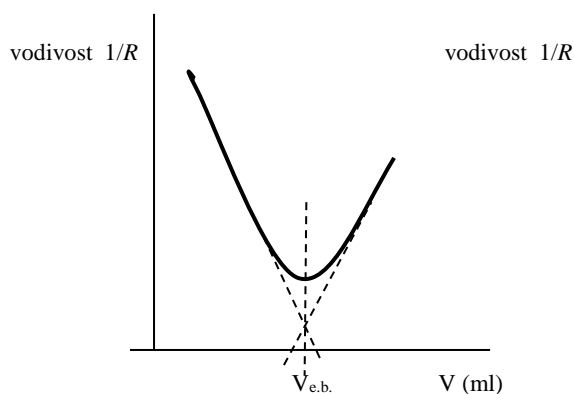
Častěji používanou konduktometrickou metodou jsou konduktometrické (vodivostní) titrace (nepřímé stanovení). Pomocí speciálních elektrod měříme změnu vodivosti roztoku v závislosti na objemu odměrného roztoku (činidla). Grafem této závislosti je *konduktometrická titrační křivka* (viz obr.2. 2.), z níž je možno odečíst spotřebu činidla v ekvivalentním bodě. Vodivost roztoku měříme přístrojem zv. *konduktometr*.

Konduktometrická titrační křivka

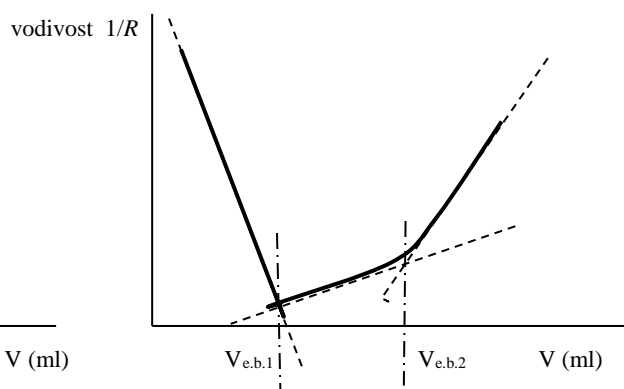


Obr. 2. 2. Konduktometrická titrační křivka

Konduktometricky je možné sledovat průběh všech typů titrací. Omezené použití však mají oxido-redukční titrace. Přímá konduktometrická měření se uplatňují při sledování obsahu solí v biologických a potravinářských materiálech (pivo, víno, minerální vody apod.), při kontrole čistoty produktů např. v cukrovarech, vodárnách, elektrárnách atd. Konduktometrické titrace mají některé přednosti, např. umožňují stanovit současně dvě kyseliny vedle sebe (např. směs silné a slabé kyseliny, viz obr. 2. 4.) nebo vícesytné kyseliny. Získané výsledky jsou mnohdy lepší než výsledky potenciometrických stanovení.



Obr. č. 2. 3. Titrační křivka silné kys. silnou zásadou



Obr. č. 2. 4. Titrační křivka silné a slabé kys. silnou zásadou /NaOH/

Laboratorní úlohy z konduktometrie

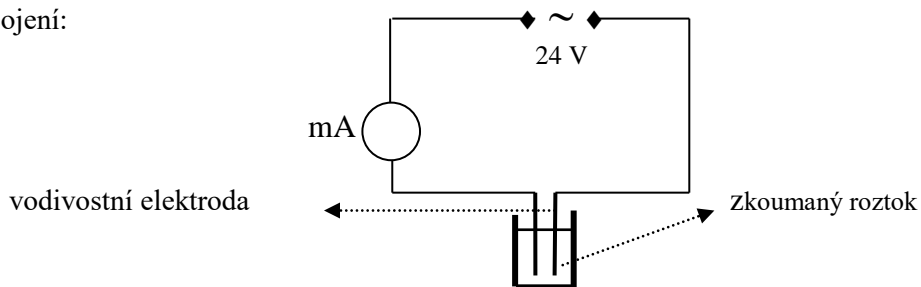
Úloha 1: Konduktometrická kalibrační křivka pro roztoky modré skalice

Pomůcky: roztoky modré skalice známých koncentrací v rozmezí od 0,01 do 0,1 mol/litr, dva roztoky neznámých koncentrací, vodivostní elektrody, konduktometr nebo ampérmetr, stojan, psací potřeby, milimetrový papír.

Postup a úkoly: Do připravených roztoků modré skalice postupně ponořujeme vodivostní elektrodu a měříme odpovídající vodivosti roztoku nebo velikost procházejícího proudu. Dílčí hodnoty zapisujeme do tabulky a sestrojíme graf závislosti vodivosti roztoků příp. velikosti proudu na

koncentraci. Poté naměříme vodivost, příp. proud roztoku neznámé koncentrace a z grafu odečteme koncentraci

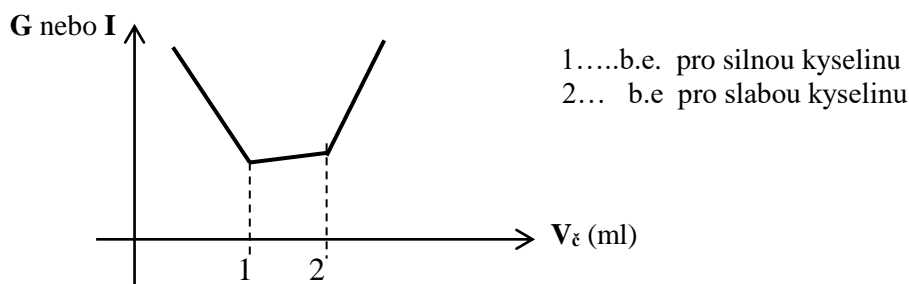
Schéma zapojení:



konc. c(mol/l)																				
proud I (mA)																				

Úloha 2: Stanovení silné a slabé kyseliny vedle sebe konduktometrickou titrací.

Princip: Při titraci silné a slabé kyseliny je dosaženo bodu ekvivalence při dvou různých spotřebách činidla. Tyto body se projeví v grafu náhlou změnou vodivosti.



Postup: Do odměrné baňky odměříme 10 ml 0,1 M HCl a 10 ml HAc (kys. octová) stejné koncentrace a doplníme na 100 ml. Roztok přelejeme do kádinky (250 ml), ponoříme vodivostní elektrody a titrujeme 0,1 M NaOH (činidlo) po 1 ml za stálého míchání. Titraci ukončíme tehdy, když je zřejmé, že vodivost rychle stoupá s přidávkem hydroxidu (asi po 30 ml). Z naměřených hodnot vodivosti (proudu) a objemu činidla sestavíme tabulku a sestrojíme graf.

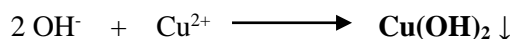
Úkol: 1) Z grafu odečtete spotřeby činidla v ekvivalentních bodech – V_1 a V_2

2) Vypočtete přesnou hodnotu koncentrace jednotlivých kyselin – $c(\text{HCl})$ a $c(\text{HAc})$.

objem č. V_ϵ (ml)																				
proud I (mA)																				

Úloha č. 3. Sledování srážení nasyc. roztoku $\text{Ca}(\text{OH})_2$ roztokem modré skalice

Princip: Při reakci vzniká modrá sraženina hydroxidu měďnatého $\text{Cu}(\text{OH})_2$ podle rovnice



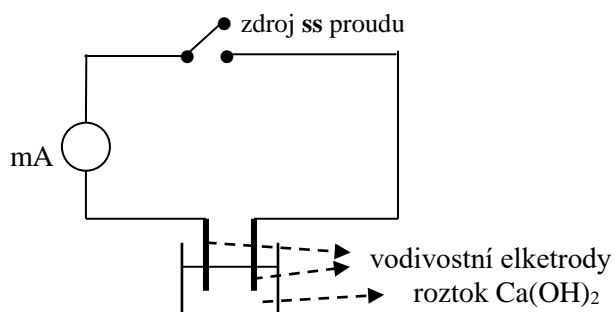
Při vzniku sraženiny se mění (klesá) vodivost roztoku.

Pomůcky: nasycený roztok Ca(OH)_2 (vápenná voda), roztok modré skalice o přesné konc. (asi 0,1 M), vodivostní elektrody, zdroj střídavého proudu (24 V), kádinka 100 ml, pipety (20,00 nebo 25,00 ml a 10,00 nebo 5,00 ml), byreta (50 ml).

Postup: Byretu naplníme odměrným roztokem modré skalice. Do kádinky odpipetujeme přesně 30,00 ml vápenné vod. Do roztoku ponoříme elektrody zapojené do elektrického obvodu střídavého proudu (24 V) – viz schéma zapojení. Zapneme elektrický proud a za stálého míchání titrujeme odměrným roztokem po 1 ml do celkové spotřeby odm. roztoku asi 20 ml (až spotřeba odměrného roztoku rovnoměrně stoupá). **Po každém přidání odm. roztoku je nutno obvod rozpojit (vytáhnout banánek ze zdířky).** Nejdříve pozorujeme pokles vodivosti (měřeného proudu), po dosažení bodu ekvivalence vodivost (proud) rovnoměrně roste. Po každém přidání odměrného roztoku (1 ml) změříme hodnotu proudu a zapíšeme do předem připravené tabulky (viz úloha č. 1). Ze zjištěných hodnot sestavíme graf a odečteme spotřebu činidla v ekvivalentním bodě.

- Úkoly:**
1. Sestrojte konduktometrickou titrační křivku,
 2. Odečtete spotřebu činidla v ekvivalentním bodě - V_{ξ} (ml),
 3. vypočítejte hmotnost Ca(OH)_2 ve 30 ml nasyceného roztoku – $m_{ss/30}$
 4. přepočítejte $m_{ss/30}$ na hmotnost Ca(OH)_2 ve 100 ml nasyceného roztoku – $m_{ss/100}$, (tabulková hodnota $m_{ss/100}$ je při 20°C asi 0,16 g / 100 g roztoku; $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$).

Schéma zapojení



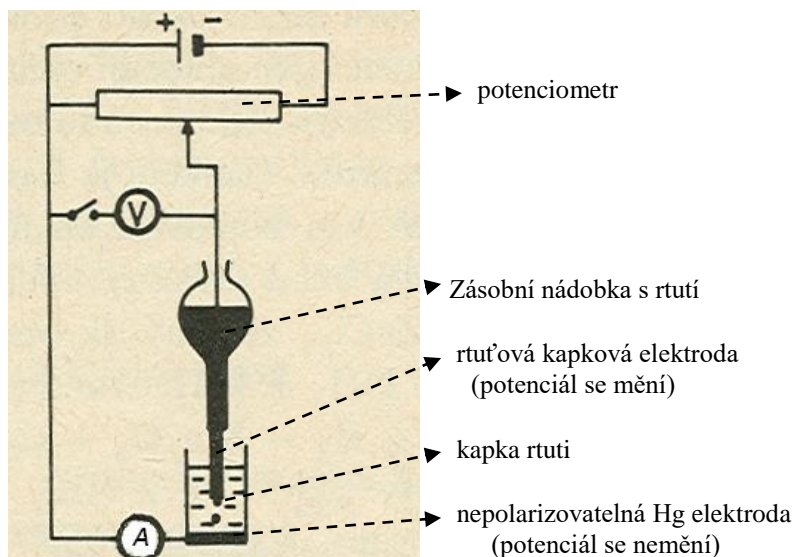
3. Polarografie a polarografické metody

Polarografické metody sledují závislost elektrického proudu na napětí vloženém na dvojici elektrod ponořených do elektrolyzovaného roztoku. Jedná z nich je dokonale polarizovatelná – *elektroda indikační*, která indikuje okamžité změny potenciálu. Zpravidla je to tzv. *rtuťová kapková elektroda*, realizována skleněnou kapilárou s odkapávající malou kapičkou rtuti na konci kapiláry. Je zapojena jako katoda. Druhá elektroda je nepolarizovatelná – *elektroda referenční* (nebo-li *srovnávací*), se stálým potenciálem, a je tvořená vrstvičkou rtuti o velké ploše; je zapojena jako anoda.

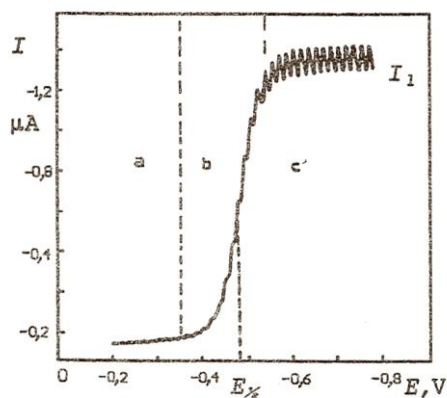
Závislost proudu na napětí znázorňuje tzv. *polarografická vlna* (křivka) (obr. 3. 2, 3. 2b.), jejíž poloha je charakteristická pro druh látky v elektrolyzovaném roztoku a umožňuje tak její kvalitativní určení. *Poloha vlny* je určována tzv. půlvalnovým potenciálem $E_{1/2}$ (někdy se označuje $\pi_{1/2}$), tj. potenciálem, kterého kapková rtuťová elektroda nabývá při dosažení poloviny limitního proudu, tedy v inflexním bodě (bodě zvratu) polarografické vlny. *Výška* polarografické vlny souvisí s množstvím (koncentrací) látky v roztoku a umožňuje její kvantitativní stanovení. Z výše uvedeného plyne, že při jednom měření lze provést současně kvalitativní i kvantitativní stanovení (jedna z předností polarografie).

Pro lepší vyhodnocení hodnoty půlvalnového potenciálu $E_{1/2}$ je lépe sestavit grafickou závislost dI/dE na U . Grafem jsou tzv. píky (spodní část obr. 3. 3.).

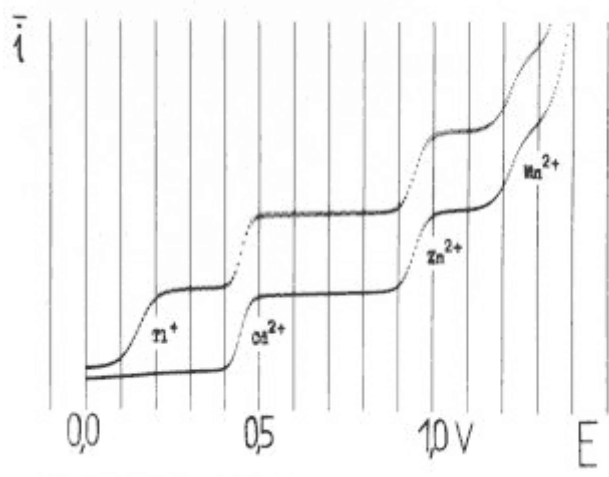
Níže uvedené schéma polarografu (obr. 3. 1.) ukazuje zapojení přístroje. Potenciometr umožňuje plynulou změnu napětí, jehož hodnotu měříme připojeným galvanometrem V (voltmetrem). Odpovídající hodnoty proudu odečítáme pomocí ampérmetru. Proudové změny při plynulé rostoucím napětí graficky znázorňuje polarografická vlna (Obr. 3. 2, 3. 2b,). Je-li v roztoku více složek (iontů) vzniká polarografická křivka (soustava) složená s více na sebe navazujících vln (obr. Obr. 3. 2c.).



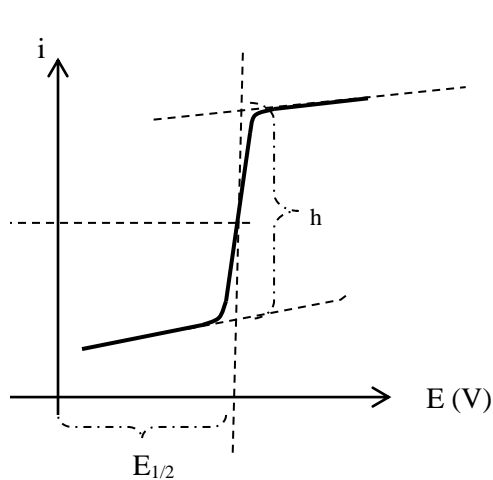
Obr. 3. 1. Schéma polarografu



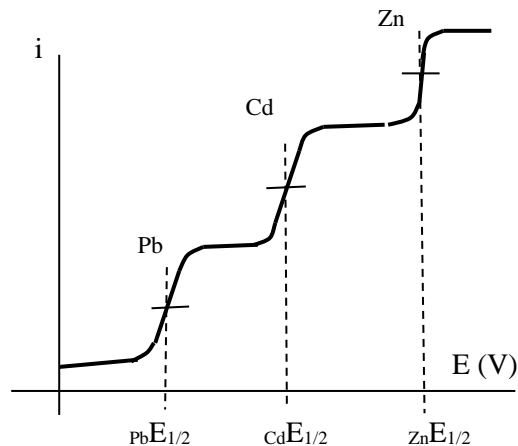
Obr. 3. 2. Jednoduchá polarografická vlna (skutečný vzhled)



Obr. 3. 2a. Typická polarografická křivka (závislost proudu I na napětí E): nižší křivka - doprovodný roztok chloridu amoného a hydroxidů obsahuje malá množství kadmia, zinku a manganu, horní křivka - stejná po přidání malého množství thallia.

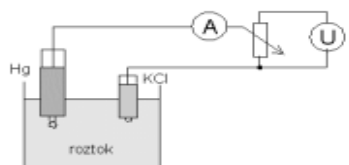
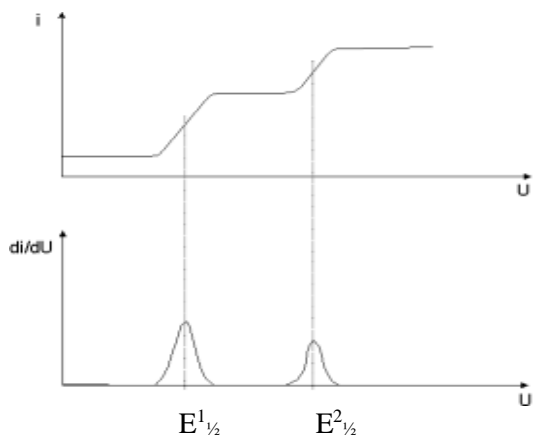


Obr. 3. 2b. Jednoduchá polarografická vlna s jedním depolarizátorem



Obr. 3. 2c. Polarografické vlny více složek (depolarizátorů)

hvýška vlny, $E_{1/2}$ půlvlnový potenciál, i proud (limitní)

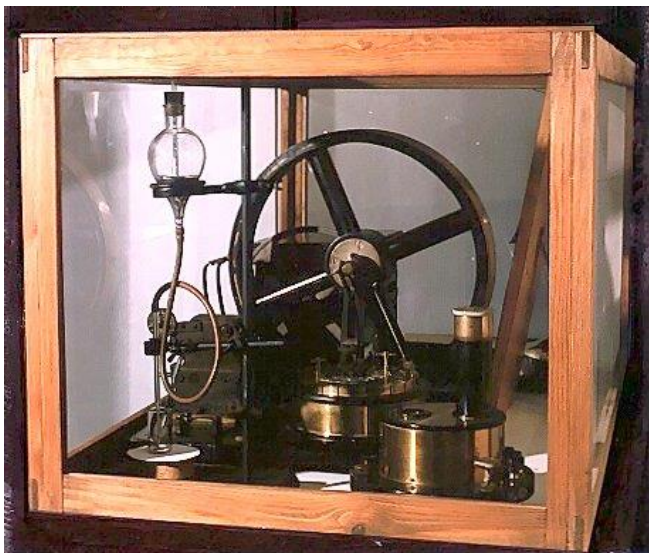


Obr. 3. 3.. Píky odpovídající $E_{1/2}$

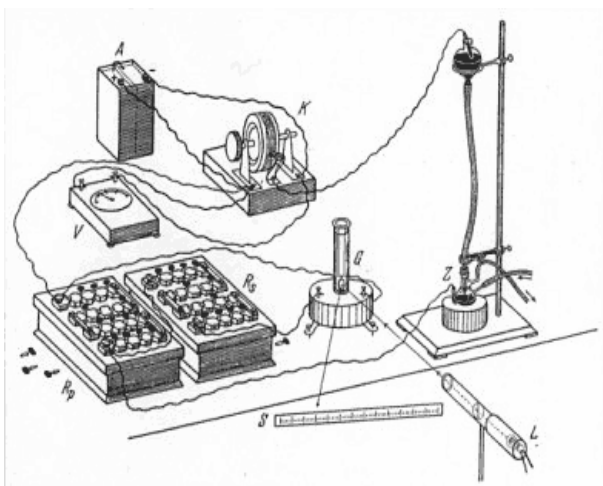
Polarografie jako moderní analytická metoda má použití při analýze anorganických i organických látek. Je aplikovaná při stanovení malých až stopových množství látek. Polarograficky lze stanovit téměř všechny kovy, řadu anorganických sloučenin (O_2 , NO_x , H_2O_2 , BrO_3^-), dusík (NH_2OH) a některé anionty (Cl^- , CN^- , S^{2-}). Je nepostradatelná v metalurgii, geologii, potravinářském a farmaceutickém průmyslu, v lékařství a ochraně životního prostředí.

Z dalších výhod polarografie můžeme jmenovat např. minimální spotřebu chemikálií pro vlastní analýzu, (stačí i 0,005 ml roztoku), značná objektivita stanovení, značná přesnost a snadná reprodukovatelnost stanovení.

Přístroj pro polarografická měření se nazývá polarograf. (viz obr. 3. 4 a 3. 4a.)



Obr. 3. 4 Dřívější polarograf

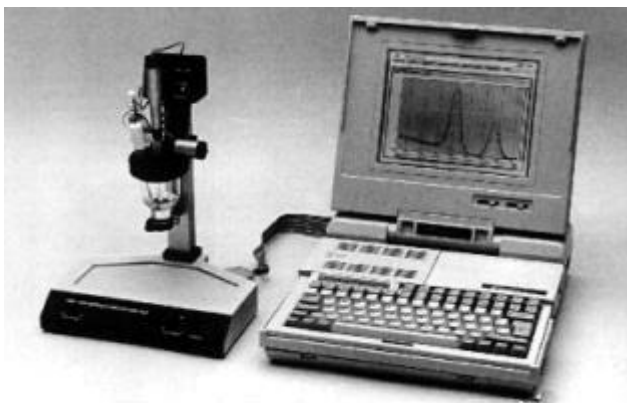


Obr. č. 3. 4a. Jednoduché schéma původního polarografu: A – zdroj napětí, K – plynule proměnný ohmický odpor jako potenciometr (tzv. Kohlrauschův buben, V - voltmeter pro měření napětí, R_p a R_s - bočníky pro nastavení citlivosti, G – galvanometr s otáčivým zrcátkem pro měření proudu, L - lampa pro osvětlování zrcátka galvanometru, od něhož se odráží světelný bod na měřítko S *, Z – Hg kapková elektroda.

*Místo měřítka S se později umísťoval navinutý opatřený vhodným měřítkem fotocitlivý papír v uzavřeném válci s vodorovnou šterbinou. Otáčením papíru ve válci byla zaznamenána stopa (graf), která se objevila po vyvolání papíru. Graf zaznamenával průběh proudových změn při měření.

Dřívější polarografy byly velice neskladné a vyžadovaly samostatnou zařízenou místnost, zpravidla zatemněnou. Práce s nimi byla velmi zdlouhavá, výsledky vykazovaly byly často málo přesné.

Ke zkvalitňování měření a zároveň i měřicího zařízení v současné době značnou měrou přispívá zavádění moderní měřicí a výpočetní techniky. Díky tomu byla možná miniaturizace měřících zařízení a digitální zpracování výsledků měření (viz obr.3. 4.b.). Modernizace zákonitě přinesla i značné zvýšení citlivosti a přesnosti měření. Polarografické křivky je možné zobrazovat na obrazovce jako soustavu píků., které svou polohou na ose x (vzdáleností od počátku), výškou a tvarem odpovídají kvalitě a kvantitě sledovaných složek.



Obr. 3. 4.b Přenosná Eko-tribopolarografická souprava podle L.Novotného s přenosným počítačem umožňující analytická měření znečištění životního prostředí v terénu.

Princip polarografie se uplatňuje i při tzv. *polarometrických titracích* (dříve zvaných polarografické titrace nebo ve světové lit. titrace amperometrické). V užším slova smyslu název „polarometrické titrace“ se vztahuje pouze pro titrace s kapkovou Hg-elektrodou a souvisí přímo s polarografií).

Při polarometrických titracích měříme intenzitu proudu procházejícího během stanovení mezi indikační (polarizovanou) a srovnávací (nepolarizovatelnou) elektrodou v závislosti na objemu přidávaného roztoku odměrného činidla. Ze získaného grafu určíme spotřebu činidla v e.b. $V_{e.b.}$ a vypočítáme obsah ss.

Nejvíce se polarometrických titrací využívá pro reakce srážecí, komplexotvorné a oxidačně redukční, velmi málo pro reakce neutralizační.

Poznámka: Objevitelem polarografie je český chemik Jaroslav Heyrovský (1890 – 1967), profesor pražské Univerzity Karlovy do roku 1950. Poté byl ředitelem Polarografického institutu v Praze. Na objevu polarografické metody a vývoji polarografu spolupracoval mj. s japonským chemikem Masuzo Shikatou. Za objev polarografie jako moderní elektroanalytické metody byla prof. J. Heyrovskému v r. 1959 udělena Nobelova cena za chemii.



J. Heyrovský (1890-1967)



J. Heyrovský a jeho polarograf

4. Voltampéromerické metody

se liší od metod polarografických tím, že se při nich používá jiných než rtuťových elektrod. Roztok je buď promícháván míchadlem, nebo je v pohybu elektroda nebo roztok kolem elektrody proudí. Mezi důležitější metody této skupiny patří výše uvedené polarometrické titrace, dále pak elektrogravimetrie a elektrolytické separace a coulombmetrie a coulombmetrické titrace.

Elektrogravimetrie a elektrolytické separace patří mezi nejstarší elektroanalytické metody. Využívají se jednak ke stanovení obsahu složky v roztoku, jednak k jejímu oddělení (vyloučení, separaci) z roztoku. Princip spočívá ve vylučování analyzované látky z roztoku působením stejnosměrného proudu na elektrodě zv. pracovní, v tuhé nerozpustné formě. Původní koncentrace stanovené látky se zjistí z její hmotnosti, tj. z rozdílu hmotnosti elektrody před a po elektrolyze. Množství vyloučených látek na elektrodě se řídí základními zákony elektrolyzy - zákony Faradayovými :

1. Faradayův zákon udává, že množství látky vyloučené při elektrolyze závisí na množství prošlého náboje a je mu úměrné:

$$m = A \cdot Q ; \text{ při konst. proudu } m = A \cdot I \cdot \Delta t, \text{ kde}$$

m je hmotnost vyloučené látky (v gramech)

A je tzv. elektrochemický ekvivalent, tj. množství látky (v gramech), které se přemění průchodem elektrického náboje 1 C.: Má rozměr g/C.

(Poznámka: u kovů se vypočítá podle vztahu $A = M_A / n \cdot F$, kde M_A je molární hmotnost jednoho atomu prvku - kovu (v gramech), **n** je oxidační číslo kovu a **F** je tzv. Faradayův náboj = 96 490 C),

Q je elektrolytem prošlý náboj; $Q = I \cdot \Delta t$, kde

I je proud a Δt je časový interval, po který elektrolyza probíhala.

2. Faradayův zákon udává, že množství látek, které se vyloučily stejným množstvím náboje, jsou úměrná jejich chemickým ekvivalentům.

Faradayovým nábojem ($Q = 96\,490\text{ C}$) se vyloučí hmotnost látky rovná M_A / n a zv. **chemický gramekvivalent**.

Elektrogravimetrie a elektrolytické separace jsou využitelné ke stanovení kovů tvořících složky galvanických článků, technických slitin a separaci malých množství složky od velkého přebytku dalších složek.

Coulombmetrie a coulombmetrické titrace.

Metody coulombmetrické jsou založeny na měření elektrického náboje **Q** potřebného k vyloučení určitého množství látky. Opět zde platí Faradayovy zákony. K měření elektrického náboje se používají různé typy coulombmetrů.

Coulombmetricky se dají obecně stanovit látky, které se zjišťují polarograficky nebo elektrogravimetricky. Metodu lze dále používat pro sledování rychlostí a mechanismů chemických reakcí.

Při coulombmetrických titracích se elektrolyza provádí stabilním proudem a náboj potřebný k výpočtu obsahu látky se vypočítá jako součin proudu a času – $Q = I \cdot t$.

Coulombmetrické titrace se liší od běžné odměrné analýzy ve způsobu přidávání činidla (účinné látky). Zde se činidlo generuje (tvoří) přímo v titrovaném roztoku na elektrodě z vhodného elektrolytu a reaguje se stanovenou složkou. Ekvivalentní bod titrace se pak určí např. barevnými indikátory nebo jinak podle povahy probíhajícího typu reakce.

Předností coulombmetrické titrace je to, že nepotřebuje odměrné roztoky a že objem při titraci se nemění. Lze rovněž stanovit malá množství látek (od 10 μg do 100 mg), která nelze titrovat normálním způsobem

Elektroforéza je podobně jako konduktometrické metody založené na elektrických vlastnostech roztoku. Elektroforéza je dělicí metoda, při níž se využívá různé pohyblivosti elektricky nabitých částic (iontů nebo koloidních částic) v elektrickém poli. Rychlost pohybu částic je přímo úměrná mj. intenzitě elektrického pole. Používá se na oddělování anorganických iontů, organických nízkomolekulárních látek, polymerů (bílkovin) i koloidních částic, schopných nést elektrický náboj. Elektroforéza se dále používá ke kvalitativnímu i kvantitativnímu stanovení látek, případně i k preparativním účelům.