

## Přednáška #09

Potenciometrie,  
typy elektrod,  
přímá potenciometrie,  
potenciometrické titrace

## Typy elektrod v potenciometrii

- **Elektrody 0. druhu** (Class 0) – ideální elektroda z inertního kovu, která sama nepodléhá oxidačně-redukčním reakcím. Neexistuje, ale nejvíc se jí blíží **platinová elektroda**.
- **Elektrody 1. druhu** (Class 1) – kov + kationt kovu v roztoku (např. **stříbrná elektroda** Ag/Ag<sup>+</sup>)
- **Elektrody 2. druhu** (Class 2) – kov + málo rozpustný elektrolyt kovu + stejnojmenný elektrolyt. Např. **argentchloridová elektroda** Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup>, **kalomelová elektroda** Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>.
- **Elektrody 3. druhu** (Class 3) – kov + málo rozpustný elektrolyt kovu (nebo rozpustný komplex) + málo rozpustný elektrolyt jiného kovu se společným aniontem (nebo komplex jiného kovu se společným ligandem) + kationt jiného kovu. Příklady: Pb/PbC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Ca<sup>2+</sup>, Hg/[HgEDTA]<sup>2-</sup>/[CaEDTA]<sup>2-</sup>/Ca<sup>2+</sup>.
- **Plynové elektrody** – oxidovadlo nebo redukovadlo je v plynné fázi. Příklady: **vodíková elektroda** H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>, **kyslíková elektroda** O<sub>2</sub>/OH<sup>-</sup>, **chlorová elektroda** Cl<sub>2</sub>/Cl<sup>-</sup>
- **Redoxní elektrody** – inertní kov (Pt) + oxidovadlo i redukovadlo v roztoku. Např. **ferro-ferri elektroda** Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>.
- **Iontově selektivní elektrody** (ISE) – obsahuje tenký film nebo membránu selektivně reagující s analytem. Příklady: **skleněná elektroda**, **dusičnanová ISE elektroda**, **fluoridová ISE elektroda**.
- **Chemicky modifikované elektrody** (CME) – na povrchu elektricky vodivého materiálu (kov, grafit) je vázána aktivní vrstva (modifikátor), která se elektricky nabíjí při reakci s analytem. **Elektrochemické senzory**, **biosenzory**.

## Elektrody 1. druhu – kov + elektrolyt obsahující kationt kovu

$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Např. měděná elektroda:

Oxidovadlo –  $\text{Cu}^{2+}$        $a_{\text{Cu}^{2+}} = [\text{Cu}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{Cu}^{2+}}$

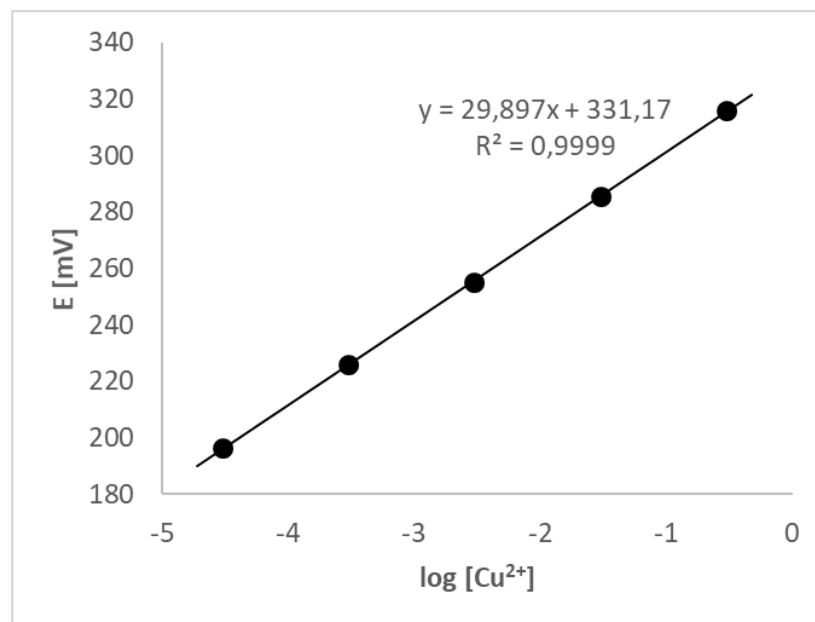
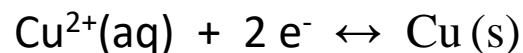
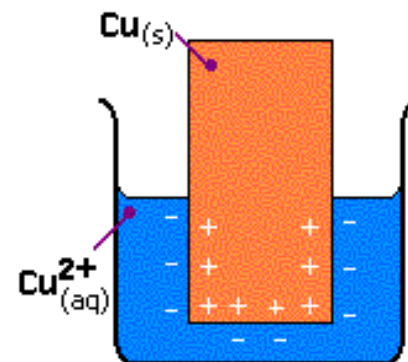
Redukovadlo –  $\text{Cu}^0$        $a_{\text{Cu}^0} = 1$       (pevná fáze)

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{R.T}{2.F} \cdot \ln \frac{[\text{Cu}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{Cu}^{2+}}}{1}$$

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{R.T}{2.F} \cdot \ln \gamma_{\text{Cu}^{2+}} + \frac{R.T}{2.F} \cdot \ln [\text{Cu}^{2+}]$$

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^f + \frac{R.T}{2.F} \cdot \ln [\text{Cu}^{2+}]$$

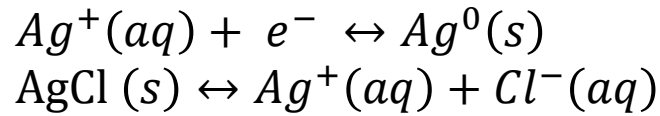
$$E = A + B \cdot \log [\text{Cu}^{2+}]$$



## Elektrody 2. druhu – kov + málo rozpustný elektrolyt + stejnojmenný elektrolyt

Probíhají dvě rovnovážné reakce.

Např. argentchloridová elektroda:



$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{R.T}{1.F} \cdot \ln \frac{a_{Ag^+}}{a_{Ag^0}}$$

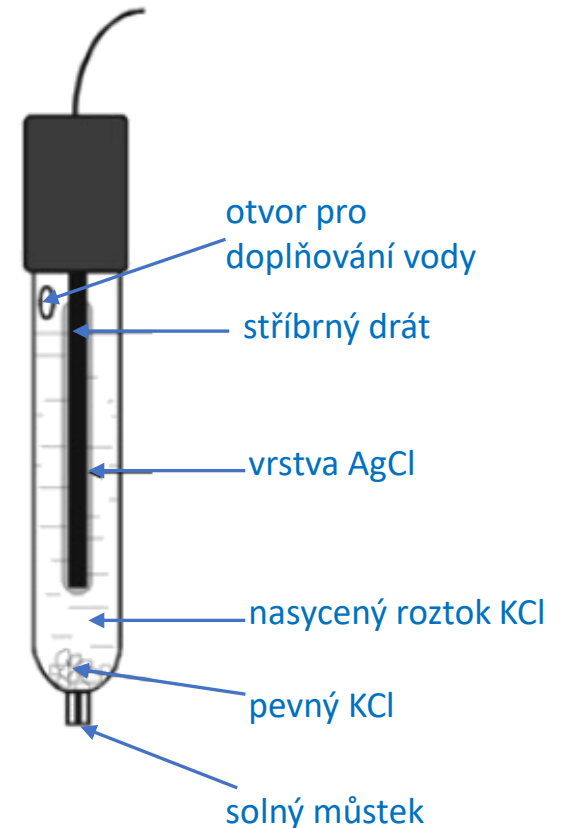
$$K_S = a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} \quad a_{Ag^+} = \frac{K_S}{a_{Cl^-}} \quad a_{Ag^0} = 1$$

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{K_S}{a_{Cl^-} \cdot 1}$$

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{K_S}{[Cl^-] \cdot \gamma_{Cl^-}}$$

$$E = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{K_S}{\gamma_{Cl^-}} - \frac{R.T}{F} \cdot \ln [Cl^-]$$

$$E = E_{AgCl/Ag}^f - \frac{R.T}{F} \cdot \ln [Cl^-]$$

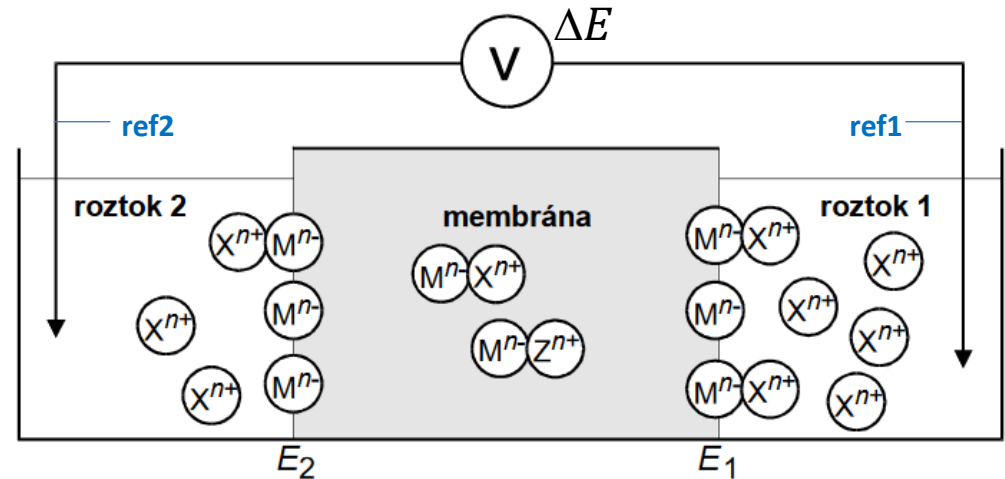


## Iontově selektivní elektrody – elektrody membránové

Potenciál vzniká iontově-výměnnou reakcí na membráně.

Nejedná se o redoxní reakci → neřídí se Nernstovou rovnicí

$$E_m = \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \frac{a_{X^{n+},1}}{a_{X^{n+},2}}$$



Aktivita iontů  $X^{n+}$  v roztoku 2 je obvykle konstantní (vnitřní elektrolyt elektrody).

$$E_m = \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln a_{X^{n+},1} - \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln a_{X^{n+},2}$$

$$E_m = K + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln a_{X^{n+},1}$$

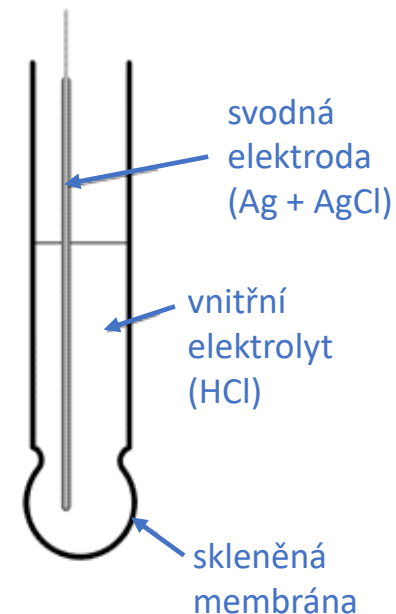
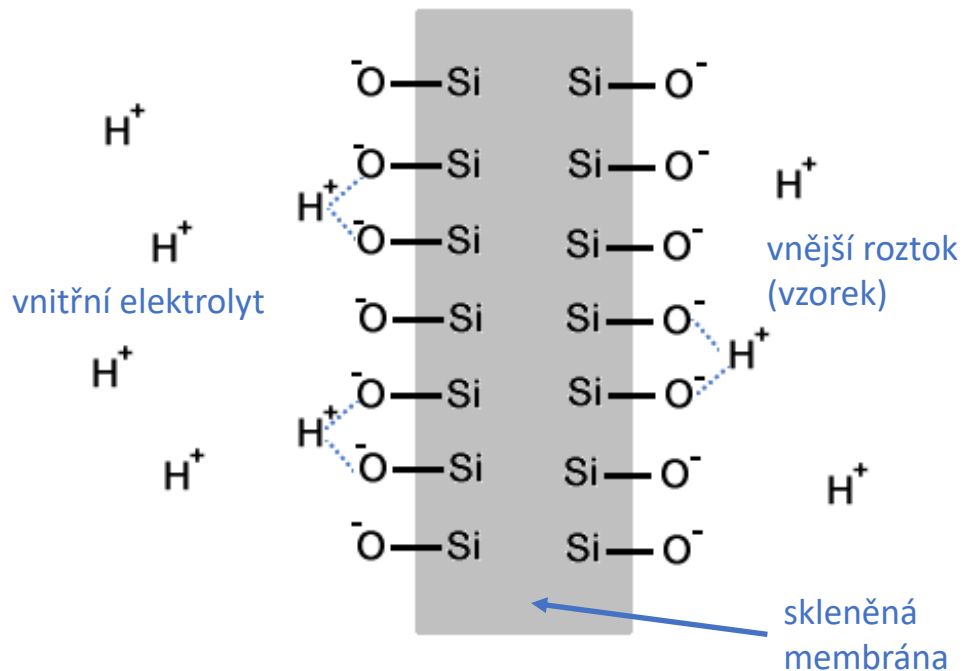
Navíc membránový potenciál neměříme přímo, ale přenesený na dvojici referentních elektrod. Elektroda ref2 je zde vnitřní referentní elektroda membránové elektrody (svodná elektroda), ref1 je vnější referentní elektroda. Jejich potenciály jsou konstantní.

$$\Delta E = E_{ref2} + E_m - E_{ref1}$$

$$\Delta E = K' + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln a_{X^{n+},1}$$

# Skleněná elektroda

Patří mezi membránové ISE. Používá se k měření pH.



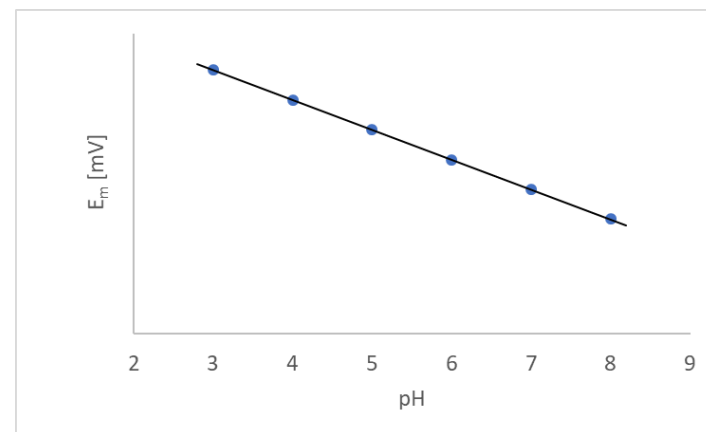
$$E_m = K + \frac{R.T}{1.F} \cdot \ln a_{H^+}$$

$$a_{H^+} = 10^{-pH}$$

$$E_m = K + \frac{R.T}{F} \cdot \ln 10^{-pH}$$

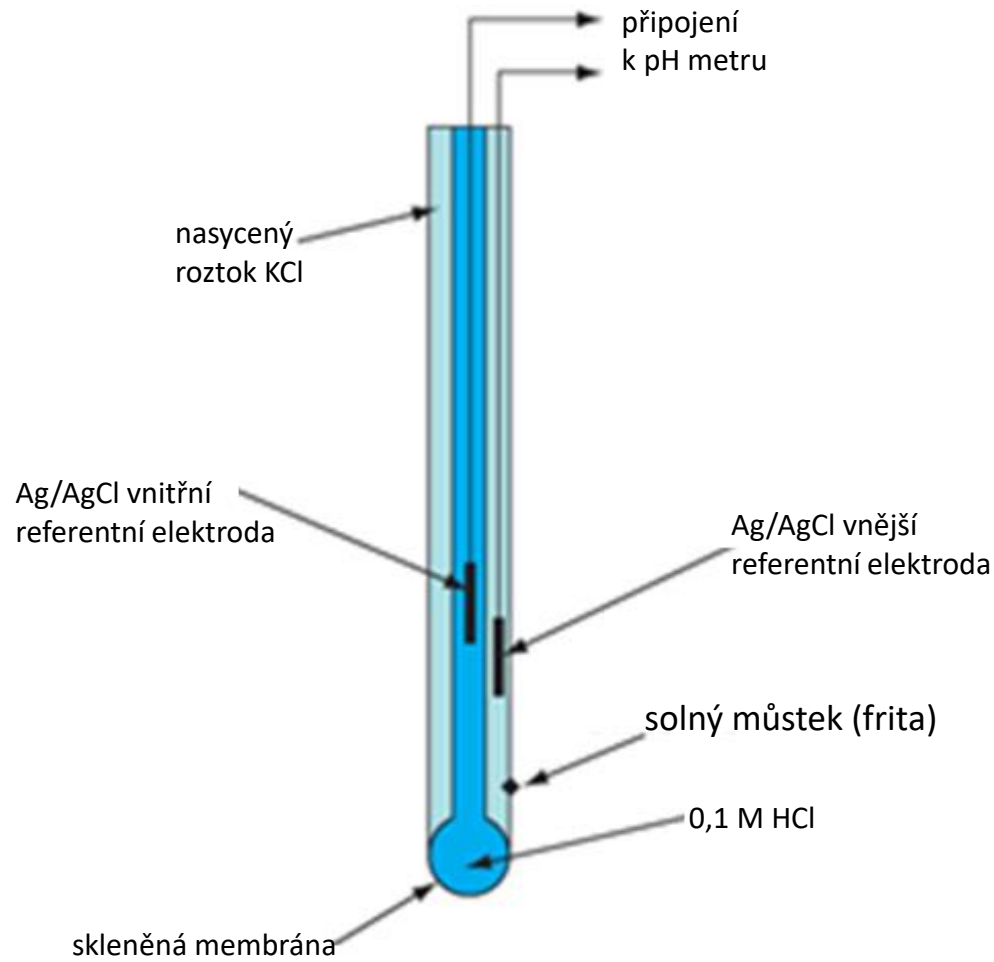
$$E_m = K - pH \cdot \frac{R.T}{F} \cdot \ln 10$$

$$E_m = K - pH \cdot L \quad L \doteq 0,0598$$



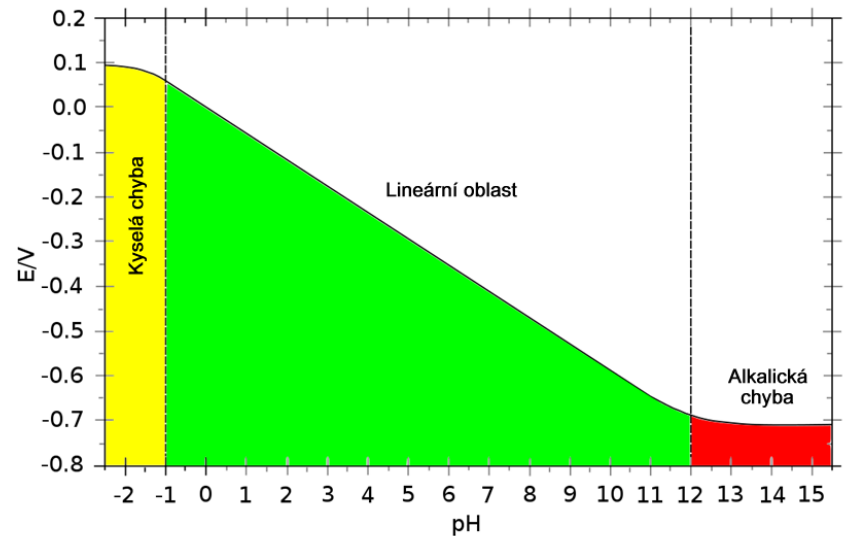
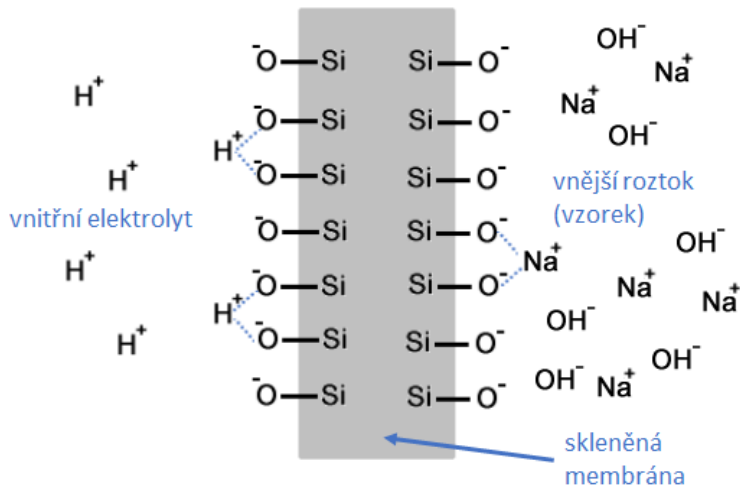
# Kombinovaná skleněná elektroda

- obsahuje měrnou i srovnávací elektrodu v jednom bloku



# Kyselá a alkalická chyba skleněné elektrody

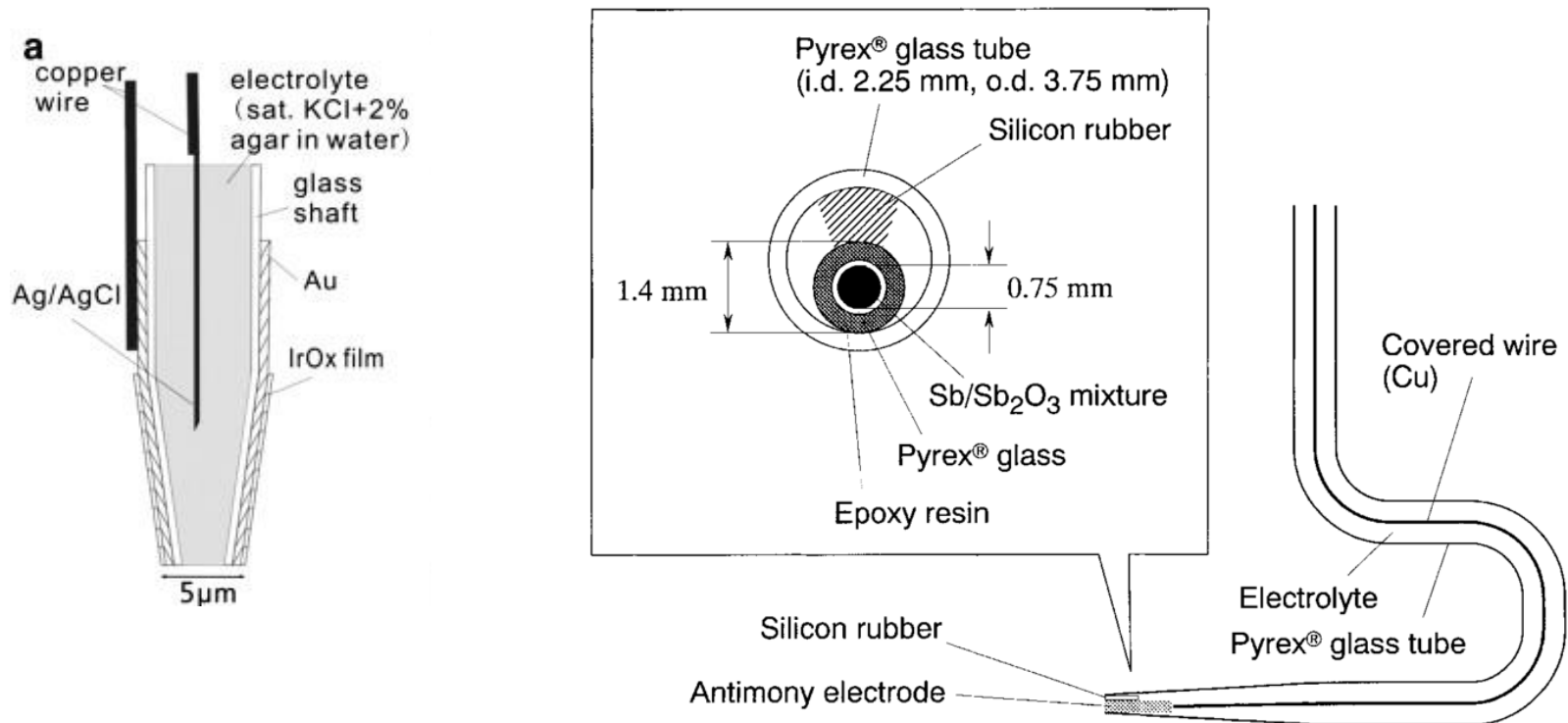
- skleněná membrána není dokonale selektivní pro  $H^+$  ionty, v silně zásaditém prostředí se nabíjí též kationty alkalických kovů ( $Na^+$ ) → **alkalická chyba**
- v silně kyselém prostředí je povrch elektrody nasycen  $H^+$  ionty a další už se nemají kam vázat → **kyselá chyba**
- rozsah hodnot pH, pro který je skleněná elektroda vhodná závisí na typu skla membrány
- v lineární oblasti stačí ke kalibraci pH-metru 2 body



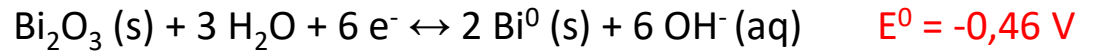
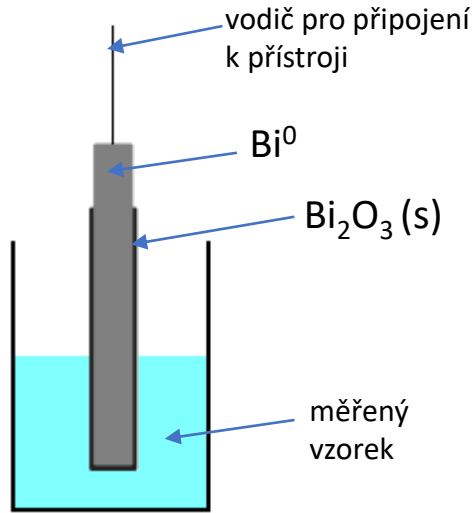


## Alternativní elektrody pro měření pH

- skleněná elektroda ze speciálního skla – má menší alkalickou chybu
- chinhydronová elektroda – využívá rovnováhy chinon/hydrochinon
- vodíková elektroda (nepraktická pro běžné měření)
- elektroda obsahující málo rozpustný oxid kovu – potenciál závisí na aktivitě iontů  $\text{OH}^-$  (např.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) – mikroelektrody, senzory

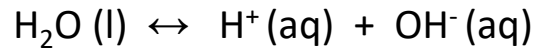


## Elektroda 2. druhu typu kov/oxid kovu



$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$$E = E^0 + \frac{R.T}{6.F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}^3}{a_{\text{Bi}}^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^6}$$



$$K_V = a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{OH}^-} \rightarrow a_{\text{OH}^-} = \frac{K_V}{a_{\text{H}^+}} \quad K_V \doteq 1 \cdot 10^{-14}$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

(rozpuštědlo)

$$a_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 1; a_{\text{Bi}} = 1$$

(pevná fáze)

$$E = E^0 + \frac{R.T}{6.F} \cdot \ln \frac{1 \cdot 1^3}{1^2 \cdot a_{\text{OH}^-}^6}$$

$$E = E^0 + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{1}{a_{\text{OH}^-}}$$

$$E = E^0 + \frac{R.T}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{K_V}$$

$$E = E^0 + \frac{R.T}{F} \cdot \ln a_{\text{H}^+} - \frac{R.T}{F} \cdot \ln K_V$$

$$\ln a_{\text{H}^+} = \ln 10^{-\text{pH}}$$

$$\ln a_{\text{H}^+} = -\text{pH} \cdot \ln 10$$

$$E = E^f - \frac{R.T \cdot \ln 10}{F} \cdot \text{pH}$$

**Potenciometrie** = metoda elektrochemické analýzy založená na měření rozdílu potenciálů měrné a srovnávací elektrody.

a) Přímá potenciometrie

- koncentrace analytu se určuje přímo ze změřené hodnoty potenciálu
- obvykle se pracuje metodou kalibrační křivky:  $E = A + B \cdot \log c$
- měření pH (skleněná elektroda)
- stanovení dusičnanů, fluoridů, chloridů atd. (iontově selektivní elektrody)

b) Nepřímá potenciometrie

Měření potenciálu je pouze jako signál o probíhajícím procesu.

Nejrozšířenější využití - **potenciometrické titrace**

- acidobazické titrace – skleněná elektroda (měření pH)
- redoxní titrace – platinová elektroda
- srážecí titrace – elektroda 1. druhu nebo ISE
- komplexotvorné titrace – nebo ISE

Titrační křivka – závislost E (nebo odvozené veličiny – pH, pX) na spotřebě titračního činidla.

