

Elektroanalytická chemie

Elektrogravimetrie a coulometrie



Elektrogravimetrie a coulometrie

- elektroanal. metody, při nichž dochází ke kvantitativní přeměně analytu elektrolýzou probíhající na pracovní elektrodě :

elektrogravimetrie - analyt je stanoven z hmotnosti látky vyloučené na pracovní elektrodě

coulometrie - analyt je stanoven z velikosti náboje prošlého elektrodou

Společné vlastnosti metod

- kvantitativní přeměna analytu
 - a) vyčerpávající elektrolýzou (oxidace či redukce);
 - b) chemickou reakcí s látkou vznikající elektrolyticky na elektrodě
- vztah mezi hmotností látky a nábojem spojeným s její elektrochem. přeměnou (vznikem či rozkladem) – Faradayův zákon

$$m = Mr Q / n F$$

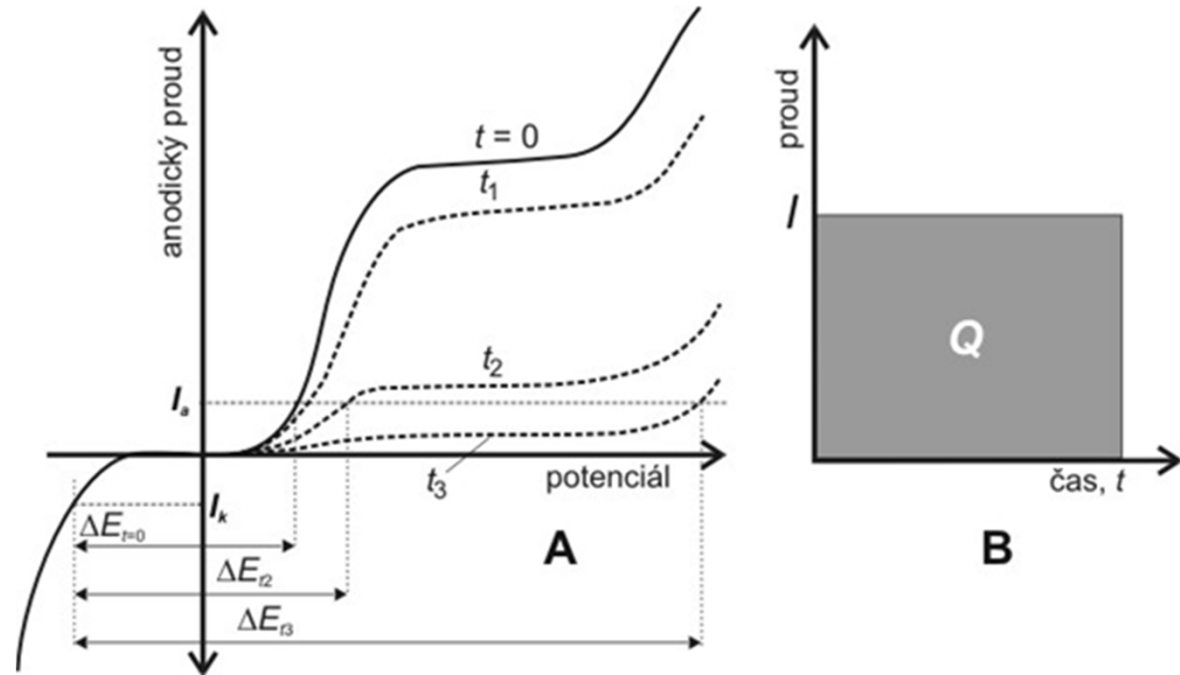
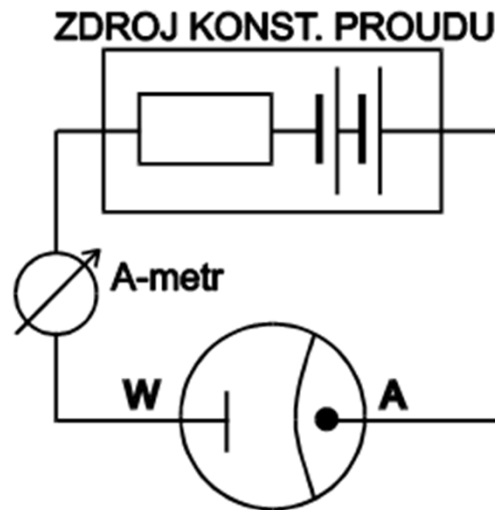
m = hmotnost přeměněné látky, g

Mr = molekulová hmotnost látky, g/mol

Q = náboj prošlý elektrochemickou celou, C;

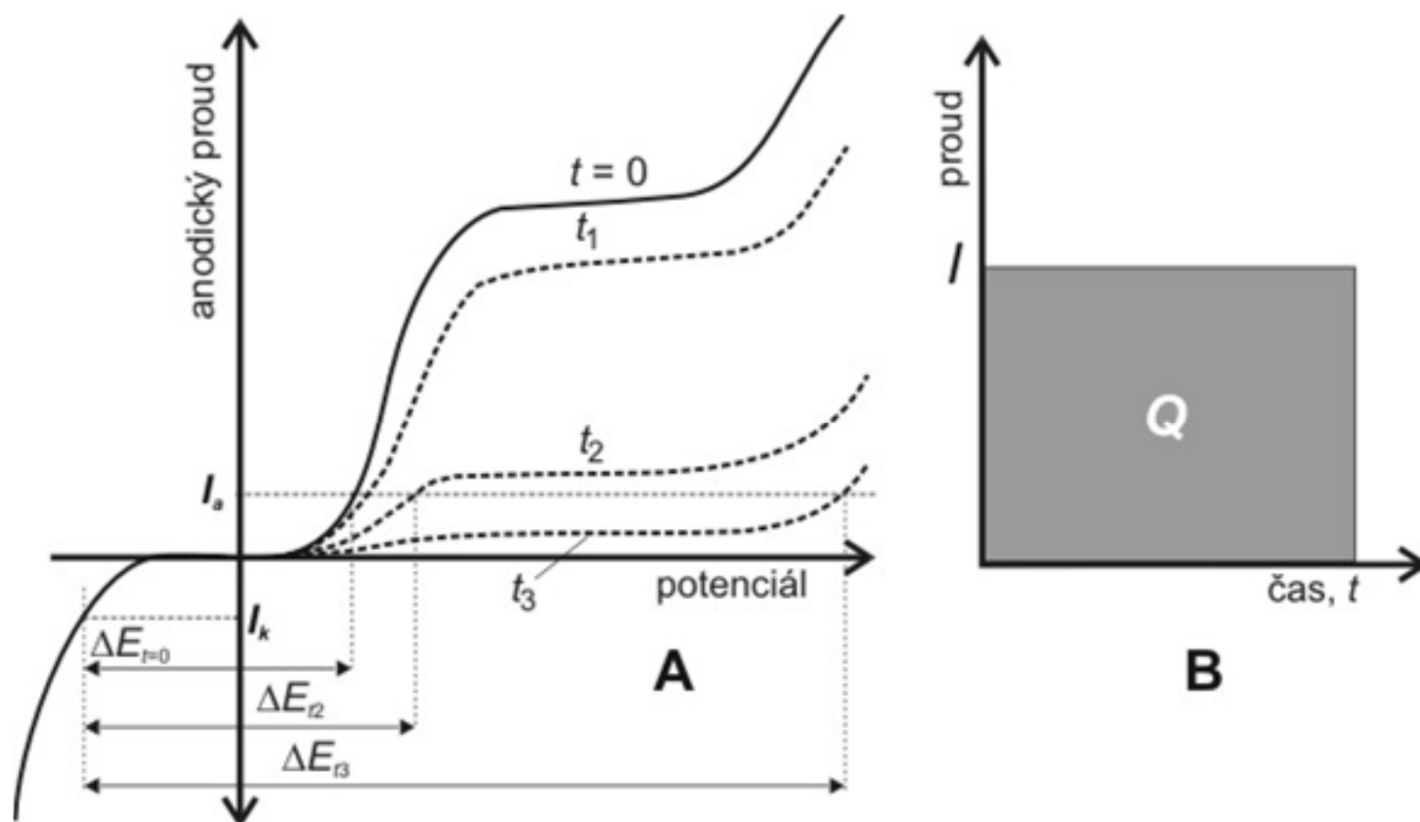
Elektrogravimetrie za konstantní intenzity proudu

- elektrochemickým článkem teče konstantní proud, schema zapojení elektrod:



- konec elektrolýzy: negativní důkaz přít. analytu
- náboj prošlý elektrolýzérem: $Q = I \cdot t$
- galvanostatické provedení elektrolýzy je málo selektivní

Elektrogravimetrie za konstantní intenzity proudu



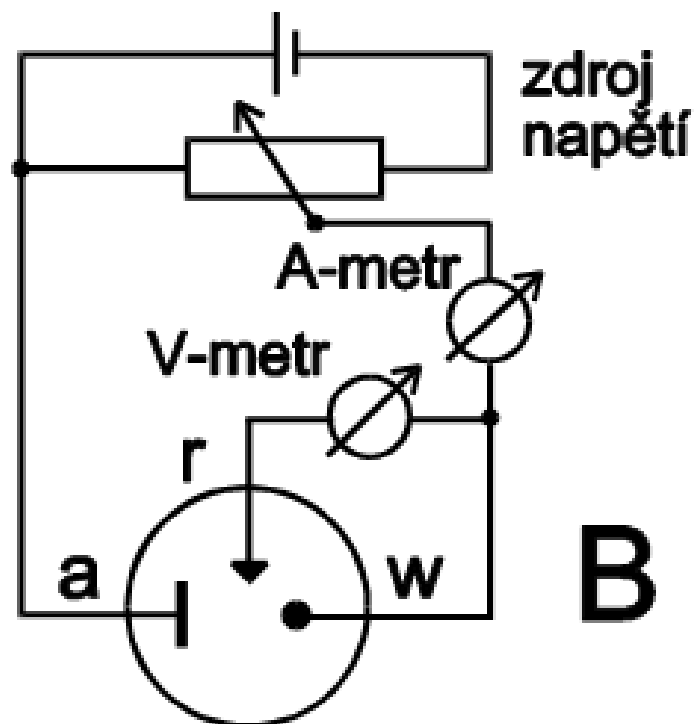
Polarizační křivky s vyznačenou změnou potenciálu pracovní elektrody a časová závislost proudu při galvanostatické elektrogravimetrii a coulometrii

Elektrogravimetrie za konstatntního potenciálu

- zapojení, viz voltametrická měření
- konstantní potenciál pracovní elektrody je udržován potenciostatem, elektrolýza se provádí obvykle při takovém potenciálu, při němž teče elektrodou limitní proud oxidace (redukce) analytu
- proud v průběhu elektrolýzy exponenciálně klesá
- konec elektrolýzy: $I = 0$, negativní důkaz přítomnosti analytu
- elektrogravimetrie – elektroda s vyloučenou látkou se zvaží

Elektrogravimetrie za konstatního potenciálu

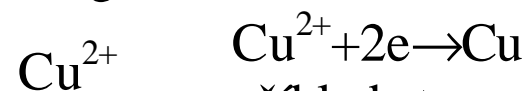
Zapojení pro elektrogravimetrii za konst. potenciálu



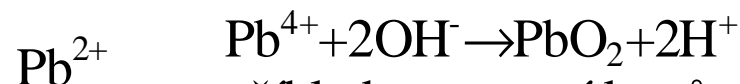
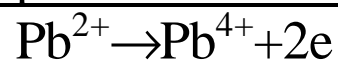
Polarizační křivky a časová závislost proudu při potenciostatické elektrogravimetrii a coulometrii

Příklady stanovení látek

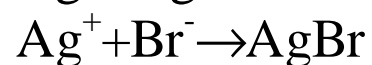
elektrogravimetrie



příklad stanovení kovů po jejich vyredukování na Pt elektrodě



příklad stanovení kovů vylučujících se po oxidaci na Pt elektrodě ve formě povlaku nerozpustné sloučeniny



Br^- příklad stanovení analytu, který se vylučuje na Ag anodě ve formě nerozpustné sloučeniny tvořící se reakcí s ionty vznikajícími jejím anodickým rozpouštěním

Principy coulometrických stanovení

- analytickou informací je elektrický náboj potřebný k úplné přeměně analytu
- analyt stanoven na základě **Faradayova zákona** –
 1. hmotnost přeměněné látky m je přímo úměrná prošlému náboji Q
 2. hmotnost m je přímo úměrná zlomku M/n (M – molární hmotnost g/mol; n – počet elektronů vyměněných při elektrochem. Reakci jedné molekuly látky)

$$m = \frac{MQ}{nF}$$

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

M – molární hmotnost g/mol

Q – prošlý náboj

n – počet vyměněných elektronů při elementární reakci

$$Q = \int_0^t I(t) dt$$

Náboj prošlý elektrolyzérem se zjišťuje integrátorem

Princip coulometrických stanovení

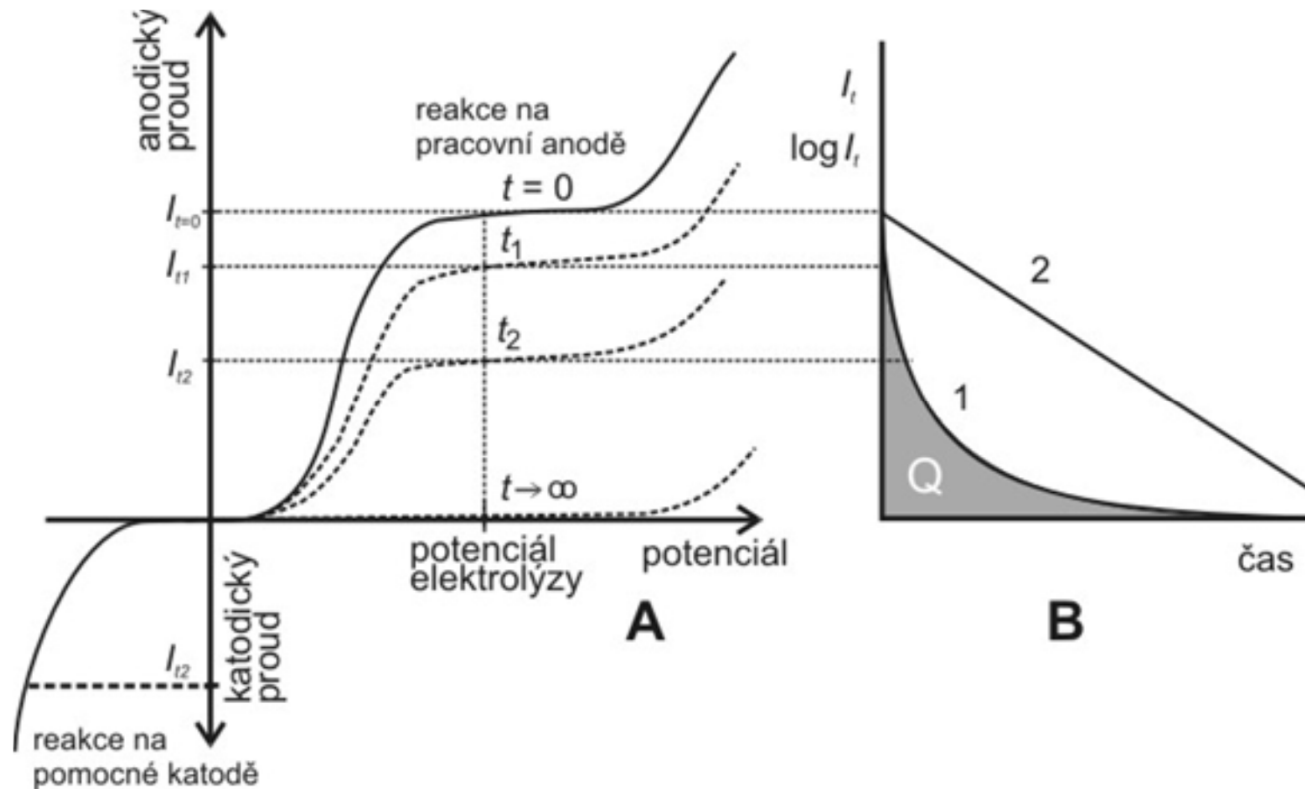
- musí být zajištěna 100 % proudová účinnost – veškerý náboj prošlý analyzovaným roztokem musí být spotřebován na elektrodovou konverzi
- musí být přesně určen konec coulometrického stanovení = okamžik kdy je veškerá stanovovaná látka kvantitativně elektrochemicky přeměněna

- musí být určen prošlý náboj: potenciostaticky $Q = \int_0^{\infty} I_t dt$
galvanostaticky $Q = I \cdot t$

Coulometrie za konstantního potenciálu

- zapojení, viz voltametrická měření pracovní elektroda je velkoplošná, pomocná je vždy v odděleném prostoru
- roztok musí vždy obsahovat dostatek zákl. elektrolytu
- nutné celý systém promíchávat
- do obvodu je v sérii s ampérmetrem vložen elektronický integrátor

Coulometrie za konstantního potenciálu



Polarizační křivky a časová závislost proudu při potenciostatické elektrogravimetrii a coulometrii

Příklady stanovení pomocí coulometrie za konstantního potenciálu

Analyt	Reakce na pracovní elektrodě
coulometrie	
Cd^{2+}	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cd}$ redukce na Hg elektrodě; příklad stanovení kovů tvořících amalgam.
As^{3+}	$\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+} + 2\text{e}$ oxidace na Pt elektrodě; příklad stanovení iontů vyskytujících se v různých oxidačních stavech.
nitrolátky	$-\text{NO}_2 + 6\text{e} \rightarrow -\text{NH}_2$ redukce na Hg elektrodě; příklad stanovení organických látek redukcí.
hydrochinon	hydrochinon \rightarrow chinon oxidace na Pt elektrodě; příklad stanovení organických látek oxidací.

Coulometrické titrace

- na pracovní elektrodě se z pomocné látky P galvanostaticky se 100% proudovou účinností generuje činidlo X, s nímž analyt A reaguje na produkt Y:

reakce na elektrodě: $P \pm ne \rightarrow X$

reakce v roztoku: $A + X \rightarrow Y$

- činidlo je generováno tak dlouho, aby s ním analyt právě kvantitativně zreagoval, tj. byl jím ztitrován
- v elektrochemické cele musí být vhodný indikační systém (potenciometrická, ampérometrická, či biampérometrická indikace)

Coulometrické titrace

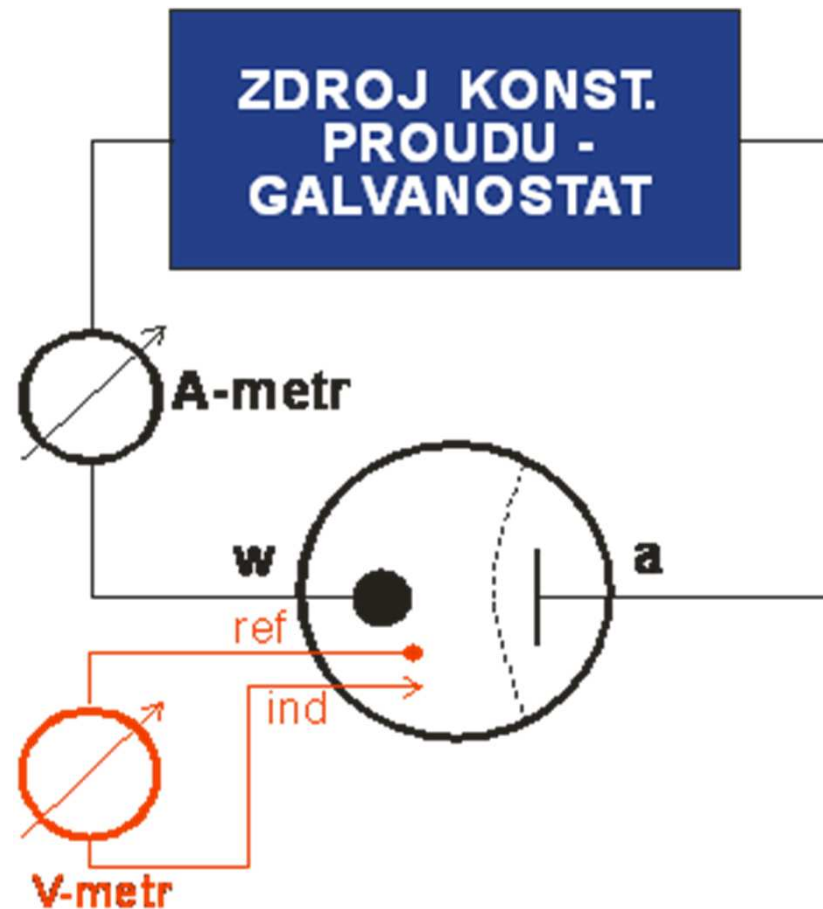
- obsah analytu se určí z množství činidla vygenerovaného nábojem $Q = I \cdot t$ a ze známé stechiometrie chemické reakce v roztoku

- Vypočítaný náboj se pak dosadí do rovnice:

$$m = \frac{MQ}{nF}$$

- tvar titračních křivek je stejný jako u klas. odměrných stanovení, ale sleduje se závislost měřené veličiny na a) čase b) prošlém náboji

Schéma obvodu pro provádění coulometrických titrací



příklad coulometr. titrace s potenciometrickou indikací –
pro amperometrickou indikaci se použije ampérmetr, pro
biampérometrickou indikaci ampérmetr + obě polarizovatelné elektrody