



Поглавје 11

Електрохемиски методи за анализа

Во поглавјето 10 беа разгледани неколку аналитички методи што се темелат на взаимодејството на електромагнетното зрачење со материјата. Во ова поглавје, во фокусот се аналитички методи во кои мерењето на потенцијалот, струјата или полнежот во електрохемиската ќелија, служи како аналитички сигнал.

11A Класификација на електрохемиските методи

Иако постојат само три главни извори на аналитички сигнал, потенцијал, струја и полнеж, повеќе различни конструкции се засновани на нив; всушност, постојат и премногу конструкции за да може соодветно да се опфатат во учебник за почетен курс. Наједноставната поделба меѓу нив е поделбата на волуменски методи, со кои се мерат својствата на растворот во целина, и методи што опфаќаат гранични површини, кај кои сигналот претставува функција од феномените што се јавуваат на граничната површина меѓу електродата и растворот што е во контакт со електродата. Мерењето на спроводливоста на растворот, што е пропорционално со вкупната концентрација на растворените јони, е пример за волуменска електрохемиска метода. Определувањето на pH со помош на pH електрода е пример за електрохемиска метода што користи процес што се одвива на гранична површина. Во текстот што следува ќе бидат разгледувани само електрохемиски методи што се засновани на процеси на гранична површина.

11A.1 Електрохемиски методи што се засновани на процеси на гранична површина

Разновидноста на методите што се темелат на процеси на гранични површини е очигледна од блок-дијаграмот прикажан на слика 11.1. На првото ниво, електрохемиските методи што се базираат на процеси на граничните површини, се поделени на статички и на динамички методи. Кај статичките методи меѓу електродите не протекува струја, така што концентрацијата на хемиските видови во електрохемиската ќелија останува непроменета, или статична. Потенциометријата, при која потенцијалот на електрохемиската ќелија се мери при статички услови, е една од најважните квантитативни електрохемиски методи, и за неа подетално ќе се дискутира во секцијата 11 Б.

Најголемата група електрохемиски методи со процеси на гранични површини е групата на динамички методи, кај кои доаѓа до протекување на струја и до промена на концентрациите, како резултат на редокс реакции. Динамичките методи понатаму се делат според тоа дали се контролира потенцијалот или струјата. Кај кулометријата со контролирана струја, која е објаснета во секцијата 11B, анализитот целосно се оксидира или се редуцира со пропуштање на константна струја низ растворот што се испитува. Методите со контролиран потенцијал понатаму се делат на кулометрија со контролиран потенцијал и на амперметрија, при кои потенцијалот е константен за време на анализата, и волтаметрија, при која потенцијалот систематски се менува. Кулометријата со контролиран потенцијал се разгледува во секцијата 11B, а амперметријата и волтаметријата во секцијата 11 Г.

11A2 Контролирање и мерење на струја и потенцијал

Електрохемиските мерења се вршат во електрохемиска ќелија која се состои од две или повеќе електроди поврзани со електронски уреди за контрола и мерење на струјата и потенцијалот. Нивниот специфичен дизајн подетално е објаснет во наредните секции.

Наједноставната електрохемиска ќелија се состои од две електроди. Потенцијалот на едната од електродите е осетлив на промената на концентрацијата на анализитот, и таквата електрода се нарекува работна или **индикаторска електрода**. Втората електрода, која се нарекува **противелектрода**, служи за да го затвори електричниот круг и обезбедува референтен потенцијал во однос на кој се мери потенцијалот на работната електрода. Во идеален случај, потенцијалот на противелектродата останува константен така што секоја промена на потенцијалот на целата ќелија и се препишува на работната електрода. Кај динамичките методи, кај кои при протекување на струјата се менува концентрацијата на јоните во електрохемиската ќелија, потенцијалот на противелектродата може да се промени со текот на времето. Овој проблем се елиминира со замена на противелектродата со две други електроди: **референтна електрода** низ која не минува електрична струја и чиј потенцијал

индикаторска електрода

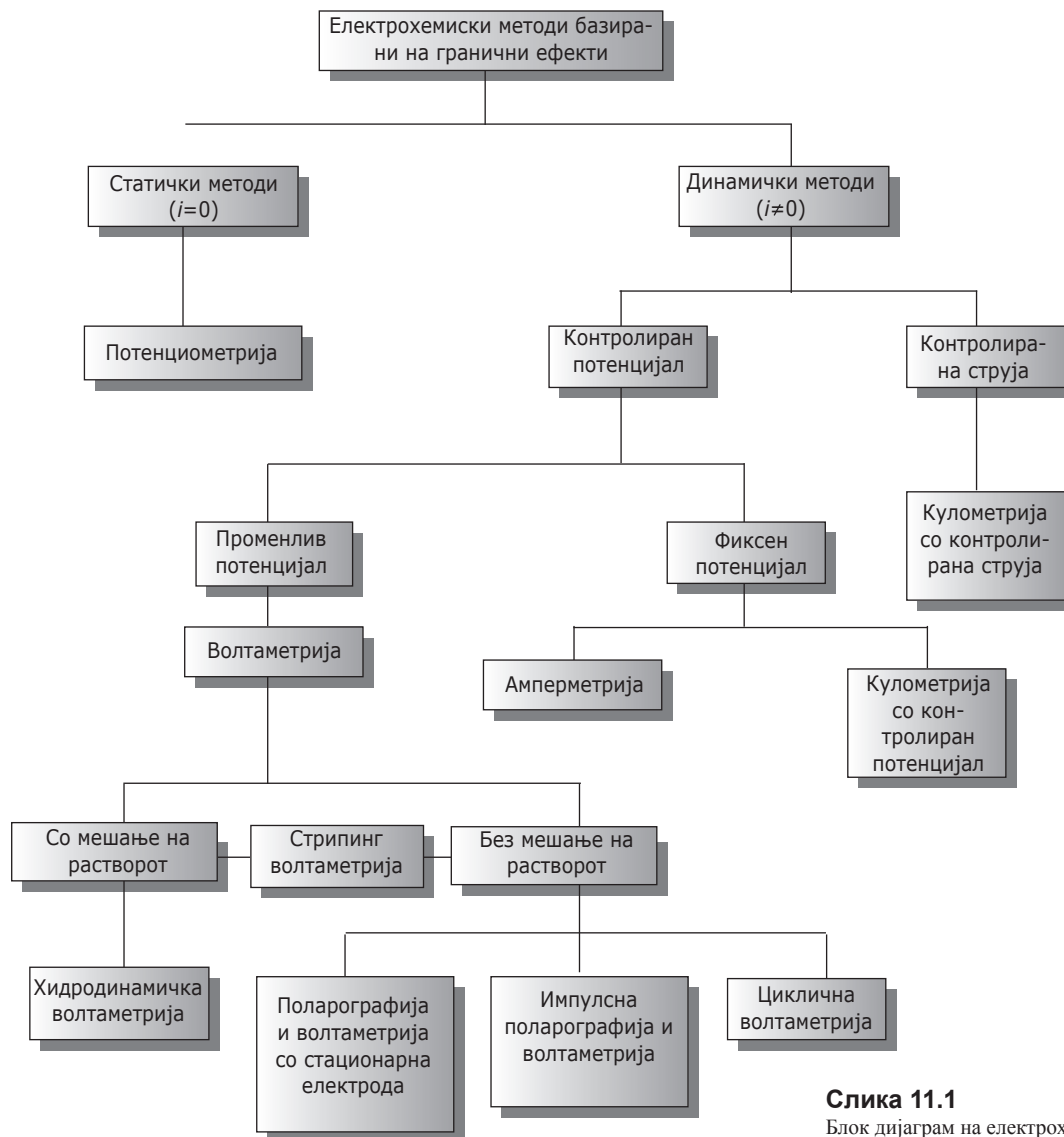
Електрода чиј потенцијал е функција од концентрацијата на анализитот (позната и како работна електрода).

противелектрода (контраелектрода)

Втора електрода во ќелија со две електроди, која го затвора електричниот струен круг.

референтна електрода

Електрода чиј потенцијал останува константен и во однос на кој може да се мерат другите потенцијали.



Слика 11.1

Блок дијаграм на електрохемиски методи базирани на ефекти на гранични површини.

останува константен; и **помошна електрода** која го комплетира струјното коло и низ која протекува електрична струја.

Иако постојат голем број различни електрохемиски аналитички методи (слика 11.1), постојат само три основни практични изведби: (1) метода со мерење потенцијал при статички услови, без проток на струја; (2) метода со мерење потенцијалот при контролирана струја; и (3) метода со мерење струјата, при контролиран потенцијал. Секоја од овие изведби се темели на **Омовиот закон** според кој струјата, i , при минување низ електрично коло со отпор R , создава потенцијал E :

$$E = iR$$

За секоја од овие изведби се користат различни видови инструменти. За полесно да се разбере како со овие инструменти се контролира и се мери струјата и потенцијалот, да претпоставиме дека со нив се ракува рачно. За да го регистрира

помошна електрода

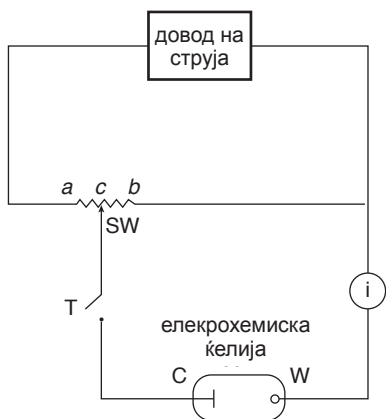
Трета електрода во ќелија со три електроди, која служи за комплетирање на струјниот круг.

Омов закон

Исказ според кој струјата што протекува низ електрично коло е пропорционална со применетиот потенцијал а обратно пропорционална со отпорот ($E=iR$).

потенциометар

Уред за мерење потенцијал на електрохемиска ќелија без проток на струја и без менување на составот на ќелијата.

**Слика 11.2**

Шематски приказ на рачен потенциометар; C-противоелектрода; W-работна електрода; SW-жичен лизгачки отпорник; T-прекинувач; i-галванометар.

мерењето, аналитичарот ја набљудува промената на струјата или на потенцијалот и мануелно ги подесува параметрите на инструментот за да ги задржи поставените експериментални услови. Важно е да се разбере дека современите електрохемиски инструменти се опремени со автоматизирани електронски уреди за мерење и контролирање на струјата и на потенцијалот. Тоа се постигнува со помош на различни видови електрични кругови кои се прикажани понатаму во текстот. Останатите поединости за овие инструменти може да се најдат во предложената литература, наведена на крајот од поглавјето.

Потенциометри Мерењето на потенцијалот на електрохемиската ќелија низ која не протекува струја се врши со **потенциометар**. Шематски приказ на рачен потенциометар е даден на слика 11.2. Струјата во горната половина од кругот изнесува:

$$i_{\text{горе}} = \frac{E_{\text{ДС}}}{R_{ab}}$$

каде $E_{\text{ДС}}$ е потенцијалот на изворот на електрична струја а R_{ab} е отпорот помеѓу точките а и b на жичениот отпорник. Слично, струјата во долната половина од кругот изнесува:

$$i_{\text{долу}} = \frac{E_{\text{ќелија}}}{R_{cb}}$$

каде $E_{\text{ќелија}}$ е потенцијалната разлика меѓу работната електрода и противоелектродата, а R_{cb} е отпорот меѓу точките c и b на жичениот отпорник. Кога

$$i_{\text{горе}} = i_{\text{долу}} = 0$$

низ галванометарот не протекува струја, и потенцијалот на ќелијата е даден со изразот

$$E_{\text{ќелија}} = \frac{R_{cb}}{R_{ab}} \times E_{\text{ДС}}$$

За да се изврши мерењето, се вклучува, за кратко, прекинувачот и истовремено се отчитува струјата на галванометарот. Ако се регистрира протекување струја (i е различно од нула), отпорникот се подесува на нова положба и повторно се мери струјата. Овој процес се повторува сè додека галванометарот не покаже дека не протекува струја. Со прекинувачот може да се минимизира вкупното количество струја што минува низ ќелијата. Бидејќи вкупната струја е занемарливо мала, и промената на концентрацијата на аналитот е безначајно мала. На пример, протекување на струја од 10^{-9} A за време од 1 s предизвикува промена во количеството аналит од околу 10^{-14} mol. Современите потенциометри, опремени со засилувачи, функционираат како волтаметри со висока импеданца, и со нив може да се мерат потенцијали при проток на струја помала од 10^{-9} A.

Галваностат Галваностатот се користи кај динамичките методи, каква што е, на пр., кулометрија со константна струја, за кои е нужна контрола на струјата што протекува низ електрохемиската ќелија. Шематски приказ на рачен галваностат со константна струја е даден на слика 11.3. Ако отпорот, R , на галваностатот е значително поголем од отпорот на електрохемиската ќелија, и применетиот потенцијал од изворот на електричното напојување е многу поголем од потенцијалот на ќелијата, тогаш струјата меѓу помошната и работната електрода е еднаква на:

$$i = \frac{E_{\text{ПС}}}{R}$$

галваностат

Уред што служи за контрола на струјата во електрохемиска ќелија.

Потенцијалот на работната електрода, којшто се менува со промената на составот на електрохемиската ќелија, се следи со помош на референтна електрода и потенциометар со висока импеданца.

Потенциостати Потенциостатот се користи кај динамичките методи кога е потребно да се контролира потенцијалот на работната електрода. На слика 11.4 е даден шематски приказ на рачен потенциостат кој може да се користи за одржување на константен потенцијал. Потенцијалот на работната електрода се следи преку референтната електрода поврзана со работната електрода со потенциометар со висока импеданца. Потребниот потенцијал се постигнува со помош на жичен отпорникот, поврзан со помошната електрода. Ако потенцијалот на работната електрода почнува да отстапува од зададената вредност, отпорникот рачно се подесува така што потенцијалот да ја добие почетната вредност. Електричната струја што протекува меѓу помошната и работната електрода се мери со галваностат. Во современите потенциостати се вградени бранови генератори, кои овозможуваат примена на профили на потенцијалот, временски независни, на пр., во вид на серија импулси, на работната електрода.

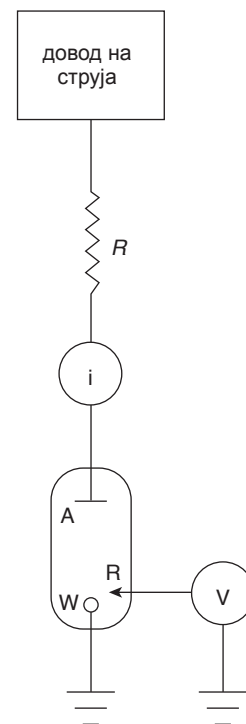
11Б Потенциометриски методи за анализа

Во потенциометријата, потенцијалот на електрохемиската ќелија се мери при статички услови. Бидејќи во текот на мерењето на потенцијалот на растворот низ ќелијата не протекува струја, или, пак, нејзиното протокување е занемарливо мало, составот на растворот останува непроменет. Од оваа причина, потенциометријата претставува корисна квантитативна аналитичка метода. Првите квантитативни примени на потенциометријата се појавиле набрзо по формулирањето на Нернстовата равенка, во 1889, која го поврзува потенцијалот на електрохемиската ќелија со потенцијалот на електроактивните хемиски видови во ќелијата¹.

Кога за прв пат била развиена, потенциометријата била ограничена на редокс рамнотежи на метални електроди, при што примената била само за неколку јони. Во 1906 Кремер (Cremer) открил дека постои разлика во потенцијалот помеѓу двете страни на тенка стаклена мембрана кога спротивните страни на мембраната се во контакт со раствори со различна концентрација на H_3O^+ . Ова откритие довело до развој на стаклената, pH електрода во 1909. Други типови мембрани, исто така, даваат применливи разлики во потенцијалот. Колтхоф (Kolthoff) и Сандерс (Sanders), на пример, во 1937 покажале дека дискови од AgCl може да се користат за определување на концентрација на Ag^+ . Електродите базирани на мембрански потенцијали се наречени јоноселективни електроди и нивниот развој овозможил да се прошири примената на потенциометријата на широка палета различни аналити.

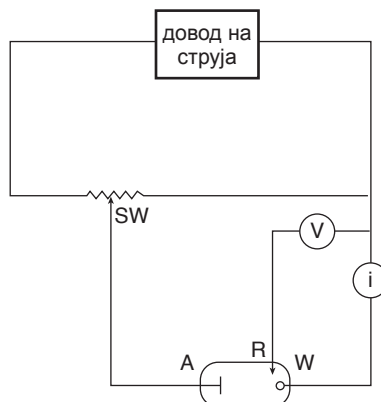
потенциостат

Уред за контрола на потенцијалот на електрохемиска ќелија.



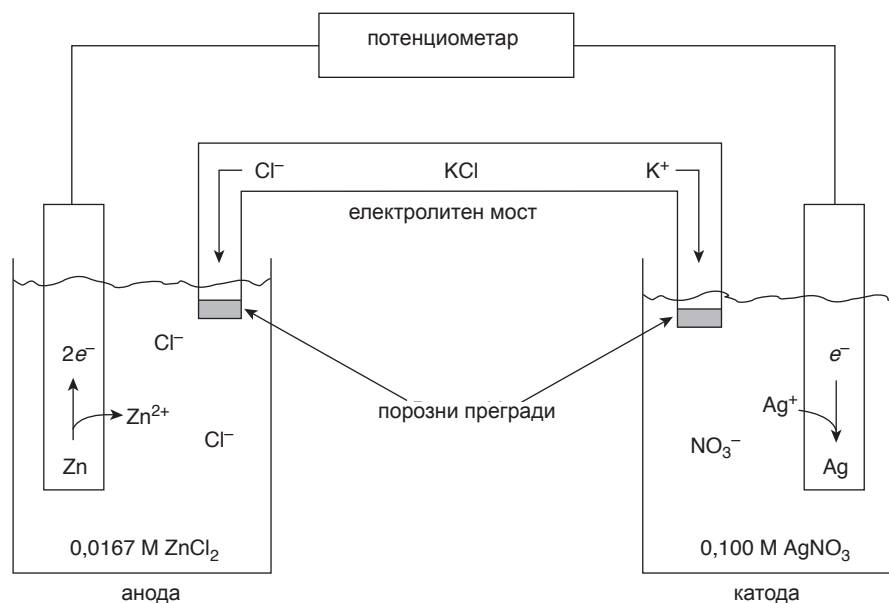
Слика 11.3

Шема на галваностат: W-работна електрода; R-жичен лизгачки отпорник; i-галваностат; V-волтметар или потенциометар (по потреба).



Слика 11.4

Шематски приказ на рачен потенциостат: SW-жичен лизгачки отпорник; R-референтна електрода; A-помошна електрода; W-работна електрода; V-волтметар или потенциометар; i-галваностат.

**Слика 11.5**

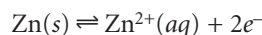
Електрохемиска ќелија за потенциометрија.

11Б.1 Потенциометриски мерења

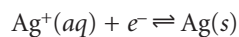
Потенциометриските мерења се вршат со помош на потенциометар, кој служи за определување на разликата на потенцијалот помеѓу работната или индикаторската електрода и противелектродата (слика 11.2). Бидејќи кај потенциометријата не доаѓа до значително протекување на електрична струја, улогата на противелектродата е сведена на одржување на референтен потенцијал и затоа противелектродата обично се нарекува референтна електрода. Во оваа секција се претставени конвенциите што се користат за опишување на потенциометриските електрохемиски ќелии и врската меѓу измерениот потенцијал и концентрацијата.

Потенциометриски електрохемиски ќелии На слика 11.5 е даден шематски приказ на вообичаена потенциометриска електрохемиска ќелија. Треба да се нагласи дека електрохемиската ќелија е поделена на две полуќелии, при што секоја од нив содржи електрода потопена во раствор кој содржи јони од чија концентрација зависи потенцијалот на електродата. Ова раздвојување на електродите е неопходно за да се спречи спонтаното одвивање на редокс реакција на површината на една од електродите, што би довело до кратка врска во кругот и би го оневозможило мерењето на потенцијалот на ќелијата. Двете полуќелии се поврзани со **електролитен мост** кој содржи инертен електролит, на пр. KCl. Краевите на електролитниот мост се затворени со стаклени порозни дискови кои дозволуваат јоните слободно да се движат меѓу полуќелиите и низ електролитниот мост, но спречуваат растворот од електролитниот мост да истече во полуќелијата. Движењето на јоните низ електролитниот мост го затвора електричниот круг.

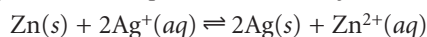
По договор, електродата на левата страна се смета за **анода**, на која се одвива оксидација, на пр.,



а електродата на десната страна се смета за **катода**, на која се одвива редукција, на пр.,



Според тоа, потенцијалот на електрохемиската ќелија би бил



електролитен мост

Контакт меѓу два раствори, што овозможува проток на електричната струја во форма на јонски полнежи.

анода

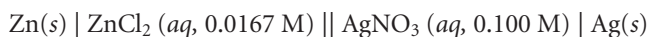
Електрода на која се одвива оксидација.

катода

Електрода на која се одвива редукција

По договор, потенциометриските електрохемиски ќелии се дефинирани така што индикаторската електрода претставува катода (десна полукелија), а референтната електрода претставува анода (лева полукелија).

Скратена нотација на електрохемиските ќелии Иако сликата 11.5 дава претстава за електрохемиската ќелија, таквото прикажување не е практично. Попрактично прикажување е преку скратеното, шематско запишување со помош на симболи со кои се опишуваат различните фази присутни во електрохемиската ќелија како и составот на секоја од фазите. Вертикалната цртичка (|) означува граница меѓу фазите, на која се јавува разлика во потенцијалот, а запирката (,) ги раздвојува хемиските видови во иста фаза, или две различни фази меѓу кои не постои потенцијална разлика. Скратеното запишување почнува со анодата и завршува со катодата. На пример, скратениот запис на електрохемиската ќелија на слика 11.5, изгледа вака:

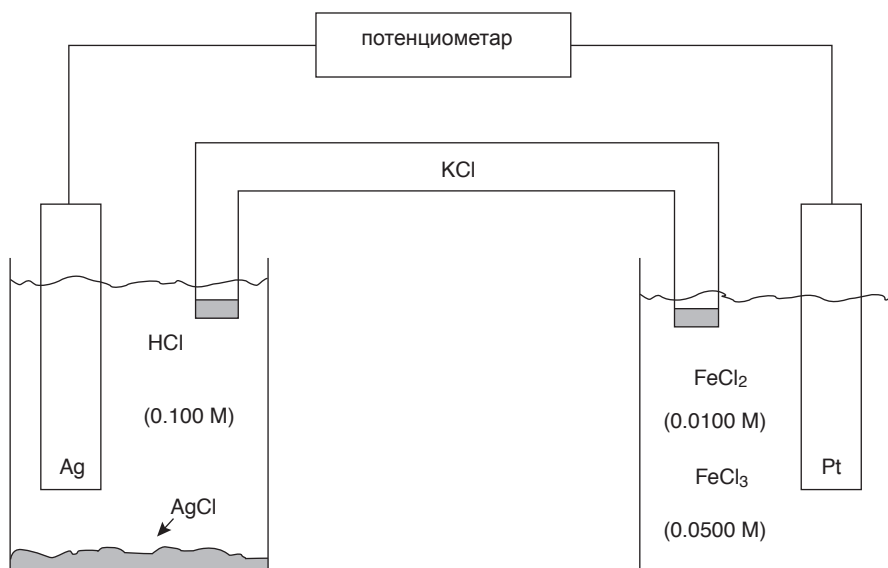


Двете вертикални цртички (||) го означуваат електролитниот мост, чиј состав обично не се прикажува. Двете вертикални цртички, исто така, покажуваат дека постои потенцијална разлика меѓу електролитниот мост и секоја од полукелиите.

Пример

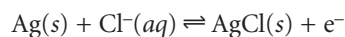
Пример 11.1

Кои се реакциите на анодата и катодата, како и вкупната реакција, одговорни за потенцијалот во електрохемиската ќелија прикажана подолу? Напишете го скратениот запис на електрохемиската ќелија.

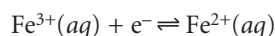


РЕШЕНИЕ

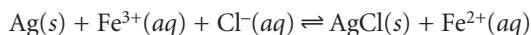
Оксидацијата на Ag во Ag⁺ се јавува на анодата (ќелијата на левата страна). Бидејќи растворот содржи Cl⁻ јони, реакцијата на анодата е:



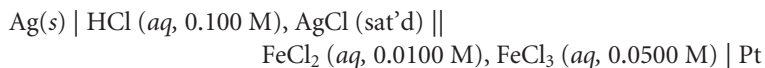
Реакцијата на катодата (десната ќелија) е редукција на Fe^{3+} до Fe^{2+} :



Вкупната реакција во ќелијата, според тоа, е:



Скратениот запис на електрохемиската ќелија е



Треба да се напомене дека Pt катодата е инертна електрода која дава електрони за одвивање на полуреакцијата на редукција. Самата електрода не претрпува оксидација или редукција.

Потенцијал и концентрација – Нернстова равенка Потенцијалот на потенциометриска електрохемиска ќелија е даден со изразот

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{к}} - E_{\text{а}} \quad 11.1$$

каде $E_{\text{к}}$ и $E_{\text{а}}$ се редукционите потенцијали на реакцијата која се јавува на катодата, односно на анодата. Редукционите потенцијали се функции од концентрацијата на оние хемиски видови коишто се одговорни за електродниот потенцијал, соодветно на Нернстовата равенка:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

каде E° е стандарден редукционен потенцијал, R е гасна константа, T е температура во Келвини, n е бројот на електрони вклучени во реакција на редукција, F е Фарадеевска константа и Q е коефициент на реакцијата*. При стандардни лабораториски услови (температура од 25 °C или 298 K), Нернстовата равенка го добива обликот:

$$E = E^\circ - \frac{0.05916}{n} \log Q \quad 11.2$$

при што E се изразува во волти.

Согласно равенката 11.2, потенцијалот на анодата и катодата на ќелијата, претставена на слика 11.5, изнесува

$$E_{\text{а}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{к}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - 0.05916 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]}$$

Забележете дека Нернстовата равенка за $E_{\text{к}}$ и за $E_{\text{а}}$ е напишана за реакцијата на редукција. Потенцијалот на ќелијата, според тоа, е

$$E_{\text{ќелија}} = \left(E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - 0.05916 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right) - \left(E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{2+}]} \right) \quad 11.3$$

* За Нернстовата равенка видете Поглавје 6.

Со замена на познати вредности за стандарден редукционен потенцијал (видете Додаток 3Г) и за концентрациите на Ag^+ и Zn^{2+} , се добива вредноста за потенцијалот на електрохемиската ќелија, прикажана на слика 11.5

$$E_{\text{ќелија}} = \left(+0.7996 - 0.05916 \log \frac{1}{0.100} \right) - \left(-0.7618 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{0.0167} \right)$$

$$= +1.555 \text{ V}$$

Пример

Пример 11.2

Колкав е потенцијалот на електрохемиската ќелија дадена во Пример 11.1?

РЕШЕНИЕ

Потенцијалот на електрохемиската ќелија е

$$E_{\text{ќелија}} = \left(E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0.05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) - (E_{\text{AgCl}/\text{Ag}}^{\circ} - 0.05916 \log [\text{Cl}^-])$$

$$= \left(+0.771 - 0.05916 \log \frac{0.0100}{0.0500} \right) - [+0.2223 - 0.05916 \log (0.100)]$$

$$= +0.531 \text{ V}$$

Во потенциометријата, концентрацијата на аналитот во полуќелијата на катодата е, општо земено, непозната, и измерениот потенцијал на ќелијата се користи за нејзино определување. Така, ако потенцијалот на ќелијата, прикажана на слика 11.5, изнесува +1.50 V, а концентрацијата на Zn^{2+} останува со константна вредност од 0,0167 M, концентрацијата на Ag^+ се определува со соодветни замени во равенката 11.3.

$$E_{\text{ќелија}} = +1.50 \text{ V}$$

$$= \left(+0.7996 - 0.05916 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \right) - \left(-0.7618 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{0.0167} \right)$$

Со решавање на равенката по $[\text{Ag}^+]$, за концентрацијата се добива вредност од 0,0118 M.

Пример

Пример 11.3

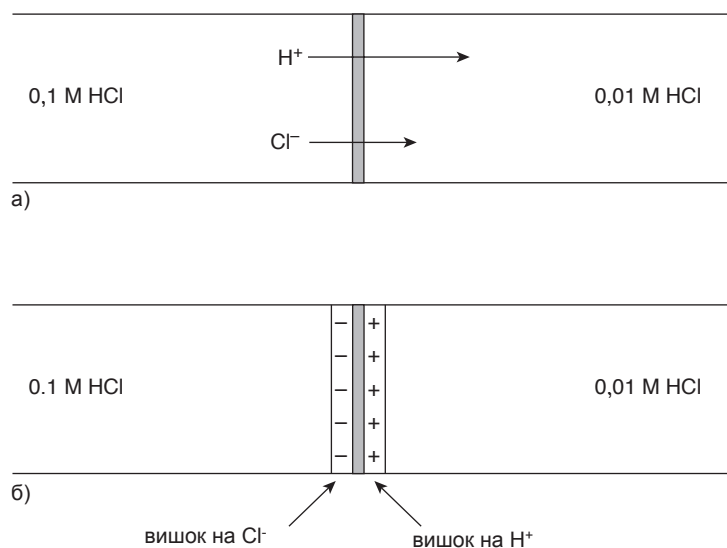
Колкава е концентрацијата на Fe^{3+} во електрохемиска ќелија слична на онаа дадена во Пример 11.1, ако концентрацијата на HCl во левата полуќелија изнесува 1,0 M, концентрацијата на FeCl_2 во десната полуќелија изнесува 0,0151 M, а измерениот потенцијал изнесува +0,546V?

РЕШЕНИЕ

Со соодветни замени во Нернстовата равенка за електрохемиската ќелија (видете пример 11.2)

$$E_{\text{ќелија}} = +0.546 = \left(+0.771 - 0.05916 \log \frac{0.0151}{[\text{Fe}^{3+}]} \right) - [+0.2223 - 0.05916 \log (1.0)]$$

и со решавање по $[\text{Fe}^{3+}]$, се добива вредноста за концентрацијата од 0,0136 M.

**Слика 11.6.**

Потекло на потенцијалот на течната врска помеѓу раствори од 0.1M HCl и 0.01M HCl.

И покрај привидно едноставното определување на концентрацијата на аналитот со помош на Нернстовата равенка, неколку проблеми го прават овој пристап непрактичен. Еден од проблемите е што потенцијалите на стандардната состојба зависат од температурата, а повеќето вредности наброени во референтните табели се однесуваат на мерења при температура од 25 °C. Оваа потешкотија може да се надмине со одржување на електрохемиската ќелија на температура од 25 °C или со мерење на потенцијалот, во стандардна состојба, на потребната температура.

Друг проблем е тоа што Нернстовата равенка е функција од активитетите, а не од концентрациите*. Како резултат на тоа, потенцијалот на ќелијата може во голема мера да зависи од матрицата. Овој проблем е посложен кога аналитот има удел во рамнотежата. На пример, стандардниот потенцијал на редокс двојката $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ изнесува + 0,767 V во 1M HClO_4 , + 0,70 V во 1M HCl и + 0,53V во 10 M HCl. Поместувањето на потенцијалот кон понегативни вредности со зголемување на концентрацијата на HCl се должи на способноста на хлоридите да формираат посилни комплекси со Fe^{3+} отколку со Fe^{2+} . Овој проблем може да се сведе на минимум со замена на потенцијалот на стандардна состојба со формален потенцијал, зависен од матрицата. Повеќето табели со потенцијали во стандардна состојба содржат и листа на одбрани формални потенцијали (видете додаток 3Г).

Многу посериозен проблем претставува присуството на дополнителни потенцијали во електрохемиската ќелија, коишто не се земени предвид во равенката 11.1. При скратеното пишување на електрохемиската ќелија прикажана на слика 11.5, на пример, се користи двојна цртичка (||) за електролитен мост, нагласувајќи со тоа дека постои потенцијална разлика на границата помеѓу секој од краевите на електролитниот мост и растворот во кои е потопен мостот. Потеклото на овој потенцијал, наречен и потенцијал на течна врска, и неговото значење се предмет на дискусија во нареднава секција.

потенцијал на течна врска

Потенцијал што се јавува на контактната површина меѓу два јонски раствори, различни по состав, поради разликата во подвижноста на јоните (E_{ij}).

Потенцијал на течната врска Потенцијалот на течната врска се создава на граничната површина меѓу два раствори што се разликуваат по составот и по подвижноста на јоните. На пример, случај на 0,1 M и 0,01 M раствори на HCl раздвоени со порозна мембрана (слика 11.6а). Бидејќи концентрацијата на HCl на левата страна од мембраната е поголема од концентрацијата на десната страна, се одвива нето дифузија на H^+ и Cl^- во насока на стрелките. Подвижноста на H^+ , меѓутоа, е поголема од подвижноста на Cl^- , што е прикажано и преку разликата во должината на соодветните стрелки. Како резултат на тоа, растворот од десната страна

* За активитетот, видете Поглавје 6.

од мембраната ќе содржи вишок H^+ јони и ќе има позитивен полнеж (слика 11.6 б). Истовремено, растворот на левата страна на мембраната ќе покажува негативен полнеж поради поголемата концентрација на Cl^- . Разликата во потенцијалите низ мембраната е наречена потенцијал на течна врска E_{ij} .

Големината на потенцијалот на течната врска е условена од јонскиот состав на растворите на двете страни од граничната површина и може да достигне вредност од 30–40 mV. На пример, вредноста на потенцијалот на течната врска меѓу растворите на 0,1 M HCl и на 0,1 NaCl изнесува 33.09 mV.² Вредноста на потенцијалот на течната врска на електролитниот мост се намалува со користење на сол, како, на пр., KCl, кај која подвижноста на катјоните и на анјоните е приближно иста. Големината на потенцијалот на течната врска се намалува, исто така, и со висока концентрација на солта во електролитниот мост. Затоа, електролитните мостови често се полнат со заситен раствор на KCl. Но, и покрај тоа, секогаш постои мал потенцијал на течната врска, главно со непозната големина.

Кога се мери потенцијалот на една електрохемиска ќелија, мора да се земе предвид уделот на потенцијалот на течната врска. Затоа во равенката 11.1 треба да се вклучи дополнителен член:

$$E_{\text{ќелија}} = E_K - E_a + E_{ij}$$

Бидејќи вредноста на потенцијалот на течната врска е најчесто непозната, невозможно е директно да се пресмета концентрација на аналитот од Нернстовата равенка. Но сепак, можна е квантитативна аналитичка примена, користејќи методи за стандардизација, како што е прикажано во поглавјето 5.

11Б.2 Референтни електроди

Потенциометриските електрохемиски ќелии се конструирани така што едната полуќелија обезбедува познат референтен потенцијал, а од потенцијалот на другата полуќелија може да се определи концентрацијата на аналитот. По договор, референтната електрода претставува анода; така, краткиот запис за потенциометриската електрохемиска ќелија може да се сведе на следниот облик:

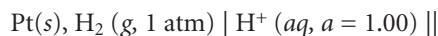
Референтна (||) Индикаторска

со што равенката за потенцијалот на ќелијата може да се напише како

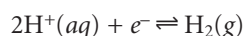
$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{инд}} - E_{\text{реф}} + E_{ij}$$

Идеална референтна електрода мора да обезбеди стабилен потенцијал така што секоја промена на $E_{\text{ќелија}}$ се поврзува со индикаторската електрода и, соодветно, со промената на концентрацијата на аналитот. Освен тоа, идеална референтна електрода треба да биде лесна за користење. Во оваа секција се разгледуваат три, најчесто користени, референтни електроди.

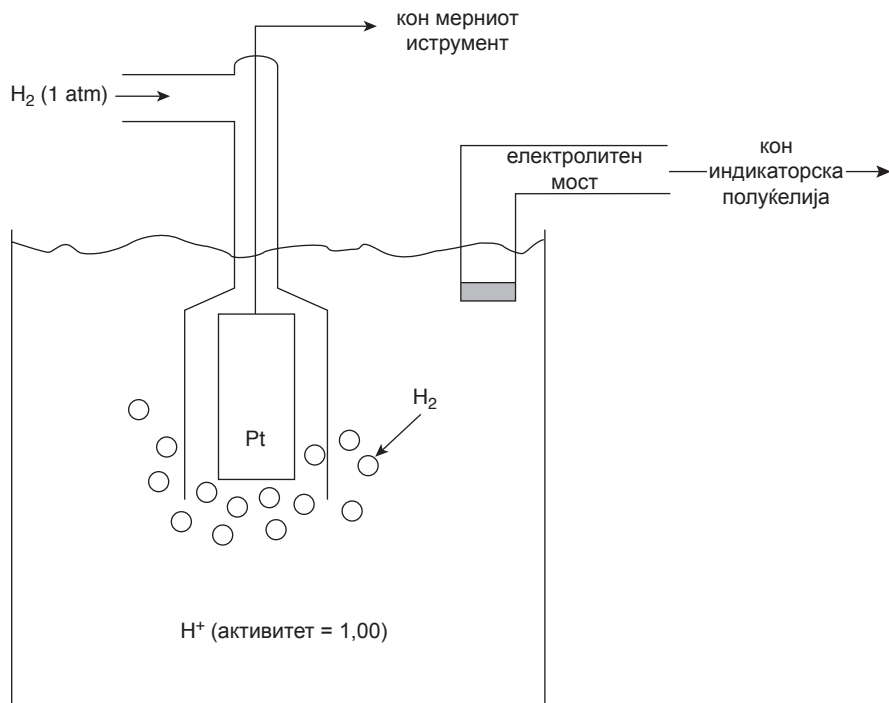
Стандардна водородна електрода Стандардната водородна електрода (SHE) ретко се користи за рутинска аналитичка работа, но е важна затоа што претставува референтна електрода во однос на која се одредуваат стандардните потенцијали на други полуреакции. SHE се состои од Pt електрода потопена во раствор во кој активитетот на водородните јони е 1,00 и во кој се пропушта H_2 гас со притисок од 1 atm (слика 11.7). SHE се поврзува со индикаторската полуќелија преку конвенционален електролитен мост. Скратена нотација за стандардната водородна електрода гласи



а стандардниот потенцијал на реакцијата



стандардна водородна електрода
Референтна електрода која се заснова на редукцијата на $H^+(aq)$ до $H_2(g)$ на Pt електрода: $H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2(g)$.

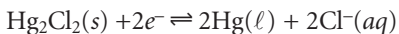


Слика 11.7

Шематски приказ на стандардна водородна електрода (SHE).

изнасува, по дефиниција, 0,00 V при секоја температура. Без оглед на нејзината важност како фундаментална референтна електрода, во однос на која се мерат потенцијалите на сите други електроди, SHE ретко се користи, бидејќи тешко се подготвува и е непрактична за користење.

Каломелова електрода Каломеловите референтни електроди се засноваат на редокс двојка на Hg_2Cl_2 и Hg (каломел е вообичаено име за Hg_2Cl_2).



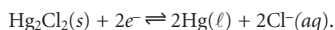
Нернстовата равенка за каломелова електрода гласи:

$$E = E_{Hg_2Cl_2/Hg}^\circ - \frac{0,05916}{2} \log [Cl^-]^2 = +0,2682 - \frac{0,05916}{2} \log [Cl^-]^2$$

Оттука следува дека потенцијалот на каломеловата електрода зависи од концентрацијата на Cl^- .

заситена каломелова електрода

Референтна електрода која се темели на редукцијата на Hg_2Cl_2 до Hg во воден раствор заситен со KCl:



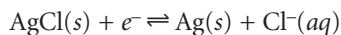
Заситената каломелова електрода (SCE) која содржи воден заситен раствор на KCl, има потенцијал од +0,2444 V на 25 °C. Вообичаената изведба на SCE е прикажана на слика 11.8. Електродата се состои од внатрешна цевка, наполнета со паста од Hg, Hg_2Cl_2 и заситен KCl, поставена во цевка исполнета со раствор од KCl. Двете цевки се поврзани со мал отвор, а азбестни влакна служат како електролитен мост до растворот во кој е потопена SCE. Затвораот на надворешната цевка може да се извади доколку е потребно да се дополни растворот на KCl. Скратената нотација на оваа електрода е



Предноста на SCE е што концентрацијата на Cl^- , а оттука и потенцијалот на електродата, остануваат константни дури и ако растворот од KCl делумно испари. Од друга страна пак, недостаток на SCE е што растворливоста на KCl е осетлива на промена на температурата. На повисоки температури, концентрацијата на Cl^- се зголемува, а електродниот потенцијал се намалува. На пример, потенцијалот на

SCE на 35 °C изнесува +0.2376V. Електроди што содржат незаситени раствори на KCl имаат потенцијали што се помалку зависни од температурата, но потенцијалот се менува доколку концентрацијата на KCl се зголеми поради испарување. Друг недостаток на каломеловата електрода е тоа што не може да се користи на температури над 80 °C.

Сребро/сребро хлоридна електрода Друга вообичаена референтна електрода е **сребро/сребро хлоридна електродата** која се заснова на редокс двојката Ag и AgCl.



Како и кај заситената каломелова електрода, потенцијалот на Ag/AgCl електрода зависи од концентрацијата на Cl⁻ во растворот употребен за нејзина подготовка.

$$E + E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ - 0.05916 \log [\text{Cl}^-] = +0.2223 - 0.05916 \log [\text{Cl}^-]$$

Кога се подготвува со заситен раствор на KCl, Ag/AgCl електрода има потенцијал од +0,197V на 25 °C. Друга вообичаена Ag/AgCl електрода содржи раствор од 3,5 M KCl и има потенцијал од +0,205 на 25 °C. Се разбира, Ag/AgCl електрода подготвена со заситен раствор на KCl е поосетлива на промена на температурата од електродата подготвена со незаситен раствор на KCl.

Типична Ag/AgCl електрода е прикажана на слика 11.9 и се состои од сребрена жица чиј крај е прекриен со тенок филм од AgCl. Жицата е потопена во раствор на KCl, заситен со AgCl. Порозен филтер служи како електролитен мост. Сократената нотација на оваа електрода гласи



каде што е x концентрација на KCl.

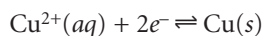
Во споредба со SCE, Ag/AgCl има предност што може да се користи и при повисоки температури. Од друга страна, Ag/AgCl е поподложна на реакции во растворите при кои се формираат нерастворливи комплекси на сребро коишто може да го блокираат електролитниот мост.

11Б.3 Метални индикаторски електроди

Потенцијалот на индикаторската електрода во потенциометриски електрохемиски ќелии е пропорционален со концентрацијата на аналитот. Во потенциометријата се користат две класи индикаторски електроди: метални електроди, коишто се предмет на оваа секција, и јоноселективни електроди, коишто ќе бидат разгледани во следната секција.

Потенцијалот на металните електроди се определува преку положбата на редокс реакцијата на граничната површина меѓу електродата и растворот. Во потенциометријата вообичаено се користат три вида метални електроди, за кои ќе стане збор во следната дискусија.

Електроди од прв вид Ако бакарна електрода се потопи во раствор што содржи Cu²⁺, потенцијалот на електродата, поради одвивање на реакцијата

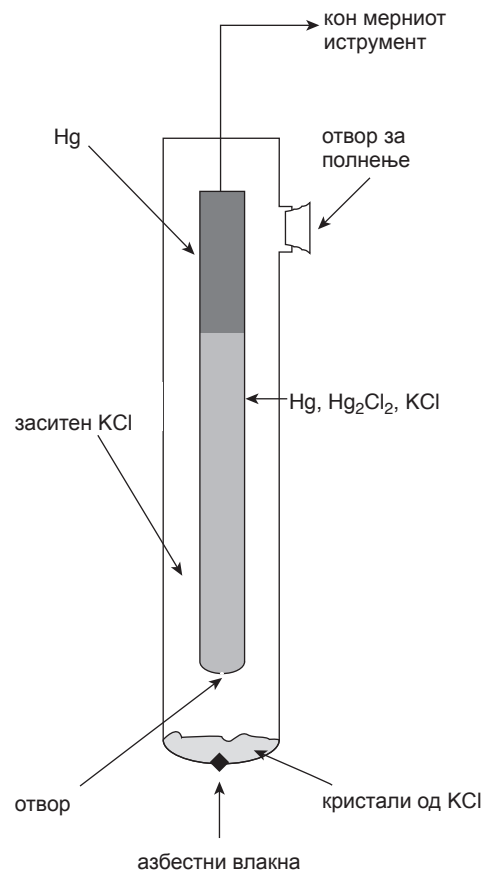
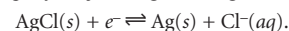


е условен со концентрацијата на бакарните јони.

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} = +0.3419 - \frac{0.05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

сребро/сребро хлоридна електрода

Референтна електрода базирана на редукција на AgCl до Ag:



Слика 11.8

Шематски приказ на заситена каломелова електрода, SCE.

електрода од прв вид

Метална електрода чиј потенцијал е функција од концентрацијата на Mⁿ⁺ во редокс полуреакција Mⁿ⁺/M.

Ако бакарната електрода е индикаторска електрода во потенциометриска електрохемиска ќелија во која е вклучена и заситена каломелова електрода



потенцијалот на ќелијата може да се искористи за определување на непозната концентрација на Cu^{2+} во индикаторската полуќелија

$$E_{\text{ќелија}} = E_{\text{инд.}} - E_{\text{реф.}} + E_{\text{lj}} = +0,3419 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} - +0,2444 + E_{\text{lj}}$$

Металните индикаторски електроди, во кои металот е во контакт со раствор што содржи негови јони, се нарекуваат електроди од прв вид. Општо земено, за метал M , во раствор на M^{n+} , потенцијалот на ќелијата е даден со изразот

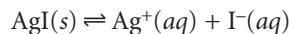
$$E_{\text{ќелија}} = K - \frac{0,05916}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]} = K + \frac{0,05916}{n} \log [M^{n+}]$$

каде што K е константа што го вклучува стандардниот потенцијал за редокс двојката M^{n+}/M , потенцијалот на референтната електрода и потенцијалот на течната врска. Од повеќе причини, меѓу кои се и бавната кинетика на електронските преноси, формирањето оксиди на површината и реакции коишто предизвикуваат интерференции, електродите од прв вид се ограничени на Ag , Bi , Cd , Cu , Hg , Pb , Sn , Tl , и Zn . Некои од овие електроди, како, на пр., цинковата електрода, не може да се користат во кисели раствори поради нивна лесна оксидација со H^+ .

Електроди од втор вид Електрода од прв вид, којашто содржи M^{n+}/M редокс двојка, ќе одговара на концентрацијата на други хемиски видови доколку се тие во рамнотежа со M^{n+} . На пример, потенцијалот на сребрената електрода во раствор на Ag^+ е даден со изразот

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - 0,05916 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} = +0,7996 - 0,05916 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \quad 11.4$$

Ако растворот е заситен со AgI , тогаш преку реакцијата на растворање



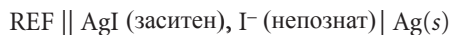
се определува концентрацијата на Ag^+ :

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp, AgI}}}{[\text{I}^-]} \quad 11.5$$

каде што $K_{\text{sp, AgI}}$ е производ на растворливост на AgI . Замената на равенката 11.5 во 11.4

$$E = +0,7996 - 0,05916 \log \frac{[\text{I}^-]}{K_{\text{sp, AgI}}}$$

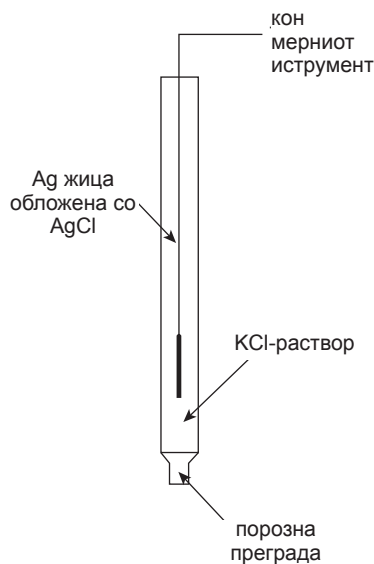
покажува дека потенцијалот на сребрената електрода е функција од концентрацијата на I^- . Кога таква електрода ќе се вклучи во потенциометриска електрохемиска ќелија



потенцијалот на ќелијата ќе изнесува

$$E_{\text{ќелија}} = K - 0,05916 \log [\text{I}^-]$$

каде K е константа во која се вклучени стандардниот потенцијал на редокс двојката Ag^+/Ag , производот на растворливост на AgI , потенцијалот на референтната електрода и потенцијалот на течната врска.



Слика 11.9

Шематски приказ на електродата Ag/AgCl .

Кога потенцијалот на електрода од прв вид зависи од друг јон кој е во рамнотежа со M^{n+} , таа се нарекува **електрода од втор вид**. Две вообичаени електроди од втор вид се каломеловата и сребро/сребро хлоридната референтна електрода. Електродите од втор вид може да се засноваат и на реакции на комплексирање. На пример, искористувајќи ја способноста на Hg^{2+} за формирање стабилен комплекс со EDTA, се поврзува Hg^{2+}/Hg електрода од прв вид со EDTA при што се изготвува електрода за EDTA.

Редокс електроди потенцијалот на електродите од прв и од втор вид е резултат на редокс реакции во кои доаѓа до промена на оксидационата состојба на металната електрода. Металните електроди може, исто така, да играат улога на извор или примач на електрони во други редокс реакции. Таквите електроди се наречени **редокс електроди**. Pt катодата во пример 11.1 е пример на редокс електрода, бидејќи нејзиниот потенцијал зависи од концентрацијата на Fe^{2+} и Fe^{3+} во индикаторската полуќелија. Треба да се истакне дека потенцијалот на редокс електродата, општо земено, зависи од концентрацијата од повеќе од еден јон, што ја ограничува нејзината примена во директната потенциометрија.

11Б.4 Мембрански електроди

Кога металните електроди би биле единствените индикаторски електроди, потенциометријата би имала ограничена примена. Откритието, направено во 1906, на т.н **мембрански потенцијал** што се создава на тенка стаклена мембрана, кога спротивните страни на мембраната се во контакт со раствори со различен pH, довело до развивање на потполно нова класа индикаторски електроди, наречени **јоноселективни електроди**. По откривањето на стаклената pH електрода, почнале да се развиваат јоноселективни електроди за голем број други јони. Биле конструирани и мембрански електроди чиј потенцијал зависел од концентрацијата на молекулските аналити. Во овие случаи, се поставуваат услови за проток на хемиска реакција во која продуктот е јон, што може да се следи со јоноселективната електрода. Развојот на нови мембрански електроди успешно продолжува и понатаму.

Мембрански потенцијали Функционирањето на јоноселективните електроди, каква што е, на пр., стаклената pH електрода, е засновано на мембрана којашто реагира селективно со еден јон. На слика 11.10 е прикажана шема на потенциометриска електрохемиска ќелија која содржи јоноселективна електрода. Скратената нотација на оваа ќелија е



каде што мембраната е претставена со вертикална цртичка (|) која ги одвојува двата раствори што го содржат аналитот. Се користат две референтни електроди; едната поставена во внатрешниот раствор и едната во растворот на примерокот. Потенцијалот на ќелијата е:

$$E_{\text{ќелија}} = E_{Reф(внатрешен)} - E_{Reф(примерок)} + E_{\text{мем}} + E_{Ij} \quad 11.6$$

каде што $E_{\text{мем}}$ е потенцијалот меѓу двете површини на мембраната. Бидејќи, потенцијалот на течната врска и потенцијалот на референтната електрода се константни, секоја промена на потенцијалот на ќелијата е поврзана со мембранскиот потенцијал.

Интеракцијата на аналитот со мембраната ќе доведе до создавање мембрански потенцијал доколу постои разлика во концентрацијата на аналитот на двете страни на мембраната. Едната страна на мембраната е во контакт со внатрешниот раствор во кој концентрацијата на аналитот е константна, додека другата страна на мембраната е во контакт со растворот на примерокот. Струјата се пренесува низ мембраната со движење на аналитот или на јоните кои се присутни во матрицата на мембраната. Мембранскиот потенцијал се пресметува преку равенка слична на Нернстовата:

електрода од втор вид

Метална електрода чиј потенцијал е функција од концентрацијата на X во MX_n/M редокс полуреакција.

редокс електрода

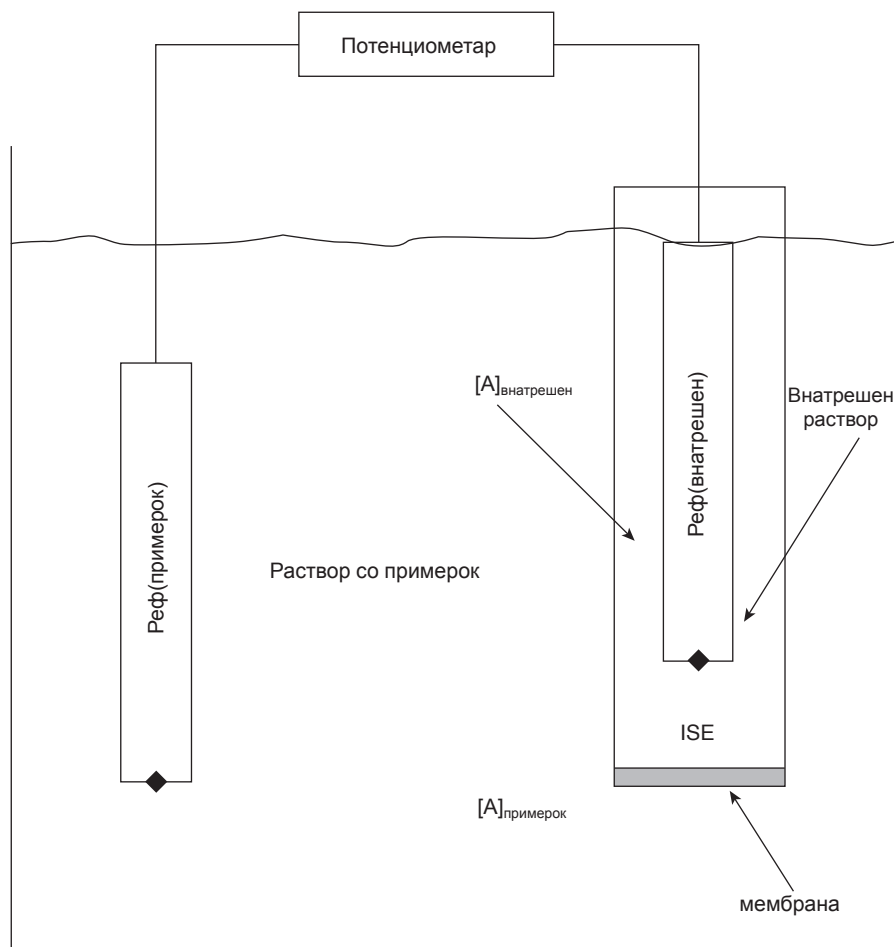
Инертна електрода која служи како извор или како примач на електрони во редокс полуреакции.

мембрански потенцијал

Потенцијал кој се создава во спроводлива мембрана чии спротивни страни се во контакт со раствори со различен состав.

јоноселективна електрода

Електроди кај кои мембранскиот потенцијал е функција од концентрацијата на определен јон во растворот.

**Слика 11.10**

Електрохемиска ќелија за потенциометрија со јоноселективна мембранска електрода.

$$E_{\text{мем}} = E_{\text{асим}} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[A]_{\text{внатрешен}}}{[A]_{\text{примерок}}} \quad 11.7$$

во која $[A]_{\text{примерок}}$ и $[A]_{\text{внатрешен}}$ се концентрациите на аналитот во примерокот и во внатрешниот раствор, соодветно, а z е полнежот на аналитот.

Во идеален случај, кога концентрацијата на аналитот на двете страни на мембраната е еднаква, $E_{\text{мем}}$ треба да е нула. Членот $E_{\text{асим}}$, кој е наречен **асиметричен потенцијал**, се должи на фактот дека мембранскиот потенцијал обично не е нула при овие услови. Со замена на равенката 11.7 во равенката 11.6, земајќи дека температурата е 25°C, по преуредувањето се добива:

$$E_{\text{ќелија}} = K + \frac{0,05916}{z} \log [A]_{\text{примерок}} \quad 11.8$$

каде K е константа во која се вклучени потенцијалот на референтните електроди, евентуалните потенцијали на течната врска, асиметричниот потенцијал и концентрацијата на аналитот во внатрешниот раствор. Равенката 11.8 е општа равенка и се применува за сите видови јоноселективни електроди.

Селективност на мембраните Мембранските потенцијали произлегуваат од хемиски интеракции меѓу аналитот и активните места на површината на мембраната. Бидејќи сигналот зависи од хемискиот процес, повеќето мембрани не се селективни само за еден аналит. Напротив, мембранскиот потенцијал е пропорционален на

асиметричен потенцијал

Потенцијал на мембраната кога спротивните страни на мембраната се во контакт со идентични раствори, при што сепак се регистрира потенцијал различен од нула.

концентрацијата на сите јони во растворот на примерокот, способни за интеракција со активните места на мембраната. Равенката 11.8 може да се генерализира со вклучување на уделот на интерферентот I^*

$$E_{\text{келија}} = K + \frac{0,05916}{z_A} \log([A] + K_{A,I}[I]^{z_A/z_I})$$

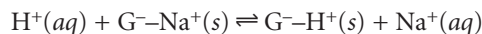
каде z_A и z_I се полнежите на аналитот и на интерферентната компонента, а $K_{A,I}$ е коефициент на селективност кој се однесува на релативниот одговор на интерферентната компонента. Коефициентот на селективност се дефинира како:

$$K_{A,I} = \frac{[A]_E}{[I]_E^{z_A/z_I}}$$

каде $[A]_E$ и $[I]_E$ се концентрациите на аналитот и на интерферентната компонента, при кои се добиваат идентични потенцијали во ќелијата. Кога коефициентот на селективност е 1,00, мембраната одговара подеднакво и на аналитот и на интерферентната супстанца. Мембраната покажува добра селективност за аналитот кога $K_{A,I}$ е значително помало од 1,00.

Вредностите за коефициентите на селективност, за повеќето комерцијално достапни јоноселективни електроди се познати. Доколку коефициентот на селективност не е познат, може да се определи експериментално. Наједноставна метода за определување на $K_{A,I}$ е да се подготви серија раствори со иста концентрација на интерферентната супстанца $[I]_{\text{додадено}}$, а различна концентрација на аналитот. Графичкиот приказ на зависноста на потенцијалот на ќелијата од логаритмот од концентрацијата на аналитот покажува два различни линерани региони (слика 11.11). Кога концентрацијата на аналитот е значително поголема од $K_{A,I}[I]_{\text{додадено}}$, потенцијалот е линеарна функција од $\log[A]$ како што се гледа од равенката 11.8. Ако $K_{A,I}[I]_{\text{додадено}}$ е значително поголем од концентрацијата на аналитот, потенцијалот останува константен. Концентрацијата на аналитот и на интерферентната супстанца во пресекот на овие две линеарни области се користат за пресметување на $K_{A,I}$.

Стаклени јоноселективни електроди Првата комерцијално достапна стаклена електрода била направена од Corning 015, стакло со приближен состав 22% Na_2O , 6% CaO и 72% SiO_2 . Кога ќе се потопи во воден раствор, надворешниот слој на мембраната со дебелина од приближно 10 nm, останува хидратизиран и по неколку часови. Како резултат на хидратизацијата на стаклената мембрана, се формираат негативно наелектризираны места, G^- , кои се дел од кристалната решетка на стаклената мембрана. Натриумовите јони, коишто можат да се движат низ хидратизираниот слој, служат како противјони. Водородните јони од растворот дифундираат во мембраната и, бидејќи се врзуваат посилено за стаклото од Na^+ , ги заменуваат натриумовите јони:

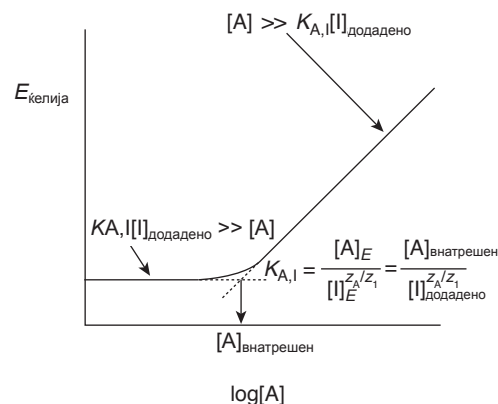


со што се зголемува мембранската селективност за H^+ . Полнежот низ мембраната го пренесуваат Na^+ јоните. Потенцијалот на стаклената електрода од Corning 015 е даден со равенката

$$E_{\text{келија}} = K + 0,05916 \log [\text{H}^+] \quad 11.9$$

во интервал на рН од 0,5-9. При рН поголем од 9-10, одговорот на стаклената мембрана може да стане поголем за други катјони како, на пр., Na^+ и K^+ .

* Забележете дека концептот на сензитивност е сличен со оној прикажан во Поглавје 3.

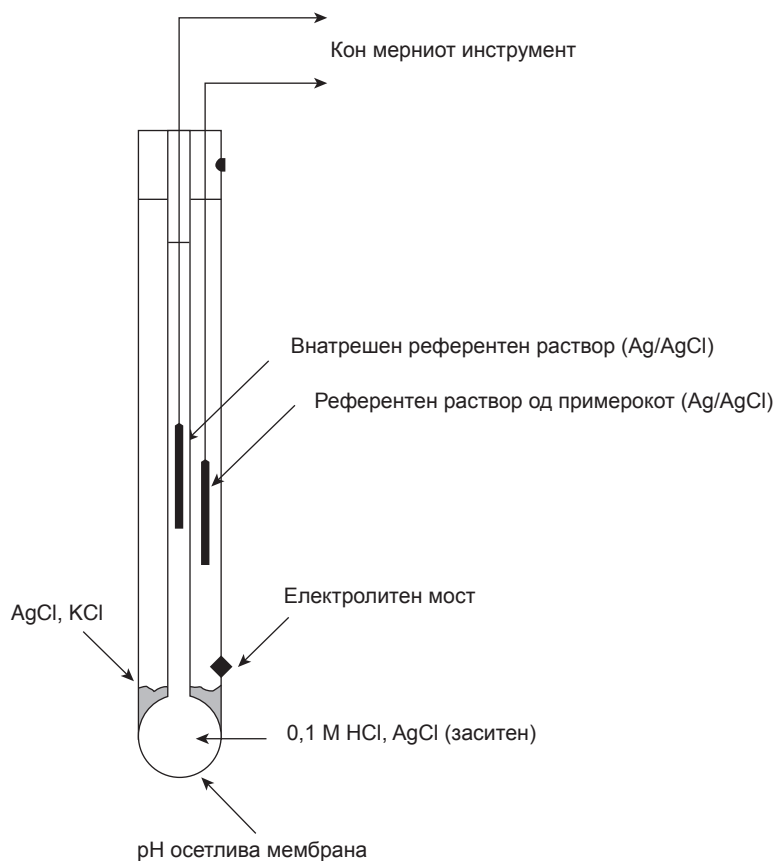


Слика 11.11

Дијаграм на зависноста на потенцијалот на ќелијата од логаритмот од концентрацијата на аналитот при константна концентрација на интерферентната компонента, од кој може да се определи коефициентот на селективности.

стаклена електрода

Јоноселективна електрода што користи стаклена мембрана во која потенцијалот се воспоставува како резултат на реакција на јонска размена на површината на мембраната.

**Слика 11.12**

Шематски приказ на комбинирана стаклена електрода за мерење на pH.

Пример

Пример 11.4

Коефициентот на селективност K_{H^+/Na^+} за Corning 015 е околу 10^{-11} . Колкава грешка во pH се очекува, за раствори со концентрација од 0.05 M NaOH?

РЕШЕНИЕ

Растворот на NaOH со концентрација 0.05 M има ефективна концентрација на H^+ , $[H^+]_{\text{еф}} = 2 \times 10^{-13}$ и pH 12.7. Меѓутоа, електродата одговара како на H^+ , така и на Na^+ , со ефективна концентрација на H^+ , $[H^+]_{\text{еф}}$, дадена како

$$[H^+]_{\text{app}} = [H^+]_{\text{act}} + K_{H^+/Na^+} [Na^+] = 2 \times 10^{-13} + (10^{-11})(0.05) \\ = 7 \times 10^{-13}$$

Привидната концентрација на H^+ одговара на pH 12.2 со грешка од 0,5 pH единици.

Со замена на Na_2O и CaO со Li_2O и BaO се проширува мерниот интервал на pH на стаклената мембранска електрода до pH вредности поголеми од 12.

Стаклените мембрански pH електроди се често достапни во комбинација со индикаторска и референтна електрода. Употребата на комбинирана електрода во голема мера го поедноставува мерењето на pH. Пример на типична комбинирана електрода е прикажан на слика 11.12.

Табела 11.1 Примери на стаклени мембрански јоноселективни електроди

Аналит	Состав на мембраната	Коефициенти на селективност ^a
Na ⁺	11% Na ₂ O, 18% Al ₂ O ₃ , 71% SiO ₂	$K_{Na^+/H^+} = 1000$ $K_{Na^+/K^+} = K_{Na^+/Li^+} = 10^{-3}$
Li ⁺	15% Li ₂ O, 25% Al ₂ O ₃ , 60% SiO ₂	$K_{Li^+/Na^+} = 0.3$ $K_{Li^+/K^+} = 10^{-3}$
K ⁺	27% Na ₂ O, 5% Al ₂ O ₃ , 68% SiO ₂	$K_{K^+/Na^+} = 0.05$

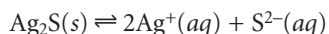
^aКонстантите на селективност се приближни, а оние што се определени експериментално може значително да отстапуваат од вредностите наведени во табелата.

Одговорот на стаклената мембрана од Corning 015 на едновалентни катјони различни од H⁺, при високи вредности за pH, довел до развој на стаклени мембрани со поголема селективност кон други катјони. На пример, стаклена мембрана со состав: 11% Na₂O, 18% Al₂O₃ и 71% SiO₂ се користи за Na⁺-јоноселективна електрода. Други стаклени електроди биле развиени за анализа на Li⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, Ag⁺, и Tl⁺. Неколку репрезентативни примери на стаклени мембрански електроди се дадени во табела 11.1.

Бидејќи вообичаена дебелина на стаклената мембрана на јоноселективните електроди е околу 50 μm, со нив мора внимателно да се ракува за да се спречи напрснување или кршење. Пред да се користи, стаклената електрода мора неколку часа да се активира, потопена во раствор на аналитот. Не смее да се дозволи стаклената електрода да се исуши, бидејќи со тоа се разрушува хидратизираниот мембрански слој. Доколку сепак се случи да се исуши, стаклената електрода мора повторно да се активира пред да се користи. Составот на стаклената мембрана се менува со тек на време, што влијае на карактеристиките на електродата. Просечниот век на траење на стаклената електрода е неколку години.

Кристални јоноселективни електроди, во цврста состојба Јоноселективните електроди во цврста состојба се состојат од мембрани изработни од поликристални или монокристални неоргански соли. Поликристалните јоноселективни електроди се направени со формирање на тенок диск од Ag₂S, или од смеса на Ag₂S со друга сол на сребро, или од друг метален сулфид. Со дискот, дебел 1-2 mm, се затвора крајот од неспроводлив пластичен цилиндар, во кој се става раствор што содржи аналит и референтна електрода. Електричниот полнеж низ мембраната се пренесува со Ag⁺ јоните.

Мембранскиот потенцијал на Ag₂S диск се создава како резултат на разликата во рамнотежната положбата, за реакцијата на растворање



на двете страни од мембраната. Кога се користи за следење на концентрацијата на Ag⁺ јони, потенцијалот на ќелијата е

$$E_{\text{ќелија}} = K + 0,05916 \log [Ag^+]$$

Мембраната одговара и на промената на концентрацијата на S²⁻, со потенцијал на ќелијата

$$E_{\text{ќелија}} = K - \frac{0,05916}{2} \log [S^{2-}]$$

јоноселективни електроди, во цврста состојба

Јоноселективни електроди базирани на тешко растворливи, неоргански, кристални материјали.

Ако за изработка на мембрана се користи смеса од нерастворлива сребрена сол и Ag_2S , мембранскиот потенцијал ќе зависи и од концентрацијата на анијонот на додадената сол на сребро. Така, диск подготвен од смеса од Ag_2S и AgCl може да послужи како Cl^- -јоноселективна електрода, со потенцијал:

$$E_{\text{келѝја}} = K - 0,05916 \log [\text{Cl}^-]$$

Мембраните подготвени од смеса од Ag_2S со CdS , CuS или PbS се користат за изработка на јоноселективни електроди кои одговараат на Cd^{2+} , Cu^{2+} или Pb^{2+} . Во тој случај, потенцијалот на келијата е:

$$E_{\text{келѝја}} = K + \frac{0,05916}{2} \log [\text{M}^{2+}]$$

каде што $[\text{M}^{2+}]$ е концентрацијата на соодветниот метален јон.

Неколку примери на поликристални јоноселективни електроди, на основа Ag_2S , се прикажани во табела 11.2. Селективноста на овие јоноселективни електроди зависи од растворливоста. Оттаму, Cl^- -јоноселективна електрода, изработена од $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgCl}$ мембрана, е поселективна за Br^- ($K_{\text{Cl}^-/\text{Br}^-}=10^2$) и I^- ($K_{\text{Cl}^-/\text{I}^-}=10^6$) бидејќи AgBr и AgI се помалку растворливи од AgCl . Ако концентрацијата на Br^- е доволно висока, AgCl на граничниот слој мембрана-раствор се заменува со AgBr и како резултат на тоа, одговорот на електродата за Cl^- значително се намалува. Повеќето јоноселективни електроди дадени во табела 11.2 може да се користат за широк опсег на рН. Рамотежата помеѓу S^{2-} и HS^- ја ограничува анализата на S^{2-} на рН интервал од 13 до 14. Растворите на CN^- , од друга страна пак, мора да бидат алкални, за да се избегне ослободувањето на HCN .

Мембранските F^- јоноселективни електроди се направени од монокристал на LaF_3 во кој обично е додадено мало количество EuF_2 за да се зголеми спроводливоста на мембраната. Бидејќи EuF_2 обезбедува само два F^- јони, во споредба со трите јони на LaF_3 , секој EuF_2 создава празнина во кристалната решетка. Флуоридните јони се движат низ мембраната со преместување во соседните празнини. Мембраната од LaF_3 е залепена на крајот на неспроводлива пластична цевка, во која се сместени стандарден раствор од F^- , 0,1 М раствор од NaF и референтна електрода Ag/AgCl . Мембранскиот потенцијал на F^- јоноселективната електрода произлегува од различната растворливост на LaF_3 на двете страни од мембраната, при што потенцијалот изнесува:

$$E_{\text{келѝја}} = K - 0,05916 \log [\text{F}^-]$$

Една од предностите на F^- јоноселективни електроди е отсуството на интерференции. Единствениот важен исклучок е OH^- ($K_{\text{F}^-/\text{OH}^-}=0,1$), што го ограничува максималниот рН при кој се изведува анализата.

Пример 11.5

Која е максималната рН вредност која може да се толерира при анализа на 1×10^{-5} М раствор на F^- , ако грешката треба да е помала од 1%?

РЕШЕНИЕ

За да се постигне грешка помала од 1%, разликата помеѓу вистинската, $[\text{F}^-]_{\text{act}}$, и измерената вредност $[\text{F}^-]_{\text{app}}$, за концентрацијата на F^- мора да биде помала од 1%. Така,

$$[\text{F}^-]_{\text{app}} - [\text{F}^-]_{\text{act}} \ll 0,01 [\text{F}^-]_{\text{act}}$$

$$([\text{F}^-]_{\text{act}} + K_{\text{F}^-/\text{OH}^-} [\text{OH}^-]) - [\text{F}^-]_{\text{act}} \ll 0,01 [\text{F}^-]_{\text{act}}$$

$$K_{\text{F}^-/\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \ll 0,01 [\text{F}^-]_{\text{act}}$$

Со решавање по $[\text{OH}^-]$ и по соодветни замени се добива:

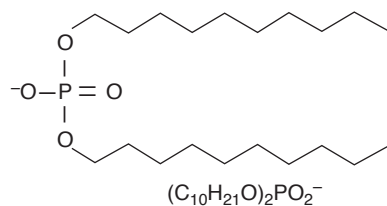
$$[\text{OH}^-] \leq \frac{0,01[\text{F}^-]_{\text{act}}}{K_{\text{F}^-/\text{OH}^-}} = \frac{(0,01)(1 \times 10^{-5})}{0,1} = 1 \times 10^{-6}$$

што одговара на рН помало од 8.

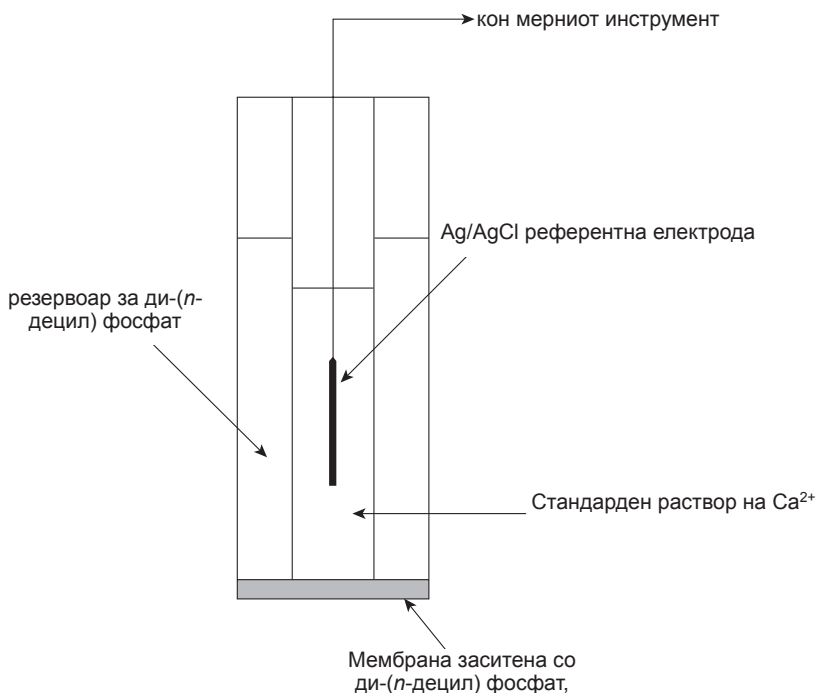
Табела 11.2 Репрезентативни примери на поликристални јоноселективни електроди

Аналит	Состав на мембраната	Коефициент на селективност ^a
Ag^+	Ag_2S	$K_{\text{Ag}^+/\text{Cu}^{2+}} = 10^{-6}$ $K_{\text{Ag}^+/\text{Pb}^{2+}} = 10^{-10}$ Hg^{2+} пречи
Cd^{2+}	$\text{CdS}/\text{Ag}_2\text{S}$	$K_{\text{Cd}^{2+}/\text{Fe}^{2+}} = 200$ $K_{\text{Cd}^{2+}/\text{Pb}^{2+}} = 6$ Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} не смее да е присутен
Cu^{2+}	$\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$	$K_{\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 10$ $K_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 1$ Ag^+ , Hg^{2+} не смее да е присутен
Pb^{2+}	$\text{PbS}/\text{Ag}_2\text{S}$	$K_{\text{Pb}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} = 1$ $K_{\text{Pb}^{2+}/\text{Cd}^{2+}} = 1$ Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} не смее да е присутен
Br^-	$\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$	$K_{\text{Br}^-/\text{I}^-} = 5000$ $K_{\text{Br}^-/\text{CN}^-} = 100$ $K_{\text{Br}^-/\text{Cl}^-} = 5 \times 10^{-3}$ $K_{\text{Br}^-/\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-5}$ S^{2-} не смее да е присутен
Cl^-	$\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$	$K_{\text{Cl}^-/\text{I}^-} = 1 \times 10^6$ $K_{\text{Cl}^-/\text{CN}^-} = 1 \times 10^4$ $K_{\text{Cl}^-/\text{Br}^-} = 100$ $K_{\text{Cl}^-/\text{OH}^-} = 0.01$ S^{2-} не смее да е присутен
CN^-	$\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$	$K_{\text{CN}^-/\text{I}^-} = 100$ $K_{\text{CN}^-/\text{Br}^-} = 1 \times 10^{-4}$ $K_{\text{CN}^-/\text{Cl}^-} = 1 \times 10^{-6}$ $K_{\text{CN}^-/\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-8}$ S^{2-} не смее да е присутен
I^-	$\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$	$K_{\text{I}^-/\text{S}^{2-}} = 30$ $K_{\text{I}^-/\text{CN}^-} = 0.01$ $K_{\text{I}^-/\text{Br}^-} = 1 \times 10^{-4}$ $K_{\text{I}^-/\text{Cl}^-} = 1 \times 10^{-6}$ $K_{\text{I}^-/\text{OH}^-} = 1 \times 10^{-7}$
SCN^-	$\text{AgSCN}/\text{Ag}_2\text{S}$	$K_{\text{SCN}^-/\text{I}^-} = 1000$ $K_{\text{SCN}^-/\text{Br}^-} = 100$ $K_{\text{SCN}^-/\text{CN}^-} = 100$ $K_{\text{SCN}^-/\text{Cl}^-} = 0.1$ $K_{\text{SCN}^-/\text{OH}^-} = 0.01$ S^{2-} не смее да е присутен
S^{2-}	Ag_2S	Hg^{2+} пречи

^aКонстантите на селективност се приближни, оние кои се експериментално определени може значително да варираат од наведените вредности.³

**Слика 11.13**

Структура и формула на ди-(*n*-децил) фосфат

**Слика 11.14**

Шематски приказ на јоноселективна електрода за Ca^{2+} на течна основа.

При вредност на рН помала од 4, доминантна форма на флуоридите во растворот е HF , која, за разлика од F^- , не учествува во мембранскиот потенцијал. Од оваа причина, анализата на вкупни флуориди мора да се врши при рН поголемо од 4.

За разлика од јоноселективните електроди кај кои се користи стаклена мембрана, кристалните цврстофазни јоноселективни електроди не треба да се активираат пред употреба и може да се чуваат суви. Површината на електродата може да се контаминира, како што беше опишано за Cl^- јоноселективната електрода во контакт со раствори со високи концентрации од Br^- . Кога ќе дојде до контаминација, електродата може да се врати во почетната состојба со стругање или полирање на кристалната мембрана.

Јоноселективни електроди на течна основа Друг пристап при конструирање јоноселективни електроди е користењето хидрофобни мембрани кои содржат селективен, течен, органски комплексообразувач. За таа цел, досега се користени три основни типови на органски течности: катјонски разменувачи, анијонски разменувачи и неутрални **јонофори**. Кога концентрацијата на аналитот е различна од двете страни на мембраната, се јавува мембрански потенцијал. Струјата низ мембраната ја пренесува аналитот.

Еден пример за **јоноселективна електрода на течна основа** е електродата за Ca^{2+} , која користи порозна пластична мембрана заситена со ди-(*n*-децил) фосфат (слика 11.13). Како што е прикажано на слика 11.14, мембраната е сместена на крајот од неспроводлива цилиндрична цевка која е во контакт со два резервоари. Надворешниот резервоар содржи ди-(*n*-децил) фосфат и ди-*n*-октилфенилфосфонат кој е впиен во порозната мембрана. Внатрешниот резервоар содржи стандарден воден раствор од Ca^{2+} и Ag/AgCl референтна електрода. Достапни се јоноселективни електроди за калциум со ди-(*n*-децил) фосфат имобилизиран во поливинил

јонофор

Неутрален лиганд чија надворешност е хидрофобна, а внатрешноста хидрофилна.

јоноселективни електроди на течна основа

Јоноселективна електрода кај која хелатниот реагенс е вграден во хидрофобна мембрана.

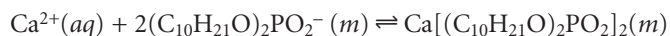
Табела 11.3 Репрезентативни примери на јоноселективни електроди на течна основа

Аналит	Состав на мембраната	Коефициент на селективност ^a
Ca ²⁺	ди-(<i>n</i> -децил) фосфат во PVC	$K_{Ca^{2+}/Zn^{2+}} = 1-5$ $K_{Ca^{2+}/Al^{3+}} = 0.90$ $K_{Ca^{2+}/Mn^{2+}} = 0.38$ $K_{Ca^{2+}/Cu^{2+}} = 0.070$ $K_{Ca^{2+}/Mg^{2+}} = 0.032$
K ⁺	Валоиномицин во PVC	$K_{K^+/Rb^+} = 1.9$ $K_{K^+/Cs^+} = 0.38$ $K_{K^+/Li^+} = 1 \times 10^{-4}$ $K_{K^+/Na^+} = 1 \times 10^{-5}$
Li ⁺	ETH 149 во PVC	$K_{Li^+/H^+} = 1$ $K_{Li^+/Na^+} = 0.05$ $K_{Li^+/K^+} = 7 \times 10^{-3}$
NH ₄ ⁺	нонацин и монацин во PVC	$K_{NH_4^+/K^+} = 0.12$ $K_{NH_4^+/H^+} = 0.016$ $K_{NH_4^+/Li^+} = 4.2 \times 10^{-3}$ $K_{NH_4^+/Na^+} = 2 \times 10^{-3}$
ClO ₄ ⁻	Fe(o-phen) ₃ ³⁺ во <i>p</i> -нитроцимен порозна мембрана	$K_{ClO_4^-/OH^-} = 1$ $K_{ClO_4^-/I^-} = 0.012$ $K_{ClO_4^-/NO_3^-} = 1.5 \times 10^{-3}$ $K_{ClO_4^-/Br^-} = 5.6 \times 10^{-4}$ $K_{ClO_4^-/Cl^-} = 2.2 \times 10^{-4}$
NO ₃ ⁻	терадецил и амониум нитрат во PVC	$K_{NO_3^-/Cl^-} = 6 \times 10^{-3}$ $K_{NO_3^-/F^-} = 9 \times 10^{-4}$

^aКонстантите на селективност се приближни, а оние што се одредени експериментално може значително да отстапуваат од наведените вредности.³

хлоридна мембрана, така што се елиминира потребата за резервоар што содржи ди-(*n*-децил) фосфат.

Мембранскиот потенцијал се развива како резултат на разликата во положбата на рамонотежата на следната реакција на комплексобразување:



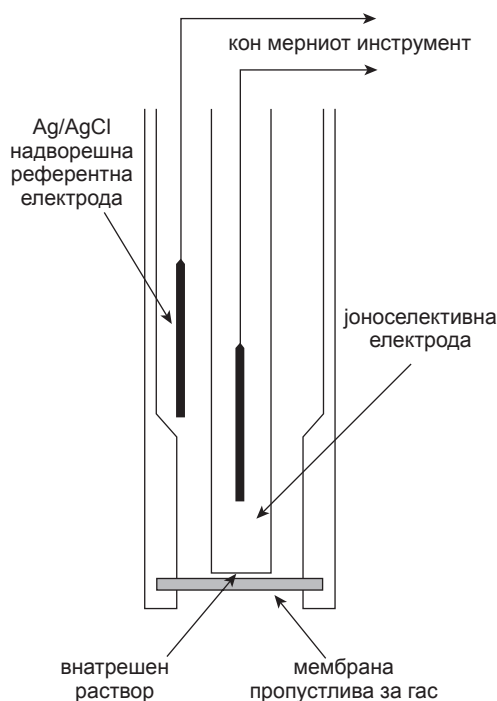
на двете страни од мембраната, каде (m) означува дека хемиските видови се присутни во самата мембрана. Потенцијалот на ќелијата на јоноселективната електрода за Ca²⁺ е:

$$E_{\text{ќелија}} = K + \frac{0,05916}{2} \log [Ca^{2+}]$$

Селективноста на електродата за Ca²⁺ е мошне добра, при што само Zn²⁺ покажува поголема селективност.

Својствата на неколку репрезентативни јоноселективни електроди на течна основа, се прикажани во табела 11.3

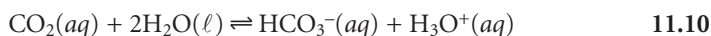
Електродите што имаат течен резервоар може да се чуваат во разредени раствори на аналитот, без дополнително активирање пред употреба. Работниот век на електрода со PVC мембрана, меѓутоа, е пропорционален со времето на изложеноста на електродата на водни раствори. Затоа е најдобро овие електроди да се чуваат со покривање на мембраната со затворајќи кој содржи мала влажна газа,

**Слика 11.15**

Шематски приказ на мембранска електрода осетлива на гас.

за да се одржи влажноста. Електродата мора да се активира пред употреба, со потопување во раствор од аналит во времетраење од 30-60 min.

Електрода осетлива на гасови Развиени се голем број мембрански електроди чиј одговор зависи од концентрацијата на растворените гасови. Основната конструкција на овие електроди е прикажана на слика 11.5, и тие се состојат од тенка мембрана која го раздвојува примерокот од внатрешниот раствор, во кој е потопена јоноселективната електрода. Мембраната е пропустлива за гасни аналити, но не и за неиспарливите компоненти од истата матрица. Кога гасниот аналит ќе помине низ мембраната, тој реагира со внатрешниот раствор произведувајќи хемиски видови чија концентрација може да се следи со соодветни јоноселективни електроди. На пример, кај CO_2 електроди, CO_2 реагира со внатрешниот раствор создавајќи притоа H_3O^+ .



Промената на концентрацијата на H_3O^+ се набљудува со pH јоноселективна електрода, чиј потенцијал на ќелијата е даден со равенката 11.9. Врската помеѓу концентрацијата на H_3O^+ и CO_2 се добива со преуредување на изразот за константата на рамнотежа на реакцијата 11.10:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad 11.11$$

каде K е константа на рамнотежа. Ако количеството HCO_3^- во внатрешниот раствор е доволно големо, неговата концентрација не се менува поради присуството на CO_2 , и останува константна. Со замена на равенката 11.11 во равенката 11.9 се добива

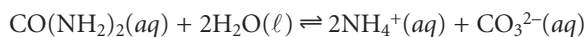
$$E_{\text{ќелија}} = K' + 0,05916 \log [\text{CO}_2]$$

каде K' претставува константа која ги вклучува константата на pH јоноселективната електрода, константата на рамнотежа на реакцијата 11.10, и концентрацијата на HCO_3^- .

Електродите осетливи на гасови биле развиени за различни гасови, и нивните карактеристики се дадени во табела 11.4. Составот на внатрешниот раствор се менува со употребата, така што и растворот и мембраната треба периодично да се заменуваат. Електродите осетливи на гасови се чуваат во раствори слични со внатрешниот раствор, за да се намали нивната изложеност на атмосферски гасови.

Потенциометриски биосензори Потенциометриски електроди за анализа на молекули од биохемиско значење може да се конструираат на сличен начин како и електродите осетливи на гас. Најчеста класа на потенциометриски биосензори се таканаречените **ензимски електроди**, кај кои ензимите се прикачени или имобилизирани на површината на јоноселективна електрода. Реакцијата на аналитот со ензимот дава производ чија концентрација се следи со јоноселективна електрода. Потенциометриски биосензори биле конструирани и за различни биолошки активни видови меѓу кои и за антитела, бактерии, ткива и за хормонски рецептори.

Пример на ензимска електрода е електродата за уреа, која се базира на каталитичка хидролиза на уреа со уреаза,



Кај една верзија на електродата за уреа, прикажана на слика 11.16, NH_3 електродата е модифицирана со додавање на мембрана за дијализа, која

ензимски електроди

Електроди со кои концентрацијата на супстратот се следи преку продуктот на реакција на супстратот со имобилизиран, на електродата, ензим. Добие-ниот јон се следи со јоноселективната електрода.

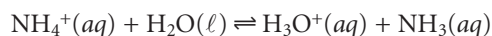
Табела 11.4 Карактеристики на мембранските електроди осетливи на гасови

Аналит	Реакција која се одвива во внатрешниот раствор	Внатрешен раствор	Јоноселективна електрода
CO ₂	CO ₂ + 2H ₂ O ⇌ HCO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺	0.01 M NaHCO ₃ , 0.01 M NaCl	Стаклена pH електрода
HCN	HCN + H ₂ O ⇌ CN ⁻ + H ₃ O ⁺	0.01 M KAg(CN) ₂	Ag ₂ S мембранска електрода
HF	HF + H ₂ O ⇌ F ⁻ + H ₃ O ⁺	1 M H ₃ O ⁺	F ⁻ електрода
H ₂ S	H ₂ S + H ₂ O ⇌ HS ⁻ + H ₃ O ⁺	pH 5 цитратен пуфер	Ag ₂ S мембранска електрода
NH ₃	NH ₃ + H ₂ O ⇌ NH ₄ ⁺ + OH ⁻	0.01 M NH ₄ Cl, 0.1 M KNO ₃	Стаклена pH електрода
NO ₂	2NO ₂ + 3H ₂ O ⇌ NO ₃ ⁻ + NO ₂ ⁻ + 2H ₃ O ⁺	0.02 M NaNO ₂ , 0.1 M KNO ₃	Стаклена pH електрода
SO ₂	SO ₂ + 2H ₂ O ⇌ HSO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺	0.001 M NaHSO ₃ , pH 5	Стаклена pH електрода

Податоците се превземени од Cammann, K. Working with Ion-Selective Electrodes. Springer-Verlag: Berlin, 1977.

физички заробува пуфериран раствор на уреаса со pH 7.0, меѓу мембраната за дијализа и мембраната пропустлива за гас⁴.

По потопување на електродата во примерокот, уреата дифундира низ мембраната за дијализа, каде реагира со ензимот уреаса. NH₄⁺ што се формира е во рамнотежа со NH₃:



кој, всушност, дифундира низ мембраната пропустлива за гас, и се детектира со pH електродата. Одговорот на електродата на концентрацијата на уреа е даден со:

$$E_{\text{ќелија}} = K - 0,05916 \log [\text{уреа}] \quad 11.12$$

Поинаква верзија на електродата за уреа (слика 11.17) содржи имобилизиран ензим на мембрана од полимер што е сместена на врвот од стаклена pH електрода.⁵ Во тој случај, одговорот на електродата е

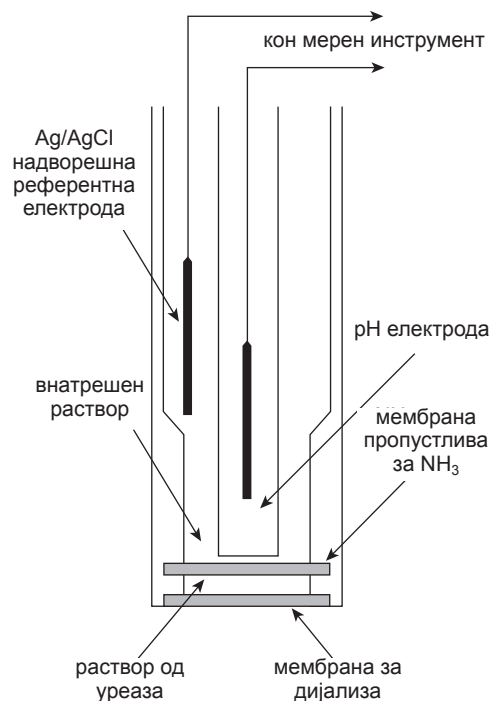
$$\text{pH} = K [\text{уреа}] \quad 11.13$$

Мал број потенциометриски биосензори се комерцијално достапни. Но, како што е прикажано на слика 11.16 и 11.17, достапни се јоноселективни електроди и електроди осетливи на гас, кои многу лесно може да се претворат во биосензори. Неколку репрезентативни примери се дадени во табела 11.5, а дополнителни примери може да се најдат во неколку прегледни трудови, наброени во литература на крајот од ова поглавје.

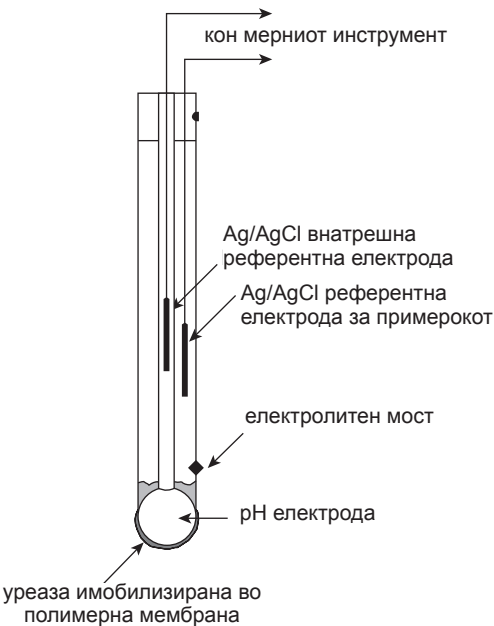
11Б.5 Квантитативна примена

Потенциометриски мерења на концентрацијата на аналитите се едни од најчестите квантитативни аналитички техники. Веројатно најчесто користена рутинска метода за квантитативно мерење е потенциометриско определување на pH на раствори, техника за која подетално ќе стане збор во понатамошниот текст. Други области во кои е важна примената на потенциометријата се: клиничката хемија, хемијата на животната средина и потенциометриските титрации. Но, пред да се разгледаат овие примени, прво треба подетално да се утврди врската меѓу потенцијалот на ќелијата и концентрацијата на аналитот, како и методите за стандардизација на потенциометриските мерења.

Активитет наспроти концентрација При опишување на металните и мембрански индикаторски електроди, Нернстовата равенка ја дава врската помеѓу измерениот потенцијал на ќелијата и концентрацијата на аналитот. При користењето на

**Слика 11.16**

Шематски приказ на ензимски потенциометриски биосензор за уреа, во кој уреазата се наоѓа меѓу две мембрани.



Слика 11.17
Шематски приказ на поинаков ензимски потенциометриски биосензор за уреа, во кој уреазата е имобилизирана на матрица од полимер.

Нернстовата равенка, често се занемарува еден важен детал – дека потенцијалот на електрохемиската ќелија е функција од активитетот, а не од концентрацијата. Така, Нернстовата равенка за метални електроди од прв вид треба поточно да се напише во следната форма

$$E_{\text{ќелија}} = K - \frac{0,05916}{n} \log \frac{1}{a_{M^{n+}}} \tag{11.14}$$

каде $a_{M^{n+}}$ е активитетот на металниот јон. Како што е опишано во поглавејето 6, активитетот на еден јон е еднаков на производот на неговата концентрација, $[M^{n+}]$, и коефициентот на активитет, $\gamma_{M^{n+}}$, кој зависи од матрицата:

$$a_{M^{n+}} = [M^{n+}] \gamma_{M^{n+}} \tag{11.15}$$

Со замена на равенката 11.15 во равенката 11.14 и со преуредување се добива:

$$E_{\text{ќелија}} = K - \frac{0,05916}{n} \log \frac{1}{\gamma_{M^{n+}}} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]} \tag{11.16}$$

Равенката 11.16 може да се реши по концентрацијата на металниот јон единствено ако е познат неговиот коефициент на активитетот. Тоа претставува сериозна компликација, бидејќи коефициентот на активитет се одредува мошне тешко. Меѓутоа, доколку стандардите и примероците имаат идентична матрица, тогаш $\gamma_{M^{n+}}$ останува константна вредност и равенката се поедноставува:

$$E_{\text{ќелија}} = K' - \frac{0,05916}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$

каде K' претставува коефициент на активитет.

Квантитативна анализа со примена на надворешни стандарди За да се определи концентрацијата на аналитот во примерокот, неопходно е да се стандардизира електродата. Ако одговорот на електродата се покорува на Нернстовата равенка, тогаш треба да се определи само константата K ,

Табела 11.5 Примери на потенциометриски биосензори

Аналит	Биолошки активна фаза ^а	Определувана супстанца
5'-аденозинмонофосфат (5'-AMP)	AMP-деаминаза (Е)	NH ₃
L-аргинин	аргиназа+уреаза (Е)	NH ₃
аспарагин	аспарагиназа (Е)	NH ₄ ⁺
L-цистеин	<i>Proteus morganii</i> (Б)	H ₂ S
L-глутамат	жолта тиква (Т)	CO ₂
L-глутамин	<i>Sarcina flava</i> (Б)	NH ₃
оксалат	оксалат декарбоксилаза (Е)	CO ₂
пеницилин	пеницилиназа (Е)	H ₃ O ⁺
L-фенилаланин	L-аминокиселинска оксидаза и пероксидаза (Е)	I ⁻
шеќери	бактерии од човечки забен плак (Б)	H ₃ O ⁺
уреа	уреаза (Е)	NH ₃ или H ₃ O ⁺

Потекло: Позајмено од Cammann, K. *Working with Ion-Selective Electrodes*. Springer-Verlag: Berlin, 1977; и Lunte, C.E.; Heineman, W.R. "Electrochemical Techniques in Bioanalysis". In Steckham, E., ed *Topics in Current Chemistry*, Vol. 143, Springer-Verlag: Berlin, 1988, p. 8 ^{3,6}
^аКратенки: Е=ензим, Б=бактериски честички, Т=ткиво.

при што е можна стандардизација со само еден надворешен стандард. Но, бидејќи често се забележуваат мали отстапувања од идеалниот „нернстовиот“ наклон на $\pm RT/nF$ или $\pm RT/zF$, стандардизацијата вообичаено се извршува со два или повеќе надворешни стандарди.

Најчесто, при квантитативните анализи се определува концентрацијата, а не активитетот на аналитот. Меѓутоа, како што беше напоменато порано, одговорот на електродата е функција од активитетот на аналитот. Во отсуство на интерферентни супстанции, калибрационата крива на потенцијалот во однос на активитетот е права линија. Меѓутоа, графикот на потенцијалот во однос на концентрацијата, при повисоки концентрации на аналитот може да биде и закривен, поради промена на коефициентот на активитет. Закривената калибрациона крива сепак може да се користи за определување на концентрацијата на аналитот, ако матрицата на стандардот е слична со матрицата на примерокот. Кога точниот состав на матрицата на примерокот е непознат, што е чест случај, прилагодувањето на матрицата станува невозможна.

Друг пристап кон усогласување на матриците, што не се темели на познавањето на точниот состав на матрицата на примерокот, е да се додаде висока концентрација на инертен електролит на сите примероци и на стандардите. Ако концентрацијата на додадениот електролит е доволно висока, разликата помеѓу матрицата на примерокот и на стандардите станува незначителна и коефициентот на активитет останува константен. Растворот од инертен електролит додаден во примерокот и стандардите се нарекува **пуфер за подесување на вкупната јонска сила (TISAB)**.

пуфер за подесување на вкупната јонска сила

Раствор што содржи релативно висока концентрација на инертен електролит така што неговиот состав ја фиксира јонската концентрација на сите раствори во кои се додава.

Пример 11.6

Концентрацијата на Ca^{2+} во примерок од вода е определена со методата со надворешен стандард. Јонската сила на примероците и на стандардите е одржувана на речиси константно ниво со внесување KNO_3 до концентрација од 0.5 M. Измерените потенцијали на ќелијата, за надворешните стандарди, се прикажани во нареднава табела.

$[\text{Ca}^{2+}]$ (M)	$E_{\text{ќелија}}$ (V)
$1,00 \times 10^{-5}$	-0,125
$5,00 \times 10^{-5}$	-0,103
$1,00 \times 10^{-4}$	-0,093
$5,00 \times 10^{-4}$	-0,072
$1,00 \times 10^{-3}$	-0,065
$5,00 \times 10^{-3}$	-0,043
$1,00 \times 10^{-2}$	-0,033

Колкава е концентрацијата на Ca^{2+} во примерок од вода, ако потенцијалот на ќелијата изнесува -0.084 V?

РЕШЕНИЕ

Со линерна регресија се добива следнава равенка за калибрационата крива:

$$E_{\text{ќелија}} = 0,027 + 0,0303 \log [\text{Ca}^{2+}]$$

Со замена на потенцијалот на ќелијата за примерокот, се добива концентрацијата на Ca^{2+} од 2.17×10^{-4} M. Може да се забележи дека наклонот на калибрационата крива е донекаде различен од идеалната вредност $0,05916/2=0,02958$.

Квантитативна анализа со метода на стандарден додаток Бидејќи е тешко да се постигне истоветност на матриците на примероците и на стандардите, во голем број квантитативни потенциометриски методи се применува методата на стандардни додатоци. Примерок со волумен V_x , каде концентрацијата на аналитот е C_x се пренесува во ќелија за примероци, и се мери потенцијалот $(E_{\text{ќелија}})_x$. Стандардниот додаток се додава како мал волумен, V_s , од стандард со позната концентрација на аналитот, C_s , кон примерокот, и со мерење на потенцијалот, $(E_{\text{ќелија}})_s$. Бидејќи V_s е значително помал од V_x , промената на матрицата на примерокот може да се занемари и може да се смета дека коефициентот на активитет на аналитот останува константен. Во примерот 11.7 е покажано како стандарден додаток во една точка може да се искористи за определување концентрацијата на аналитот.

Пример

Пример 11.7

Концентрацијата на Ca^{2+} во примерок морска вода е определен со јоноселективна електрода за Ca^{2+} и со стандарден додаток во една точка. Волумен (10 mL) од примерокот е пренесен во тиквичка од 100 mL и разреден до ознаката. Аликвот од 50,00 mL е префрлен во чаша со јоноселективна електрода за Ca^{2+} и со референтна електрода. Измерениот потенцијал изнесува -0,05290 V. Потоа е додаден аликвот од 1,00 mL стандарден раствор од Ca^{2+} со концентрација $5,00 \times 10^{-2}$ M и е измерен потенцијал од -0,04417 V. Колкава е концентрацијата на Ca^{2+} во примерокот морска вода?

РЕШЕНИЕ

На почеток, се запишува Нернстовата равенка за двата измерени потенцијали. Потенцијалот на ќелијата, само со примерокот, е

$$(E_{\text{ќелија}})_x = K + \frac{0,05916}{2} \log C_x$$

а потенцијалот што се добива по додавањето на стандардниот додаток е

$$(E_{\text{ќелија}})_s = K + \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{V_x}{V_t} C_x + \frac{V_s}{V_t} C_s \right)$$

каде V_t е вкупниот волумен ($V_s + V_x$) по додавањето на стандардот. Со одземање на првата равенка од втората, се добива

$$(E_{\text{ќелија}})_s - (E_{\text{ќелија}})_x = \frac{0,05916}{2} \log \left(\frac{V_x}{V_t} C_x + \frac{V_s}{V_t} C_s \right) - \frac{0,05916}{2} \log C_x$$

Со замена на $(E_{\text{ќелија}})_s - (E_{\text{ќелија}})_x$ со ΔE и со преуредување се добива:

$$\frac{2\Delta E}{0,05916} = \log \left[\frac{(V_x/V_t)C_x + (V_s/V_t)C_s}{C_x} \right] = \log \left(\frac{V_x}{V_t} + \frac{V_s C_s}{V_t C_x} \right)$$

Со замена на познатите вредности за ΔE , V_x , V_s , V_t и C_s ,

$$\frac{2(0,00873)}{0,05916} = \log \left[\frac{50,00 \text{ mL}}{51,00 \text{ mL}} + \frac{(1,00 \text{ mL})(5,00 \times 10^{-2} \text{ M})}{(51,00 \text{ mL})C_x} \right]$$

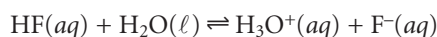
$$0,2951 = \log \left(0,9804 + \frac{9,804 \times 10^{-4}}{C_x} \right)$$

и со пресметување на инверзен логаритам од двете страни се добива

$$1.973 = 0.9804 + \frac{9.804 \times 10^{-4}}{C_x}$$

Конечно, со решавање на равенката по C_x се добива вредноста за концентрацијата на Ca^{2+} која изнесува $9,88 \times 10^{-4}$ М. Бидејќи оригиналниот примерок од морска вода беше разреден за фактор 10, концентрацијата на Ca^{2+} во морската вода изнесува $9,88 \times 10^{-3}$ М.

Слободни јони наспроти комплексираните јони Во дискусијата за F^- јоноселективни електроди, беше напоменато дека на потенцијалот на мембраната влијае концентрацијата на F^- , но не и концентрацијата на HF . Затоа, анализата на флуориди е зависна од рН. При вредности на рН помали од 4, флуоридите претежно се присутни во формата HF и квантитативната анализа на вкупни флуориди е невозможна. При вредности на рН поголеми од 4, рамнотежата



се поместува кон десно, со што квантитативната анализа на вкупни флуориди станува можна.

Повеќето потенциометриски електроди се селективни само за слободен аналит и не даваат одговор за аналитата сврзан во форма на комплекси. Ако целта на анализа е определувањето на вкупната концентрација на аналитот, условите во растворот мора внимателно да се контролираат. Од друга страна пак, таквата селективност овозможува значителна предност над другите квантитативни методи за анализа, кога е потребно да се определи концентрацијата на слободните јони. На пример, калциумот е присутен во урината во форма на слободен Ca^{2+} и на Ca^{2+} јон сврзан со протеин. Ако урината едноставно се анализира со атомска апсорпциона спектроскопија, сигналот е пропорционален со вкупната концентрација на Ca^{2+} , бидејќи и двете форми на калциумот – слободниот и сврзаниот – се атомизираат. Анализите со јоноселективна електрода за Ca^{2+} даваат сигнал кој е функција само од слободните Ca^{2+} јони, бидејќи јоните сврзани со протеин не може да реагираат со електроодната мембрана.

Репрезентативна метода Јоноселективните електроди наоѓаат примена во бројни квантитативни анализи, и секоја од нив има свои сопствени карактеристики. Илустрација на постапката е примерот со анализа на флуориди во паста за заби.

Метода 11.1

Определување флуориди во паста за заби⁷

Опис на методата. Концентрацијата на флуориди во паста за заби што содржат растворливи флуориди може да се определи со јоноселективна електрода за F^- , користејќи калибрациона крива подготвена со надворешни стандарди. Иако јоноселективната електрода за F^- е мошне селективна (само OH^- со K_{F/OH^-} еднаков на 0,1 е хемиски вид што предизвикува значителни интерференции), Fe^{3+} и Al^{3+} пречат на анализата поради формирање растворливи флуоридни комплекси коишто не реагираат со јоноселективната мембрана на електродата. Оваа интерференција се намалува ако Fe^{3+} и Al^{3+} реагираат со соодветен комплексирачки реагенс.

Постапка. Се подготвува 1L стандарден раствор од 1,00% w/v SnF_2 и се пренесува во пластично шише. Од овој раствор, се подготвува серија стандарди со волумен 100 mL, со содржина 0,32%, 0,36%, 0,40%, 0,44% и 0,48% w/v SnF_2 и во секој раствор се додава по 400 mg јабољкова киселина како стабилизатор. Стандардите

- продолжува

Продолжува од стр. 489

се чуваат во пластични шишиња. Пуфер за подесување на вкупната јонската јачина се подготвува со мешање на 500 mL вода, 57 mL глацијална оцетна киселина, 58 g NaCl и 4 g динатриумова сол на транс-1,2-циклохексантетраоцетна киселина (DCTA) во чаша од 1L, мешајќи до целосно растворање на компонентите. Чашата се лади со проточна вода и се додава 5M NaOH така што pH на растворот да биде помеѓу 5 и 5,5. Содржината од чашата се префрла во волуметриска тиквичка од 1L, и се дополнува до ознаката. Стандардите се подготвуваат со пренесување на околу 1g паста за заби без флуориди, 30 mL дестилирана вода и 1,00 mL стандарден раствор во пласичен сад од 50 mL, мешајќи енергично 2 min со магнетна мешалка. Добиената суспензија квантитативно се префрла во волуметриска тиквичка од 100 mL заедно со 50 mL пуфер за подесување на вкупната јонската јачина и се разређува со дестилирана вода до ознаката. Стандардниот раствор потоа се префрла во сад од 250 mL, за да се измери потенцијалот. Примероци од приближно 1g паста за заби се третираат на истиот начин како и стандардите. Потенцијалот на ќелијата за стандардите и примероците се мери со јоноселективната електрода за F^- и соодветна референтна електрода. Растворот се меша за време на мерењето, при што се потребни неколку минути за да се воспостави рамнотежата. Концентрацијата на F^- во пастата за заби се искажува како % w/w SnF_2 .

Прашања

1. Пуферот за подесување на вкупната јонска сила има повеќекратни улоги во оваа постапка. Идентификувај ги тие улоги.

Составот на пуферот за подесување на вкупната јонска сила служи за постигнување на три нешта: (1) Високата концентрација на NaCl (околу 1M) прави јонската сила на стандардите и примероците да биде, во основа, еднаква. Бидејќи коефициентот на активитет за флуоридниот јон ќе биде ист за сите раствори, Нернстовата равенка може да се запише користејќи ја концентрацијата на F^- наместо активитетот; (2) Глацијалната оцетна киселина и NaOH се додаваат за да се подготви ацетатен пуфер со pH 5-5.5. pH на овој пуфер е доволно висок за да овозможи доминантната форма на флуорот да е F^- , а не HF; и (3) DCTA се додава како комплексирачко средство за Fe^{3+} или Al^{3+} кои евентално може да се присутни, за да се спречи формирање на FeF_6^{3-} или AlF_6^{3-} .

2. Зошто во стандардниот раствор се додава забна паста што не содржи флуориди?

Паста за заби без флуориди се додава превентивно, за компензација на евентуалното влијание на матрицата врз одговорот на јоноселективната електрода. Тоа, секако, подразбира дека матриците на двете пасти за заби треба да имаат сличен состав.

3. Постапката пропишува дека растворите на стандардите и на примероците треба да се чуваат во пластични садови. Зошто растворите не треба да се чуваат во стаклени садови?

Флуоридниот анјон е способен да реагира со стаклото, при што се формира SiF_4 .

4. Утврдено е дека наклонот на калибрационата крива изнесува -57,98 mV за десетократна промена на концентрацијата на F^- , споредено со очекуваниот наклон од -59.16 mV при десетократна промена на концентрацијата. Дали ова влијае на квантитативната анализа на SnF_2 (% w/w) во примероците од забната паста?

Нема никакво влијание – затоа што калибрационата крива се подготвува со повеќе стандарди.

Мерење рН Со достапноста на ефтини рН стаклени електроди и рН-метри, определувањето на рН стана една од најчестите квантитативни аналитички определувања. Меѓутоа, потенциометриските определувања на рН не се без компликации. Некои од нив се прикажани во оваа секција.

Една од компликациите е самото значење на рН.^{8,9} Конвенционалната дефиниција за рН, дадена во повеќето учебници за почетни курсеви, гласи

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \quad 11.17$$

Меѓутоа, рН на растворот е дефиниран како одговор на електродата на H^+ јоните и затоа е мерка за нивната активност.

$$\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+}) \quad 11.18$$

Пресметувањето на рН на растворот со помош на равенката 11.7 само приближно ја дава вистинската вредност за рН. Така, раствор од 0,1M HCl има вредност за рН, пресметана од равенката 11.17, еднаква на 1.00, но вистинската вредност, дефинирана преку равенката 11.18, е 1,1.⁸ Разликата меѓу двете вредности се јавува затоа што коефициентот на активитет за H^+ , за матрицата со 0,1M HCl, не е еднаков на 1. Очигледно е дека вистинската вредност за рН на растворот зависи од составот на неговата матрица. Како екстреман пример, рН на 0,01M HCl во 5 M LiCl е 0,8, вредност која е покисела од онаа на 0,1M HCl!⁸

Втората компликација при мерењето на рН произлегува од несигурност на познавањето на зависноста на потенцијалот од активитетот. За мембранска стаклена електрода, потенцијалот на ќелијата, E_x , за раствор со непознат рН е

$$E_x = K - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}} = K - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}_x \quad 11.19$$

при што во K се вклучени потенцијалот на референтната електрода, асиметричниот потенцијал на стаклената мембрана и потенцијал на сите течни врски во електрохемиската ќелија. Сите удели во K се подложни на несигурности и може да варираат ден за ден, исто како и растојанието меѓу електродите. Од оваа причина, рН електродата мора да се калибрира со помош на пуфер со познат рН. Потенцијалот на ќелијата за стандардот, E_s , е

$$E_s = K - \frac{2,303RT}{F} \text{pH}_s \quad 11.20$$

каде pH_s означува рН на стандардот. Со одземање на равенките 11.20 од 11.19 и со решавање по рН се добива

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s - \frac{(E_x - E_s)F}{2,303RT} \quad 11.21$$

што, всушност, претставува оперативна дефиниција за рН прифатена од Интернационалната Унија за чиста и применета хемија*.

* Равенките 11.19-11.21 се дефинирани за потенциометриска електрохемиска ќелија во која рН електродата е катода. Во тој случај, зголемувањето на рН го намалува потенцијалот на ќелијата. Повеќето рН-метри се дизајнирани така што рН електродата е анода, така што при зголемувањето на рН се зголемува и потенцијалот на ќелијата. Оперативната дефиниција на рН тогаш станува

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s - \frac{(E_x - E_s)F}{2,303RT}$$

Оваа разлика не влијае на работата на рН-метарот.

Табела 11.6 pH вредности за некои примарни стандардни пуфери на NIST^a

Температура (°C)	Заситен (25°C) KHC ₄ H ₄ O ₆ (тартарат)	0,05 M KH ₂ C ₆ H ₅ O ₇ (цитрат)	0,05 M KHC ₈ H ₄ O ₄ (фталат)	0,025 M KH ₂ PO ₄ , 0,025 M Na ₂ HPO ₄	0,008695 M KH ₂ PO ₄ , 0,03043 M Na ₂ HPO ₄	0,01 M Na ₄ B ₄ O ₇ (боракс)	0,025 M NaHCO ₃ , 0,025 M Na ₂ CO ₃
0	—	3,863	4,003	6,984	7,534	9,464	10,317
5	—	3,840	3,999	6,951	7,500	9,395	10,245
10	—	3,820	3,998	6,923	7,472	9,332	10,179
15	—	3,802	3,999	6,900	7,448	9,276	10,118
20	—	3,788	4,002	6,881	7,429	9,225	10,062
25	3,557	3,776	4,008	6,865	7,413	9,180	10,012
30	3,552	3,766	4,015	6,854	7,400	9,139	9,966
35	3,549	3,759	4,024	6,844	7,389	9,102	9,925
40	3,547	3,753	4,035	6,838	7,380	9,068	9,889
45	3,547	3,750	4,047	6,834	7,373	9,038	9,856
50	3,549	3,749	4,060	6,833	7,367	9,011	9,828

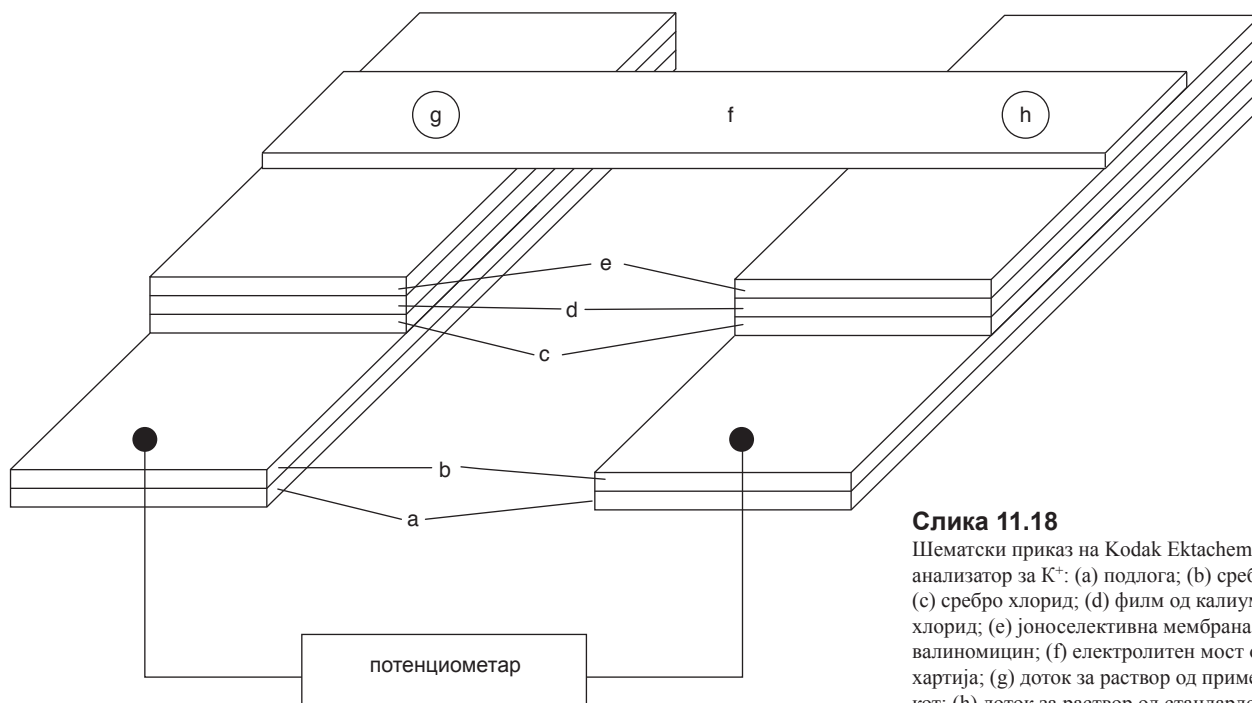
Потекло: Вредности преземени од Bates, R. G. *Determination of pH: Theory and Practice*, 2nd ed. Wiley: New York, 1973.¹⁰

^a Концентрациите се дадени во молалности (молови растворена супстанца на килограм растворувач)

Калибрацијата на електродите претставува трета компликација, бидејќи треба да се употреби стандард со точно определен активитет на H⁺. За жал, невозможно е точно да се пресмета активитетот на еден јон. Од тие причини pH електродата се калибрира со помош на стандарден пуфер, чиј состав е одбран така што дефинираната вредност на pH е што е можно поблиска до вредноста дадена со равенката 11.18. Табела 11.16 дава pH вредности за неколку примарни стандардни пуфери прифатени од Националниот Институт за Стандарди и Технологија (NIST).

pH електродата обично се стандардизира со помош на два пуфери; еден со вредност на pH блиску до 7 и еден кој е покисел или побазен зависно од очекуваното pH на примерокот. pH електродата се потопува во првиот пуфер и со положбата „стандардизација“ или „калибрација“ на pH-метарот се подесува сè додека не се добие точната pH вредност. Електродата потоа се потопува во вториот пуфер и положбата „наклон“ или „температура“ се подесуваат на вредноста за pH на пуферот. Некои pH-метри се опремени со температурен компензатор така што pH-метарот ја коригира мерената pH за секоја промена на температурата. Во тој случај, во раствор на примерок се потопува термистор и се поврзува со pH метарот. Температурната контрола се подесува до температурата на растворот и pH метарот се калибрира со помош на контролите „calibrate“ или „slope“ (наклон). Ако промената на температурата на примерокот се определува со термистор, pH метарот го подесува наклонот на калибрацијата врз база на претпоставениот Нернстов одговор од 2,303 RT/F.

Клиничка примена Клиничките примени се област во која јоноселективните електроди веројатно имаат најширока примена. Нивната селективност спрема анализот, во комплексна матрица, претставува значителна предност пред многу други аналитички методи. Најчести аналити се електролити, како Na⁺, K⁺, Ca²⁺, H⁺ и Cl⁻ и растворени гасови како CO₂. За вонкелиски флуиди, како што се крвта и урината, анализите може да се вршат in vitro со конвенционални електроди, под услов да е обезбедено доволно количество примерок. Некои клинички анализатори користат серија јоноселективни електроди поставени во проточна ќелија така што неколку аналити може да се определуваат симултано. Стандардите, примероците и растворот за испирање се пропуштаат низ проточна ќелија и преку површината

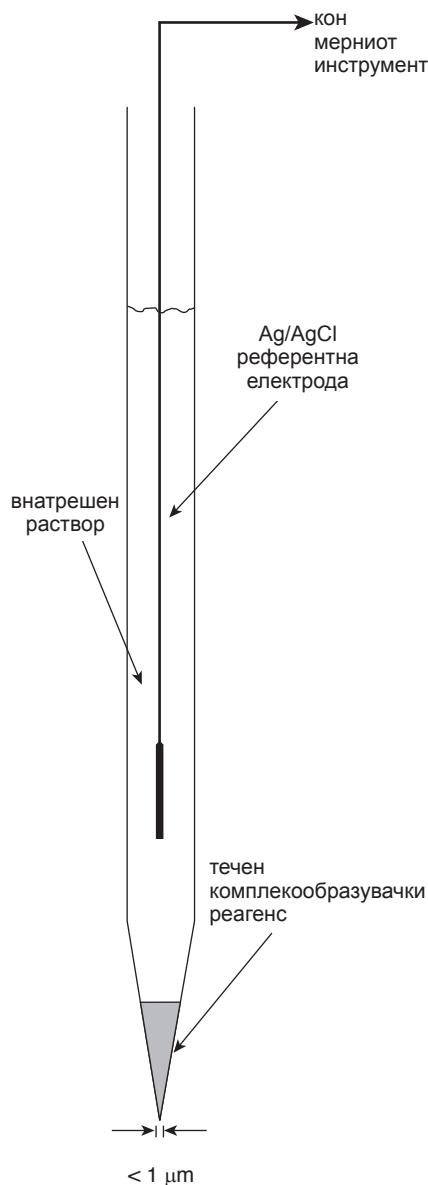
**Слика 11.18**

Шематски приказ на Kodak Ektachem анализатор за K^+ : (a) подлога; (b) сребро; (c) сребро хлорид; (d) филм од калиум хлорид; (e) јоноселективна мембрана со валиномицин; (f) електролитен мост од хартија; (g) доток за раствор од примерокот; (h) доток за раствор од стандардот.

на електродите. За помали волумени на примероци, анализата може да се изведе со примена на достапни јоноселективни системи како на пример Kodak Ektachem анализатор за K^+ прикажан на слика 11.18. Анализаторот се состои од одвоени електроди за примерокот и за референтните раствори.

Секоја електрода е составена од неколку тенки филмови, коишто се состојат од Ag/AgCl референтна електрода, електролитен мост и јоноселективна мембрана поставени на подлога. Двете електроди се поврзани со електролитен мост од хартија заситен со раствор од примерокот и од референтниот раствор. Димензиите на анализаторот се $2,8\text{ cm} \times 2,4\text{ cm}$ и дебелина $150\text{ }\mu\text{m}$, и за анализа се доволни само $10\text{ }\mu\text{L}$ од примерокот и од референтниот стандард. Слични анализатори се достапни за определување на Na^+ , Cl^- и CO_2 .

За анализа на внатрешно течности потребна е јоноселективна електрода која може директно да се внесе во клетката. Течните мембрански микроелектроди со дијаметар на врвот помал од $1\text{ }\mu\text{m}$ се конструирани со загревање и извлекување на капилари од тврдо стакло со почетен дијаметар од $1\text{--}2\text{ mm}$ (слика 11.19). Врвот на микроелектродата е препариран за да биде хидрофобен со потопување во дихлорометилсилан. Микроелектродата е исполнета со раствор соодветен за аналитот што е од интерес, и во неа е вметната Ag/AgCl референтна електрода во форма на жица. Врвот на микроелектродата потоа се потопува во раствор со течно средство за комплексирање. Мал волумен на течниот реагенс за комплексирање, којшто навлегол во микроелектродата, се задржува на врвот поради капиларен ефект, елиминирајќи ја така потребата од цврста мембрана. Потенциометриските микроелектроди се развиени за бројни клинички важни аналити меѓу кои и H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- и I^- .



Слика 11.19

Шематски приказ на течна јоноселективна микроелектрода.

Примена во екологијата Јоноселективните електроди се применуваат во анализата на примероци од животната средина, но нивната примена во оваа област не е толку раширена како кај клиничките анализи. Развиени се неколку стандардни методи за анализа на CN^- , F^- и NH_3 во примероци од вода и отпадни води. Но, освен за F^- , други аналитички методи се сметаат за подобри. Со вградување на јоноселективна електрода во проточна ќелија, се овозможува постојано следење на токовите на отпадните води и на други проточни системи. Сепак, овие примени се ограничени бидејќи одговорот на електродата зависи од активитетот на аналитот, а не од неговата концентрација. Значителен напредок е постигнат во развојот на биосензори за теренски анализи и за анализа на примероци од животната средина, за бројни сериозни загадувачи.¹¹

Потенциометриски титрации Во поглавјето 9 беше напоменато дека една од методите за определување еквивалентна точка при киселинско-базната титрација е да се следи промената на pH со помош на pH електрода. Потенциометрското определување на точката на еквиваленција е можно кај киселинско-базни, комплексометриски, редокс и таложни титрации, како и кај титрации во водни и неводни раствори. Киселинско-базните, комплексометриските и таложните титрации обично се следат со јоноселективни електроди, селективни за аналитот, иако може да се користи и електрода селективна за титрантот или продуктот на реакцијата. За потенциометриски редокс-титрации се користат редокс електроди, како што е Pt жица, и референтна електрода. Повеќе детали за потенциометрските титрации се дадени во поглавјето 9.

11Б.6 Оценка

Опсег на примена Работниот опсег на повеќето јоноселективни електроди се протега од максимална концентрација 0,1-1M до минимална концентрација од 10^{-5} - 10^{-10} M. Овој широк интервал се протега од макро количества до ултрамикро од аналити и е значително поголем отколку кај многу други аналитички методи. Кај конвенционалните јоноселективни електроди, потребни се примероци со макро големини и со волумен од минимум 0,05-10 mL. Микроелектродите се специјално дизајнирани анализатори, како Kodak Ekatchem анализаторот за K^+ , прикажан на слика 11.18, кој може да се користи за примероци со ултрамикро големина, под услов примерокот за анализа да е доволно голем за да биде репрезентативен за оригиналниот примерок.

Точност Точноста на потенциометрските анализи е ограничена од мерната грешка на потенцијалот на ќелијата. Неколку фактори придонесуваат за таа мерна грешка, вклучувајќи го и уделот на интерферентните јони во формирањето на потенцијалот, струјата што минува низ ќелијата за време на мерењето на потенцијалот, разликите во коефициентите на активитет на аналитот во примерокот и во стандардните раствори, и потенцијалот на течната врска. Грешката во точноста, предизвикана од интерферентните јони, често може да се елиминира ако се примени постапка на раздвојување, пред потенциометрското мерење. Современите потенциометри со висока импеданца ја намалуваат грешката предизвикана од минувањето на струјата низ електрохемиската ќелија. Грешките поради коефициентите на активитет и потенцијалот на течната врска се намалуваат со изедначување на матрицата на стандардите со матрицата на примероците. Меѓутоа, дури и при најдобри услови, при еднакви концентрации на примероците и стандардите, се забележува разлика во потенцијалот од приближно $\pm 1\text{mV}$.

Влијанието на несигурноста на мерењето на потенцијалот врз точноста на потенциометриската метода за анализа се оценува со пренесување на несигурноста. За мембранска јоноселективна електрода, општиот израз за потенцијалот е

$$E_{\text{ќелија}} = K + \frac{RT}{zF} \ln[A]$$

во кој z е полнежот на аналитот. Од табела 4.9 во поглавјето 4, грешката на потенцијалот на ќелијата, $\Delta E_{\text{ќелија}}$ е

$$\Delta E_{\text{ќелија}} = \frac{RT}{zF} \frac{\Delta[A]}{[A]}$$

Со преуредување и со множење со 100 се добива релативната грешка (во %) на концентрацијата

$$\% \text{ релативна грешка} = \frac{\Delta[A]}{[A]} \times 100 = \frac{\Delta E_{\text{ќелија}}}{RT/zF} \times 100 \quad 11.22$$

Оттука, релативната мерна грешка на концентрацијата е определена со големината на грешката на мерењето на потенцијалот на ќелијата и со електричниот полнеж на аналитот. Репрезентативни вредности се прикажани во табела 11.7 за јони со полнеж ± 1 и ± 2 , на температура од 25 °C. Вообичаена точност за моновалентните јони е 1-5 %, а за двовалентните 2-10 %. Иако равенката 11.22 била првично поставена за мембрански електроди, таа се користи и за метални електроди од прв и втор вид, а наместо z се зема n .

Прецизност Прецизноста на потенциометриските мерења е ограничена од варијациите на температурата и од осетливоста на потенциометарот. При вообичаени услови и со едноставен потенциометар, потенцијалот може да се мери со повторливост од $\pm 0,1 \text{ mV}$. Според табелата 11.7, овој резултат одговара на несигурност од $\pm 0,4\%$ за моновалентни аналити и $\pm 0,8\%$ за двовалентни аналити. Репродуцибилноста на потенциометриските мерења е помала, приближно за фактор 10.

Осетливост Членот RT/nF или RT/zF од Нернстовата равенка ја определува осетливоста на потенциометриската анализа. Осетливоста е најдобра за мали вредности на n или z .

Табела 11.7 Врска меѓу мерната грешка на потенцијалот и релативната грешка на концентрацијата

Грешка на потенцијалот ($\pm \text{mV}$)	Релативна грешка на концентрацијата (%)	
	$z = 1$	$z = 2$
0,1	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$
0,5	$\pm 1,9$	$\pm 3,9$
1,0	$\pm 3,9$	$\pm 7,8$
1,5	$\pm 5,8$	$\pm 11,1$
2,0	$\pm 7,8$	$\pm 15,6$

Селективност Како што беше претходно опишано, повеќето јоноселективни електроди одговараат на повеќе од еден аналит. Меѓутоа, за голем број јоноселективни електроди, селективноста спрема аналитот е значително поголема од селективноста спрема најинтерферентниот јон. Објавените коефициенти на селективност за јоноселективните електроди (репрезентативни вредности се дадени во табелите 11.1 до 11.3) претставуваат полезен водич кој му помага на аналитичарот да одреди дали може да се употреби потенциометриската анализа, за даден примерок.

Времетраење, цена и опрема Во споредба со другите методи, потенциометријата нуди брз и релативно ефтин начин за анализа на примероци. Комерцијални инструменти за мерење на рН или на потенцијалот, вклучително и мобилни модели за примена на терен, се достапни во широк интервал на цени.

11В Кулометриски методи за анализа

Во потенциометријата, потенцијалот на електрохемиската ќелија, при статички услови, се користи за да се определи концентрацијата на аналитот. Како што беше покажано во претходната секција, потенциометријата е важна и често користена квантитативна аналитичка метода.

Динамичките електрохемиски методи, како **кулометријата**, волтаметријата и амперметријата, кај кои струјата минува низ електрохемиската ќелија, се исто така важни аналитички техники. Во оваа секција се прикажани кулометриските методи за анализа. Волтаметријата и амперметријата се обработуваат во секцијата 11Г.

Кулометриските методи за анализа се базираат на целосна електролиза на аналитот. Со терминот целосна се подразбира дека аналитот квантитативно се оксидира или се редуцира на работната електрода или квантитативно реагира со реагенсиот што се формира на работната електрода. Постојат две форми на кулометрија: кулометрија со контролиран потенцијал, кога во електрохемиската ќелија се воспоставува константен потенцијал, и кулометрија со контролирана струја, кога низ електрохемиската ќелија минува константна струја.

Вкупниот полнеж, Q , во Кулони, кој се разменува за време на електролизата, е поврзан со апсолутното количество на аналит преку **Фарадеевиот закон**

$$Q = nFN \quad 11.23$$

каде n е бројот на пренесени електрони по мол аналит, F е Фарадеевска константа (96487 C mol^{-1}), а N е количество аналит во молови. Кулон, исто така, е еквивалентен на $A \cdot s$; така, за константа струја i , полнежот е даден со изразот

$$Q = it_e \quad 11.24$$

каде t_e е времето на електролизата. Ако струјата варира со тек на време, како што е случај во кулометријата со контролиран потенцијал, тогаш вкупниот полнеж е даден со изразот

$$Q = \int_{t=0}^{t=t_e} i(t) dt \quad 11.25$$

Во кулометријата се мерат струјата и времето, и за пресметување на Q се користат равенките 11.24 или 11.25. Равенката 11.23 потоа се користи за да се определи количеството аналит, во молови. За да се добие точна вредност за N , сета струја мора да се искористи за оксидација или за редукција на аналитот. Со други зборови, кулометријата бара 100% **искористување на електричната струја** (или точно измерено искористување на струјата, што е постигнато со користење на стандард), фактор кој мора да се земе предвид при планирање на кулометриска метода за анализа.

кулометрија

Електрохемиска метода во која се мери струјата потребна за целосна оксидација или редукција на аналитот.

Фарадеев закон

Електричната струја или полнежот, разменети во редокс реакција, се пропорционални на количеството реагенти и продукти на реакцијата.

ефикасност на електричната струја

Дел од струјата (во %) којшто доведува до оксидација или до редукција на аналитот.

11B.1 Кулометрија со контролиран потенцијал

Најлесен начин за обезбедување на 100% ефикасност на струјата е кога потенцијалот на работната електрода се одржува константен, што овозможува квантитативна оксидација или редукција на аналитот, без притоа истовремено да се оксидираат или редуцираат интерферентите. Струјата што протекува низ електрохемиската ќелија при константен потенцијал е пропорционална со концентрацијата на аналитот. Со протокоот на електролизата, се намалува концентрацијата на аналитот, а исто така се намалува и струјата. Графикот на зависноста на струјата од времето, за кулометрија со контролиран потенцијал, позната и како потенциостатска кулометрија, е прикажан на слика 11.20. Со интегрирање на површината под кривата (равенка 11.25), од $t=0$ до $t=t_e$ се добива вкупниот полнеж. Во оваа секција, се разгледуваат експерименталните параметри и инструментацијата, потребна за развој на кулометриска метода за анализа со контролиран потенцијал.

Избор на константен потенцијал Во кулометрија со контролиран потенцијал, потенцијалот се одбира така што посакуваната реакција на оксидација или редукција се одвива до крај без попречување од страна на редокс реакции со други компоненти од матрицата. За да видиме како соодветно се избира потенцијалот на работната електрода, да развиеме кулометриска метода со константен потенцијал за анализа на Cu^{2+} , што се темели на неговата редукција до метален бакар не платинска електрода како работна електрода



Скалестиот дијаграм, за растворот на Cu^{2+} (слика 11.21), претставува полезно средство за оцена на редокс својствата на растворот. Од дијаграмот може да се види дека реакцијата 11.26 е фаворизирана кога потенцијалот на работната електрода е понегативен од +0,342 V во однос на стандардна водородна електрода (+0,093 V во однос на стандардна каломелова електрода). Но за да се одржи 100% ефикасност на електричната струја, потенцијалот се одбира така што редукцијата на H_3O^+ до H_2 не учествува значително во вкупниот полнеж кој минува низ електродата.

Потенцијалот потребен за квантитативна редукција на Cu^{2+} може да се пресмета со помош на Нернстовата равенка:

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad 11.27$$

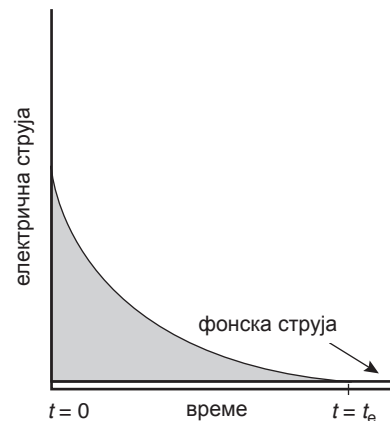
Ако квантитативната редукција се дефинира како редукција при која 99,99% од Cu^{2+} се редуцира до Cu, тогаш концентрацијата на Cu^{2+} , на крајот од електролизата мора да биде

$$[\text{Cu}^{2+}] \approx 10^{-4} [\text{Cu}^{2+}]_0 \quad 11.28$$

каде $[\text{Cu}^{2+}]_0$ е почетната концентрација на Cu^{2+} во примерокот. Со замена на равенката 11.28 во равенката 11.27, се добива потребниот потенцијал на електродата

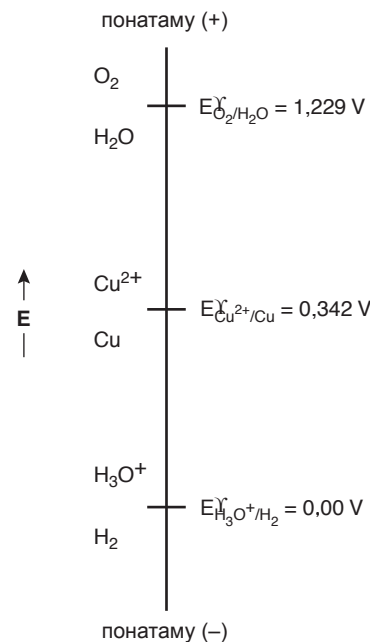
$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\circ - \frac{0,05916}{2} \log \frac{1}{10^{-4} [\text{Cu}^{2+}]_0}$$

Ако почетната концентрација од Cu^{2+} е, на пример, $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$, потенцијалот на катодата мора да биде понегативен од +0,105 V во однос на стандардната водородна електрода (-0,139 V во однос на стандардна каломелова електрода) за да се изврши квантитативна редукција на Cu^{2+} до Cu. При овој потенцијал, H_3O^+ не се редуцира до H_2 со што ефикасност на струјата се одржува на 100 %. Во голем број објавени постапки за анализа на Cu^{2+} со кулометрија со контролиран потенцијал, редукцијата се одвива на потенцијали што се понегативни од оние прикажани на слика 11.21, за редукција на H_3O^+ .¹² Овие потенцијали се применуваат поради бавната кинетика за редукција на H_3O^+ , што доведува до значителен **наднапон** кој го поместува потенцијалот на редокс двојката $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$ кон понегативни потенцијали.



Слика 11.20

Крива електрична струја-полнеж за кулометрија со контролиран потенцијал.



Слика 11.21

Скалест дијаграм на водни раствори на Cu^{2+} .

наднапон

Разликата меѓу потенцијалот што е реално потребен за започнување на оксидационата или редукционата реакција и потенцијалот пресметан од Нернстовата равенка.

Намалување на времето на електролиза Кривата полнеж-време за кулометрија со контролиран потенцијал, на слика 11.20, покажува дека за време на електролизата струјата континуирано се намалува. Тоа значи дека за целосно спроведување на електролизата може да биде потребно долго време. Бидејќи времето е важен елемент при поставување на аналитичка метода, треба да се земат предвид факторите што го определуваат времето на анализата.

Промената на електричната струја како функција на времето, во кулометријата со контролиран потенцијал, се апроксимира со експоненцијално намалување; така, струјата за определено време t е

$$i = i_0 e^{-kt} \quad 11.29$$

каде i_0 е почетната струја, а k е константа која е директно пропорционална со површината на работната електрода и брзината на мешањето, а обратно пропорционална на волуменот на растворот. За целосна електролиза, при која 99,99% од аналитот се оксидира или се редуцира, струјата на крајот од анализата, t_e , може да се апроксимира како

$$i'' = (10^{-4})i_0 \quad 11.30$$

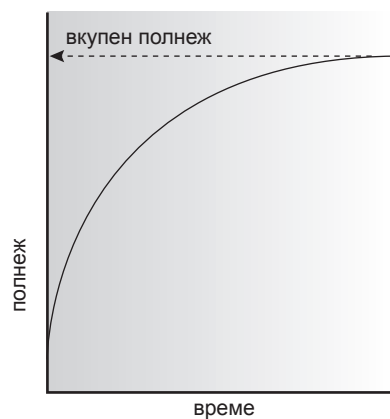
Со замена на равенката 11.30 во равенката 11.29 и со решавање по t_e се добива минималното време за целосна електролиза

$$t_e = -\frac{1}{k} \ln(10^{-4}) = \frac{9.21}{k}$$

Од оваа равенка произлегува дека зголемувањето на k води до пократко време на анализа. Од тие причини, кулометријата со контролиран потенцијал се изведува во електрохемиска ќелија со мал волумен со помош на електроди со голема површина и при брзо мешање. За квантитативна електролиза, обично е потребно околу 30-60 min иако се можни и пократки или подолги временски интервали.

Инструментација Потенцијалот во кулометријата со контролиран потенцијал се подесува со помош на потенциостат со три електроди. Обично се користат два типа работни електроди; Pt електрода изработена од платинска мрежа во форма на цилиндер, и Hg електрода. Големата вредност на наднапонот, за редукција на H_3O^+ на живата, ја прави електродата особено погодна за аналити со негативен потенцијал. На пример, потенцијали понегативни од -1V во однос на стандардна каломелова електрода се можни за Hg електродата (но не и за Pt електродата) дури и во многу кисели раствори. Меѓутоа, високиот степен на оксидација на живината електрода ја спречува нејзината употреба за потенцијали попозитивни во однос на стандардната водородна електрода. Кога се бараат позитивни потенцијали, се користат платински работни електроди. Помошната електрода, којашто често е платинска жица, се одвојува од растворот што го содржи аналитот со помош на електролитен мост. Тоа е неопходно за да се спречи продуктите од електролизата, што се формираат на помошната електрода, да реагираат со аналитот и на тој начин да ја попречуваат анализата. Како референтна електрода се користи заситена каломелова или Ag/AgCl електрода.

Друга важна карактеристика на инструментите за кулометрија со контролиран потенцијал е начинот на определување на вкупниот полнеж кој минува низ системот, за време на електролизата. Еден начин е да се следи струјата како функција од времето и да се определи површината под кривата (в. слика 11.20). Современите инструменти користат електронско интегрирање за да го следат полнежот како функција од времето. Вкупниот полнеж на крајот од електролизата може да се прочита директно од дигиталниот екран или од графикот на зависност на полнежот од времето (слика 11.22).



Слика 11.22

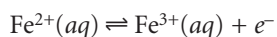
Крива полнеж-време добиена со интегрирање на кривата електрична струја-време прикажана на слика 11.20

11B.2 Кулометрија со контролирана струја

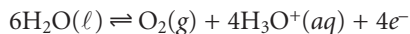
Вториот приод, кога се работи за кулометријата, е да се користи константна електрична струја наместо константен потенцијал (слика 11.23). Кулометријата со контролирана струја, позната и како амперостатска кулометрија или кулометриска титриметрија, има две предности пред кулометријата со контролиран потенцијал. Како прво, со примена на константна електрична струја анализирањето е побрзо, бидејќи струјата не се намалува со тек на времето. Така, вообичаеното време за анализа, со кулометрија со контролирана струја е пократко од 10 минути, наспроти 30-60 минути за кулометрија со контролиран потенцијал. Второ, со константна струја вкупниот полнеж е едноставно производ од струјата и времето (равенка 11.24). Затоа не е потребна метода за интегрирање на кривата струја-време.

Со примена на константна струја, се јавуваат два проблеми кои мора да се решат, за да се добијат точни резултати. Прво, веднаш по започнувањето на електролизата, концентрацијата на аналитот и, соодветно, струјата којашто е резултат на неговата оксидација или редукција, постојано се намалуваат. За струјата да се одржи константна, потенцијалот на ќелијата мора да се менува, сè додека на работната електрода не започне некоја друга реакција на оксидација или на редукција. Ако системот не е внимателно испланиран, тие секундарни реакции ќе предизвикаат ефикасноста на струјата да е помала од 100%. Вториот проблем е потребата од метода што определува кога аналитот е целосно трансформиран поради целосна електролиза. Кај кулометрија со контролиран потенцијал, ова се сигнализира со намалување на струјата до константен фон или до резидуална струја (в. слика 11.20). Меѓутоа, во кулометријата со контролирана струја, струјата продолжува константната да протекува дури и кога аналитот е комплетно оксидиран или редуциран. Потребен е соодветен начин за определување на завршната точка на реакцијата, t_e .

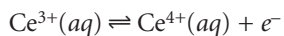
Одржување на ефикасноста на струјата Во овој пример на кулометриска анализа на Fe^{2+} базирана на оксидација до Fe^{3+} на Pt работна електрода во 1M H_2SO_4 , покажано е зошто промената на потенцијалот на работната електрода може да доведе до ефикасност помала од 100%.



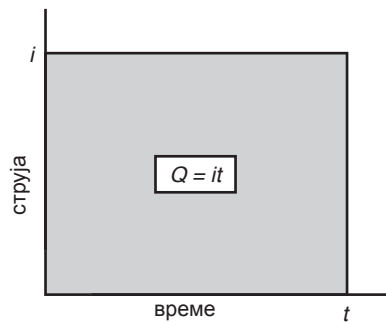
Скалестиот дијаграм за овој систем е прикажан на слика 11.24a. На почетокот, потенцијалот на работната електрода останува приближно константен, со вредност блиска до стандардниот потенцијал на редокс двојката $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Но со намалување на концентрацијата на Fe^{2+} , потенцијалот на работната електрода се поместува кон попозитивни вредности, додека не започне друга реакција на оксидација, која ќе ја обезбеди неопходната струја. Така, во овој случај потенцијалот ќе се зголемува до вредност на која се јавува оксидација на H_2O .



Бидејќи струјата што потекнува од оксидацијата на H_3O^+ не учествува во оксидацијата на Fe^{2+} , ефикасноста на струјата за анализа е помала од 100 %. За да се одржи 100% ефикасност на струјата, продуктите на секоја конкурентна реакција на оксидација мора да реагираат и брзо и квантитативно со остатокот од Fe^{2+} . Ова, на пример, може да се постигне со додавање вишок Ce^{3+} во аналитичкиот раствор (слика 11.24b). Кога потенцијалот на работната електрода се менува кон попозитивни потенцијали, првиот хемиски вид што ќе се оксидира е Ce^{3+}

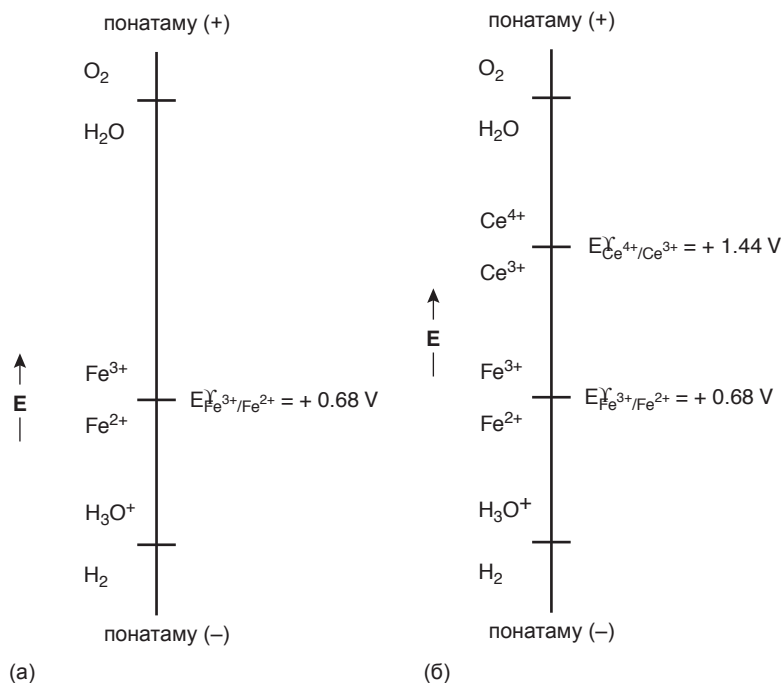


Јонот Ce^{4+} добиен на работната електрода брзо се меша со растворот, каде реагира со достапните јони на Fe^{2+} .

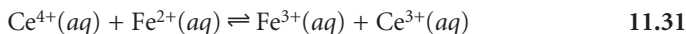


Слика 11.23

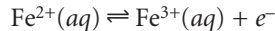
Крива струја-полнеж за кулометрија со контролирана струја.

**Слика 11.24**

Скалест дијаграм за анализа на Fe^{2+} со кулометрија со контролирана струја (а) без додаток на Ce^{3+} и (б) со додаток на Ce^{3+} . Матрицата во двата случаи е $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



Со комбинација на овие реакции, се добива посакуваната вкупна реакција



Така ефикасноста на струјата се одржува на вредност 100%. Освен тоа, бидејќи концентрацијата на Ce^{3+} останува на неговото почетно ниво, потенцијалот на работната електрода останува константен сè додека е присутен Fe^{2+} . Ова спречува да се одвиваат други оксидациони реакции како, на пр., оксидација на H_2O и да пречат на анализата. Хемиските видови, како Ce^{3+} , што се користат за одржување на 100% ефикасност на струјата се нарекуваат медијатори.

медијатори

Хемиски видови коишто пренесуваат електрони од електродата до анализатот.

Определување на завршната точка Додавањето на медијатор го решава проблемот со 100% ефикасност на струјата, но не го решава проблемот со одредувањето на крајот на електролизата на анализатот. Користејќи го истиот пример, откако ќе се оксидира сето количество Fe^{2+} , струјата продолжува да тече како резултат на оксидацијата на Ce^{3+} и, евентуално, оксидацијата на H_2O . Затоа е потребено да се најде начин за означување на крајот на оксидацијата на Fe^{2+} . За таа цел, погодно е анализата со кулометрија со контролирана струја да се третира како електролизата на анализатот да се одвива само како резултат на неговата реакција со медијаторот. Реакцијата меѓу анализатот и медијаторот, како онаа прикажана во реакцијата 11.31, е идентична со реакцијата на редокс титрација. Така, истите индикатори на завршни точки, што се користат кај редокс титриметријата (види поглавје 9), како што се визуелните индикатори, и во потенциометриските и кондуктометриските мерења, може да се користат како индикатори на завршната точка на кулометриска анализа со контролирана струја. На пример, ферион може да се користи за визуелно определување на завршната точка на кулометриска анализа на Fe^{2+} со Ce^{3+} како медијатор.

Инструментација Кулометријата со контролирана струја се изведува со галваностат и со електрохемиска ќелија, составена од работна електрода и противелектрода. Работната електрода, која најчесто е од платина, е наречена и генераторска електрода бидејќи на неа се одвива реакцијата во која учествува медијаторот, создавајќи хемиски видови што реагираат со анализатот.

Противоелектродата е изолирана од аналитичкиот раствор со помош на електролитен мост или порозен филтер за да се спречи продуктите на електролизата да реагираат со аналитот. Алтернативно, оксидацијата или редукцијата на медијаторот може да се изведе надвор од ќелијата а продуктите да се внесат во аналитичкиот раствор. На слика 11.25 е прикажан еден едноставен начин на кој оксидационите или редукционите реагенси може да се генерираат надворешно. Растворот што содржи медијатор протекува по гравитационен пат низ електрохемиска ќелија со мал волумен. Продуктите формирани на анодата и на катодата минуваат низ одделни цевки, така што соодветен оксидационен или редукционен реагенс може селективно да се насочи во аналитичкиот раствор. На пример, надворешно генерирање на Ce^{4+} може да се реализира со водни раствори од Ce^{3+} и продукти што се создаваат на анодата.

Втората неопходна инструментална компонента за кулометрија со контролирана струја е прецизен часовник за мерење на времето на електролиза, t_e , и прекинувач за започнување и за запирање на електролизата. Аналогните часовници можат да читаат време од приближно $\pm 0,01\text{s}$, но потребата од често запирање и продолжување на електролизата во близина на завршната точка, води до несигурност од $\pm 0,1\text{s}$. Дигиталните часовници обезбедуваат попрецизно мерење на времето, со можна грешка од $\pm 1\text{ms}$. Прекинувачот мора да ги контролира и протокот на струјата и работата на часовникот, што е неопходно за точно определување на времето на електролиза.

Кулометриски титрации Кулометриските методи со контролирана струја обично се нарекуваат кулометриски титрации, поради нивната сличност со конвенционалните титрации. Веќе беше кажано, во дискусијата за определување на Fe^{2+} со кулометриска метода со контролирана струја, дека оксидацијата на Fe^{2+} со Ce^{4+} е идентична со реакцијата што се користи при редокс титрацијата. Постојат и други сличности меѓу двете техники. Со комбинација на равенките 11.23 и 11.24 и решавање по бројот на молови од аналитот, се добива

$$N = \left(\frac{i}{nF} \right) (t_e) \quad 11.32$$

За споредба е даден односот меѓу количеството молови силна киселина, N , титрирана со силна база со позната концентрација.

$$N = (M_{\text{база}})(V_{\text{база}})$$

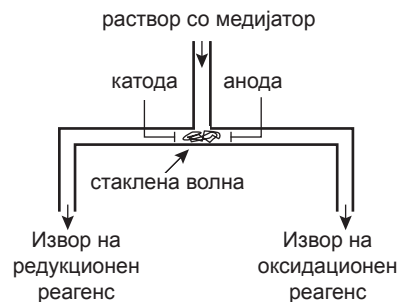
Кај кулометриските титрации, титрантот од конвенционалните титрации се заменува со константен извор на струја, чие количество е аналогно на моларноста на титрантот. Времето неопходно за целосна електролиза игра улога на волумен од титрантот, а прекинувачот за започнување и запирање на електролизата ја има истата функција како и славината на биретата.

11B.3 Квантитативна примена

Кулометријата може да се користи за квантитативна анализа на неоргански и на органски соединенија. Во наредниве секции следат примери за методи за кулометрија со контролиран потенцијал и со контролирана електрична струја.

Кулометрија со контролиран потенцијал Повеќето кулометриски методи со контролиран потенцијал вклучуваат определување на неоргански катјони и ањони вклучувајќи и метали во траги и халиди. Во табела 11.8 се прикажани некои од овие методи.

Можноста да се контролира селективноста, со внимателен избор на потенцијалот на работната електрода, ја прави кулометријата со контролиран потенцијал особено погодна за анализа на легури. На пример, составот на легура што содржи Ag, Bi,



Слика 11.25

Метода за надворашно добивање на оксидациони или редукциони реагенси, при кулометриски титрации.

кулометриска титрација

Титрацијата во која еквивалентна точка е времето потребно за целосна оксидација или редукција на аналитот, од страна на константната електрична струја.

Табела 11.8 Анализа на неоргански јони со кулометрија со контролиран потенцијал

Аналит	Реакција на електролизаа	Електрода
Антимон	$\text{Sb(III)} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb}$	Pt
Арсен	$\text{As(III)} \rightleftharpoons \text{As(V)} + 2\text{e}^-$	Pt
Кадмиум	$\text{Cd(II)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	Pt или Hg
Кобалт	$\text{Co(II)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	Pt или Hg
Бакар	$\text{Cu(II)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	Pt или Hg
Халиди	$\text{Ag} + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX} + \text{e}^-$	Ag
Железо	$\text{Fe(II)} \rightleftharpoons \text{Fe(III)} + \text{e}^-$	Pt
Олово	$\text{Pb(II)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	Pt или Hg
Никел	$\text{Ni(II)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	Pt или Hg
Плутониум	$\text{Pu(III)} \rightleftharpoons \text{Pu(IV)} + \text{e}^-$	Pt
Сребро	$\text{Ag(I)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	Pt
Калај	$\text{Sn(II)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	Pt
Ураниум	$\text{U(VI)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U(IV)}$	Pt или Hg
Цинк	$\text{Zn(II)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	Pt или Hg

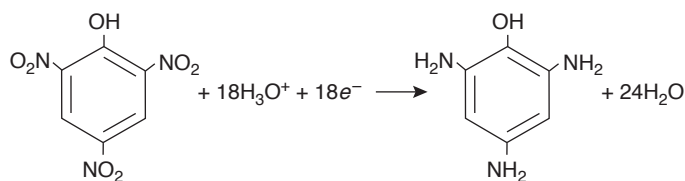
Потекло: Позајмено од Reznitz, G.A., Controlled-Potential Analysis, Macmillan: New York, 1963, p 49. *Реакциите на електролиза се напишани преку промена на оксидационата состојба. Реалните хемиски видови во растворот, зависат од составот на матрицата на примерокот.

Cd, и Sb може да се определи со растворање на примерокот и пренесување во матрица од 0.2 M H_2SO_4 . Во растворот се потопува платинска работна електрода и се одржува на константен потенцијал од +0,40 V наспроти стандардна каломелова електрода. При овој потенцијал, Ag(I) се талож на Pt-електродата како Ag, а другите метални јони остануваат во растворот. По завршување на електролизата, вкупниот полнеж се користи за пресметување на количеството сребро во легурата.

Потенцијалот на платинската електрода потоа се подесува на -0,08 V во однос на стандардна каломелова електрода, при што, на работната електрода се таложува Bi. Кога ќе заврши кулометриската анализа на бизмутот, се определува антимонот со промена на потенцијалот на работната електрода на -0,33 V наспроти стандардна каломелова електрода, при што се таложува Sb. На крајот, се определува кадмиум со електроталожување на Pt електрода при потенцијал од -0,80V во однос на стандардна каломелова електрода.

Кулометријата со контролиран потенцијал нашла примена и во нуклеарната хемија, каде може да се одредат елементите како што се ураниумот и полониумот, присутни во траги. На пр., може да се определат микрограмски количества ураниум, во H_2SO_4 средина, со редукција на U(VI) до U(IV) на живина електрода.

Кулометријата со контролиран потенцијал може да се примени и за квантитативна анализа на органски компоненти, иако бројот на примените е значително помал од оној за неорганските аналити. Еден таков пример е редукцијата на нитро групата, $-\text{NO}_2$, со шест електрони до примарен амин, $-\text{NH}_2$, на живина електрода. Раствори на пикринска киселина, на пр., може да се анализираат со редукција до триаминофенол.

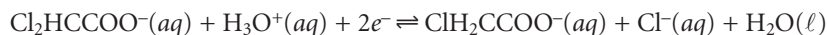
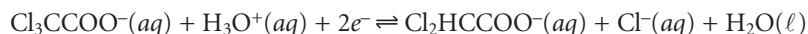


Табела 11.9 Репрезентативни примери на кулометриски редокс титрации

Медијатор	Реагенс што се добива електрохемиски	Реакции на електродата	Репрезентативна примена ^a
Ag ⁺	Ag ²⁺	Ag ⁺ ⇌ Ag ²⁺ + e ⁻	H ₂ C ₂ O ₄ + 2Ag ²⁺ + 2H ₂ O ⇌ 2CO ₂ + 2Ag ⁺ + 2H ₃ O ⁺
Br ⁻	Br ₂	2Br ⁻ ⇌ Br ₂ + 2e ⁻	H ₂ S + Br ₂ + 2H ₂ O ⇌ S + 2Br ⁻ + 2H ₃ O ⁺
Ce ³⁺	Ce ⁴⁺	Ce ³⁺ ⇌ Ce ⁴⁺ + e ⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻ + Ce ⁴⁺ ⇌ Fe(CN) ₆ ³⁻ + Ce ³⁺
Cl ⁻	Cl ₂	2Cl ⁻ ⇌ Cl ₂ + 2e ⁻	Tl(I) + Cl ₂ ⇌ Tl(III) + 2Cl ⁻
Fe ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ ⇌ Fe ²⁺	Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 6Fe ²⁺ + 14H ₃ O ⁺ ⇌ 2Cr ³⁺ + 6Fe ³⁺ + 21H ₂ O
I ⁻	I ₃ ⁻	3I ⁻ ⇌ I ₃ ⁻ + 2e ⁻	2S ₂ O ₃ ²⁻ + I ₃ ⁻ ⇌ S ₄ O ₆ ²⁻ + 3I ⁻
Mn ²⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺ ⇌ Mn ³⁺ + e ⁻	As(III) + 2Mn ³⁺ ⇌ As(V) + 2Mn ²⁺

^a Во секоја реакција, подвлечените видови се аналити.

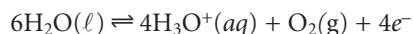
Друг пример е успешната редукција на трихлороацетат до дихлороацетат и на дихлороацетат до монохлороацетат



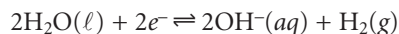
Анализата на смесите од трихлороацетат и дихлороацетат започнува со избор на почетен потенцијал, на кој се редуцира само трихлороацетат, како компонента којашто најлесно се редуцира. Кога ќе се заврши анализата на трихлороацетатот, потенцијалот се подесува на понегативна вредност, на која се редуцира дихлороацетатот. Вкупниот полнеж за првата електролиза се користи за одредување на количеството трихлороацетат, а разликата во вкупниот полнеж меѓу првата и втората електролиза го дава количеството дихлороацетат.

Кулометрија со контролирана електрична струја Примената на медијаторите во кулометријата со контролирана струја ја прават оваа методата поуниверзална во споредба со кулометријата со контролиран потенцијал. На пример, директната оксидација или редукција на протеин на работната електрода кај кулометријата со контролиран потенцијал е тешка ако активното редокс-место лежи длабоко во неговата структура. Но, анализа на протеини со кулометрија со контролирана струја е можна со поврзување на оксидацијата и редукцијата на протеинот со медијатор кој се редуцира или оксидира на работната електрода. Кулометриските методи со контролирана струја се развиени за голем број аналити коишто може да се определат и со конвенционална редокс титриметрија. Овие методи, од кои неколку се дадени во табела 11.9, се наречени и кулометриски редокс титрации.

Со поврзувањето на оксидацијата или на редукцијата на медијаторот со киселинско-базна реакција, со таложна реакција или со реакција на комплексирање, во кои учествува аналитот, се овозможува кулометриска титрација на аналити коишто потешко се оксидираат или се редуцира. На пример, кога како медијатор се користи H₂O, со оксидација на анодата, се добива H₃O⁺,



додека редукцијата на катодата дава OH⁻



Ако оксидацијата или редукцијата на H₂O се одвива надворешно, со помош на генераторска ќелија прикажана на слика 11.25, тогаш H₃O⁺ или OH⁻ може селективно да се пренесат во раствор кој содржи базни или кисели аналити. Реакцијата што притоа се одвива е идентична со реакцијата при киселинско-базните титрации.

Табела 11.10 Примери за кулометриски титрации со помош на киселинско-базни реакции, реакции на комплексирање и таложни реакции				
Тип на реакција	Медијатор	Електрохемиски генериран реагенс	Реакција на генератор-ската електрода	Репрезентативна реакција ^a
Киселинско-базна	H ₂ O	H ₃ O ⁺	6H ₂ O ⇌ 4H ₃ O ⁺ + O ₂ + 4e ⁻	<u>OH</u> ⁻ + H ₃ O ⁺ ⇌ 2H ₂ O
	H ₂ O	OH ⁻	2H ₂ O + 2e ⁻ ⇌ 2OH ⁻ + H ₂	H ₃ O ⁺ + OH ⁻ ⇌ 2H ₂ O
	HgNH ₃ Y ²⁻	EDTA (HY ³⁻)	HgNH ₃ Y ²⁻ + NH ₄ ⁺ + 2e ⁻ ⇌ HY ³⁻ + Hg + 2NH ₃	<u>Ca</u> ²⁺ + HY ³⁻ + H ₂ O ⇌ CaY ²⁻ + H ₃ O ⁺
Со формирање комплекс	Ag	Ag ⁺	Ag ⇌ Ag ⁺ + e ⁻	<u>I</u> ⁻ + Ag ⁺ ⇌ AgI
	Hg	Hg ₂ ²⁺	2Hg ⇌ Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻	2 <u>Cl</u> ⁻ + Hg ₂ ²⁺ ⇌ Hg ₂ Cl ₂
	Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ⁴⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻ + e ⁻ ⇌ Fe(CN) ₆ ⁴⁻	3 <u>Zn</u> ²⁺ + 2K ⁺ + 2Fe(CN) ₆ ⁴⁻ ⇌ K ₂ Zn ₃ [Fe(CN) ₆] ₂

^aПодвлечените видови, во секоја реакција, се аналити.

Кулометриските киселинско-базни титрации се користат за анализа на силни и слаби киселини и бази, како во водни, така и во неводни матрици. Примери за кулометриски титрации со киселинско-базни, со таложни реакции или со реакции на комплексирање се дадени во табела 11.10.

Кулометриските титрации наведени во табелите 11.9 и 11.10 имаат неколку предности на споредба со конвенционалната титриметрија. Една од предностите е електрохемиското генерирање на „титрантот“ кој веднаш реагира со аналитот со што се овозможува користење реагенси чија нестабилност ја спречува нивната подготовка и чување како стандардни раствори. Така, во кулометриски титрации може да се користат високореактивните реагенси како што се Ag²⁺ и Mn³⁺. Бидејќи е релативно лесно да се мерат мали количества полнеж, кулометриските титрации може да се користат за определување на мали количества на аналит, коишто не може да се измерат точно со конвенционални титрации.

Квантитативни пресметки Во кулометриските анализи, апсолутното количество аналит се пресметува со примена на Фарадеевиот закон (равенка 11.23), а вкупниот полнеж за време на електролизата е даден со равенките 11.24 или 11.25. Во примерот 11.8 се прикажани пресметките за една типична кулометриска анализа.

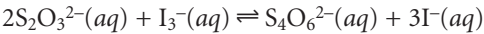
Пример

Пример 11.8

Чистотата на примерок од Na₂S₂O₃ е одредена со кулометриска редокс титрација со I⁻ како медијатор и со I₃⁻ како „титрант“. Примерок со маса од 0,01342 g се пренесува во тиквичка од 100 mL и се разредува до ознаката со дестилирана вода. Аликвот од 10,00 mL се пренесува во електрохемиска ќелија, во која се внесуваат и 25 mL 1M KI, 75 mL фосфатен пуфер со pH 7.0 и неколку капки раствор на скроб. При електролиза со константна струја од 36,45 mA, потребни се 221,8 s за постигнување на завршната точка (означена со индикатор - скроб). Одредете ја чистотата на примерокот.

РЕШЕНИЕ

Од табела 11.9 може да се види дека кулометриската титрација на S₂O₃²⁻ со I₃⁻ е



За оксидација на S₂O₃²⁻ до S₄O₆²⁻ е потребен еден електрон за секој S₂O₃²⁻ (n = 1). Со комбинација на равенките 11.23 и 11.24 и со соодветна замена на молови од Na₂S₂O₃ се добива

$$\frac{nF(g \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{M \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = it_e$$

Со решавање по масата за $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ се добива

$$g \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{it_e (M \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{nF}$$

$$= \frac{(0,03645 \text{ A})(221,8 \text{ s})(158,1 \text{ g/mol})}{(1 \text{ mol } e^-)(96487 \text{ C/mol } e^-)} = 0,01325 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

Ова е количеството $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ во аликвот од 10,00 mL, земен од 100 mL примерок. Оттука произлегува дека во почетниот примерок има 0,1325 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, односно, чистотата на примерокот е

$$\frac{0,1325 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{0,1342\text{-g примерок}} \times 100 = 98,73\% \text{ w/w Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$$

Може да се види дека пресметката се извршена како $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ да е оксидиран директно на работната електрода, наместо во растворот.

Репрезентативна метода Секоја кулометричка метода со контролиран потенцијал или со контролирана струја се изведува при специфицирани услови. Сепак, определувањето на бихромат со кулометричка редокс титрација претставува пример за типична постапка.

Метода 11.2

Определување на бихромат со кулометричка редокс титрација¹³

Опис на методата Концентрацијата на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ во примерокот се определува со кулометричка редокс титрација со Fe^{3+} како медијатор и електрогенериран Fe^{2+} како „титрант“. Завршната точка на кулометричката редокс титрација се определува потенциометриски.

Постапка За кулометричката редокс титрација, електрохемиската ќелија се состои од Pt работна електрода, и Pt противелектрода поставена во одвоен дел од ќелијата и поврзана со аналитичкиот раствор преку порозен стаклен диск. Делот со противелектродата е наполнет со 0,2 M Na_2SO_4 . Нивото на овој раствор мора секогаш да се одржува над нивото на растворот во електрохемиската ќелија. За следење на промената на потенцијалот, за време на анализата, се користат платинска и волфрамова електрода поврзани со потенциометар. Раствор од $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ со приближно 0,3 M служи како медијатор. Се подготвува 5,00 mL од растворот на примерокот, 2 mL од 9 M H_2SO_4 и 10-25 mL од растворот на медијаторот $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Дестилирана вода се додава за да се покријат електродите. Низ растворот се пропушта чист азот во тек на 15 минути, за да се отстранат траги од O_2 . Протоколот од N_2 се одржува за време на електролизата, но се исклучува кога се мери потенцијалот. Растворот се меша со магнетна мешалка. Струјата се подесува на 15-50 mA, по што се започнува со титрацијата. Титрацијата периодично се запира и се мери потенцијалот на растворот. На тој начин се добива кривата на титрација, со потенцијал наспроти времето. Времето потребно да се постигне точката на еквиваленција се отчитува од титрационата крива.

- продолжува

Продолжува од 505

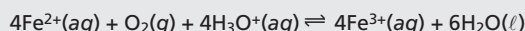
Прашања

- 1. Дали платинската работна електрода служи како катода или како анода во оваа анализа?**

Редукцијата на Fe^{3+} до Fe^{2+} се одвива на работната електрода, правејќи ја катода во оваа електрохемиска ќелија.

- 2. Чист N_2 се внесува во растворот за да се отстрани секоја трага од растворен O_2 . Зошто е тоа потребно?**

Ако е присутен O_2 , дел од Fe^{2+} , создаден на електродата, може повторно да се оксидира до Fe^{3+} преку реакцијата



Секое количество Fe^{2+} , изгубено на тој начин, мора да се надокнади со дополнителна редукција на Fe^{3+} , со што се намалува ефикасноста на струјата и се продолжува времето потребно да се достигне завршната точка. Крајниот резултат за содржината на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ е премногу висок.

- 3. Ако $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, употребен за подготвување на растворот на медијаторот, е онечистен со траги од Fe^{2+} , какво ќе биде влијанието врз анализата?**

Fe^{2+} внесено со растворот на медијаторот ќе реагира со $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ пред да започне електролизата. Како резултат на тоа, количеството од Fe^{2+} што мора да се генерира е помало од очекуваното, со што се намалува времето за достигнување на завршната точка на титрација. Ефикасноста на струјата е затоа поголема од 100 % и пресметаната концентрација на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ е премногу ниска. Трагите од Fe^{2+} може да се отстранат од растворот на медијаторот со додавање на H_2O_2 и загревање на 50-70 °C сè додека не престане ослободувањето на O_2 . Но за коригирање на Fe^{2+} присутно во растворот пред да се додаде медијаторот, се користи титрација на слепа проба.

11В.4 Примена

При следењето и карактеризирањето на механизмите на електродните реакции, кулометрија често се користи за определување на бројот на електрони вклучени во реакциите. За да се извршат вакви мерења, се врши електролиза при контролиран потенцијал на познато количество чиста супстанца. Потребното количество полнеж (во кулони) за завршување на електролизата се користи за определување на вредноста на n со помош на Фарадеевиот закон (равенка 11.23).

Пример**Пример 11.9**

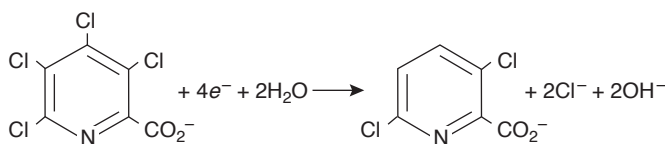
Примерок со маса од 0,3619 g тетрахлоропиколинска киселина $\text{C}_6\text{HNO}_2\text{Cl}_4$ се раствора во дестилирна вода, се пренесува во волуметриски сад од 1000 mL и се дополнува до ознаката. За електролиза со контролиран потенцијал, на аликвот од 10,00 mL од овој раствор, на сунгереста сребрена електрода, потребни се 5,374 C полнеж. Колкава е вредноста на n , за оваа реакција на редукција?

РЕШЕНИЕ

10,00 mL аликвот од примерокот содржи 3,619 mg или $1,39 \times 10^{-5}$ молови тетрахлоропиколинска киселина. Со решавање на равенката 11.23 за n и со соодветни замени се добива

$$n = \frac{Q}{FN} = \frac{5,374 \text{ C}}{(96478 \text{ C/mol } e^-)(1,39 \times 10^{-5} \text{ mol C}_6\text{HNO}_2\text{Cl}_4)} = 4,01$$

Значи, за редукцијата на молекулата на тетрахлоропиколинска киселина се потребни четири електрони. Вкупната реакција, која доведува до селективно формирање на 3,6-дихлоропиколинска киселина, е

**11B.5 Оценка**

Опсег на примена Кулометриските аналитички методи може да се користат за анализа на мали апсолутни количества аналит. На пр., во кулометријата со контролирана струја, количеството аналит потрошен во текот на анализата е дадено со равенката 11.32. Така, ако $n = 1$, при електролиза изведена со константна струја од 100 μA за 100 s се трошат само 1×10^{-7} молови аналит. За аналит со молекулска маса 100 g/mol, количеството 1×10^{-7} mol одговара на само 10 μg . Сепак, концентрацијата на аналитот во електрохемиската ќелија мора да биде доволно висока за да се овозможи точно определување на завршната точка. Кога се користат визуелни завршни точки кај кулометриските титрации, концентрацијата на растворот треба да е поголема од 10^{-4} M и, исто како и конвенционалните титрации, се ограничени на макро и семимикро концентрации на аналитот. Кулометриски титрации со потенциометриско определување на завршната точка се изводливи дури и за концентрации на раствори од 10^{-7} M, овозможувајќи анализа и кога аналитите се присутни во траги.¹⁴

Точност Точноста на кулометриската аналитичка метода со контролирана струја е ограничена со ефикасноста на струјата, со точноста со која се мерат струјата и времето и со точноста на одредувањето на завршната точка. Со модерна инструментација, максималната мерна грешка за струјата е околу $\pm 0,01\%$, а онаа за времето е околу $\pm 0,1\%$. Максималната грешка на завршната точка за кулометриската титрација, во најмала мера, е иста како и при конвенционалните титрации, а често и подобра при користење помали количества реагенси. Земени заедно, овие мерни грешки покажуваат дека може да се постигне точност од 0,1-0,3 %. Ограничувачки фактор за многу аналити е ефикасноста на струјата. За среќа, при рутински мерења се постигнува ефикасност на струјата поголема од 99,5%, а често се постигнува ефикасност и над 99,9 %.

Кај кулометријата со контролиран потенцијал, точноста е условена со ефикасноста на струјата и со определувањето на полнежот. Ако не се присутни хемиски видови што се оксидираат или редуцираат полесно од аналитот, ефикасноста на струјата е поголема од 99,9 % и лесно се постигнува. Кога се присутни хемиски видови коишто пречат, тие често може да се елиминираат со примена на потенцијал при кој тие целосно се отстрануваат со електролиза, без притоа во електролизата да учествува и аналитот. По нивното отстранување, потенцијалот се подесува на ниво на кое се одвива електролизата на аналитот. Ограничувачки фактор за точноста,

кај повеќето кулометриски методи за анализа, е определувањето на полнежот. Со современи електронски уреди за интегрирање, вкупниот полнеж може да се определи со точност поголема од 0,5%.

Значи, што треба да се направи кога не може да се постигне прифатлива ефикасност на струјата? Ако оксидацијата или редукцијата на аналитот води до негово таложење на работната електрода, можно е да се определи масата на аналитот. Во таков случај, се мери масата на работната електрода пред почетокот на електролизата и по нејзино завршување. Од разликата во масите на електродата, се добива масата на аналитот. Оваа техника е позната како електрогравиметрија. Повеќе детали за оваа техника може да се најдат во препорачаната литература на крајот од ова поглавје.

Прецизност Прецизноста на кулометријата со контролирана струја е ограничена со несигурноста на мерењето на струјата, времето и завршната точка, а на кулометријата со контролиран потенцијал со мерење на полнежот. При кулометриски титрации, рутински се постигнува прецизност од $\pm 0,1-0,3\%$, а за кулометрија со контролиран потенцијал типична прецизност е $\pm 0,5\%$.

Осетливост За кулометриските аналитички методи, калибрационата осетливост е еквивалентна на nF од равенката 11.25. Општо земено, кулометриските методи при кои оксидацијата или редукцијата на аналитот се одвива при големи вредности на n , имаат поголема осетливост.

Селективност Селективноста на кулометријата со контролиран потенцијал и со контролирана струја се подобрува со внимателно подесување на условите во растворот и со правилен избор на потенцијалот на електролизата. Кај кулометријата со контролиран потенцијал, потенцијалот се одржува на постојана вредност со потенциостат, додека кај кулометријата со контролирана струја, потенцијалот е определен со редокс реакцијата во која е вклучен медијаторот. Во двата случаи, можноста за контрола на потенцијалот на кој се одвива електролизата придонесува во зголемувањето на селективноста. Со подесување на pH или со додавање на реагенси за комплексирање, можно е да се промени потенцијалот на кој се оксидира или се редуцира одреден аналит или компонентата што пречи при анализата. На пр., стандарден редукционен потенцијал за Zn^{2+} е $-0,762V$ во однос на стандардна водородна електрода, но за $Zn(NH_3)_4^{2+}$ изнесува $-1,04 V$. Ова претставува дополнителен начин за контрола на селективноста, кога потенцијалите за електролиза на аналитот и на компонентата што пречи, се блиски.

Време, цена, и опрема Кулометријата со контролиран потенцијал е релативно долготрајна анализа, со типично времетраење од 30-60 min. За кулометриска титрација, пак, се потребни само неколку минути, и таа лесно се автоматизира. Комерцијалните инструменти за кулометријата со контролиран потенцијал и за кулометријата со контролирана струја се лесно достапни и релативно ефтини. Достапни се потенциостати и извори на константна електрична струја и за цена помала од \$1000.

11Г Волтаметриски методи за анализа

Во **волтаметријата**, во електрохемиската ќелија се воспоставува временски зависен потенцијал и се мери струјата што протекува низ ќелијата како функција од тој потенцијал. Графикот на струјата како функција од применетиот потенцијал се нарекува **волтамограм** и претставува електрохемиски еквивалент на спектрите во спектроскопијата. Тој дава квантитативни и квалитативни информации за хемиските видови што учествуваат во реакциите на оксидација и редукција.¹⁵ Најстарата волтаметриска техника е поларографијата која била развиена од

волтаметрија

Електрохемиска метода, во која се мери струјата како функција од применетиот потенцијал.

волтамограм

Графички приказ на струјата како функција од применетиот потенцијал

Јарослав Хејровски (Jaroslav Heyrovsky) (1890-1967) во раните 1920-ти години. За ова откритие, тој ја добил Нобеловата награда за хемија во 1959.

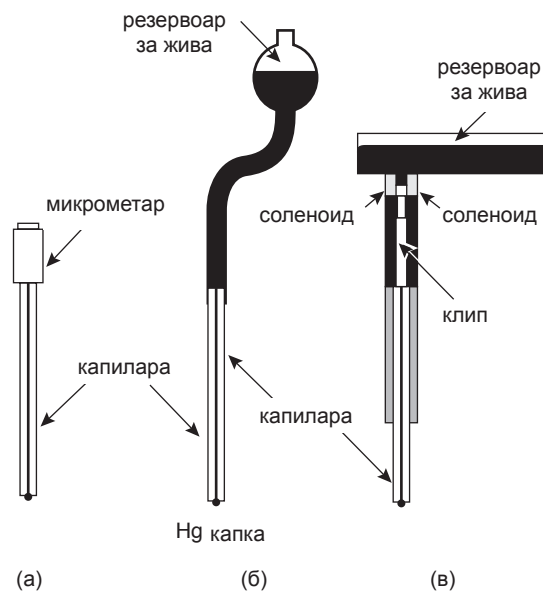
Оттогаш биле развиени повеќе различни форми на волтаметрија, а некои од нив се прикажани на слика 11.1. Во следната секција е прикажана основната експериментална изведба за волтаметриските мерења, факторите што влијаат на изгледот на добиените волтамограми како и техниките и нивната примена.

11Г.1 Волтаметриски мерења

Иако првите волтаметриски методи се базирале на примена само на две електроди, современата волтаметрија користи потенциостат со три електроди, каков што е прикажан на слика 11.4. Временски зависниот потенцијал се применува на работната електрода, менувајќи го нејзиниот потенцијал во однос на фиксниот потенцијал на референтната електрода, по што се мери добиената струја што протекува меѓу работната и помошната електрода. Помошната електрода обично е платинска жица, а најчести референтни електроди се стандардната каломелова и Ag/AgCl .

Различни материјали се употребувале за изработка на работната електрода, вклучувајќи ги живата, платината, златото, среброто и јаглеродот. Во првите волтаметриски техники, меѓу кои и во поларографијата, како работна електрода била користена живата. Бидејќи живата е течна, работната електрода обично се состои од капка жива којашто виси на крајот од капиларна цевка (слика 11.26). Кај **електродата со висечка живина капка (HMDE)**, капка со потребна големина се формира со помош на микрометарски винт кој ја потиснува живата низ тесна капиларна цевка. Кај **капечката живина електрода (DME)** капките од жива се формираат на крајот на капиларата под дејство на гравитацијата. За разлика од HMDE, живината капка кај DME расте континуирано и има ограничено времетраење од неколку секунди. По истекот на овој рок, живината капка се отстранува рачно или под дејство на гравитацијата и се заменува со нова капка. Кај **статичната електрода со живинна капка (SMDE)** се користи клип, придвижувач со соленоид, за контрола на протокот на живата. SMDE може да се користи или како електрода со висечка капка или како капечка живина електрода. Со еднократно активирање на соленоидот, моментално се придвижува клипот, што предизвикува низ капиларата да протече количество жива доволно за формирање на една капка. За да се добие капечка живина електрода, соленоидот се активира периодично. Електрода со живин филм се состои од тенок слој жива нанесен на површината на електрода од цврст јаглерод, од платина или од злато. Цврстата електрода се потопува во раствор од Hg^{2+} и се одржува на потенцијал на кој се фаворизира редукција на Hg^{2+} до Hg , при што на површината се формира тенок филм од жива.

Живата има неколку предности како работна електрода. Веројатно најважната предност е нејзиниот висок надпотенцијал за редукција на H_3O^+ до H_2 , кој овозможува примена на потенцијал од -1V во однос на SCE во кисели раствори, и -2V во однос на SCE во базни раствори. Хемиски видови како, на пр., Zn^{2+} , коишто тешко се редуцираат на друга електрода без притоа истовремено да не се редуцира H_3O^+ , лесно се редуцираат на живината работна електрода. Другите предности се однесуваат на способноста на металите да се раствораат во жива и да формираат **амалгами**, како и на способноста за лесно обновување на површината на електродата со едноставно формирање нова капка. Едно од ограничувањата на примената на живата како работна електрода е што таа лесно се оксидира. Од тие причини, живините електроди не може да се користат за потенцијали од $-0,3\text{V}$ до $+0,4\text{V}$ во однос на SCE, зависно од составот на растворот.



Слика 11.26

Живини електроди (а) електрода со висечка живина капка; (б) капечка живина електрода; (в) електрода со статична живина капка.

живина електрода со висечка капка

Електрода во која капка од Hg виси на крајот од капиларна цевка.

капечка живина електрода

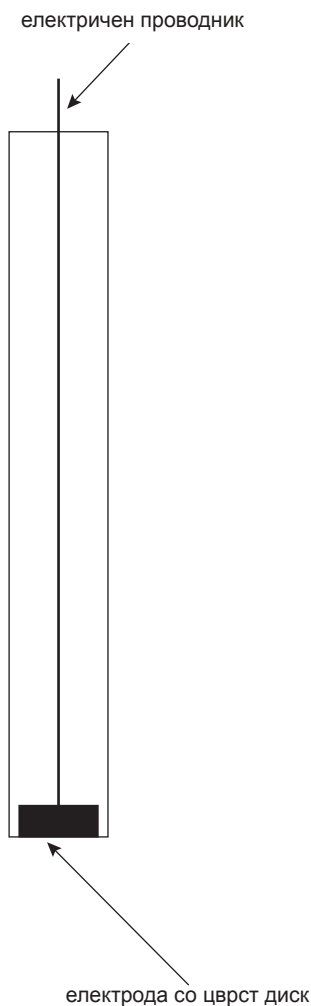
Електрода во која одделни капки од Hg се формираат на крајот од капиларата под дејство на гравитацијата, при што секоја нова капка претставува електрода со чиста површина.

статична електрода со живинна капка

Електрода во која одделни капки од Hg се формираат на крајот на капиларата под дејство на механички клип. Секоја капка претставува електрода со чиста површина.

амалгам

Метален раствор на жива со друг метал.



Слика 11.27

Шематски приказ на цврста електрода.

фарадеевска струја

Секоја струја во електрохемиската ќелија што потекнува од реакција на оксидација или редукција.

катодна струја

Фарадеевска струја која се јавува како резултат на реакција на редукција.

анодна струја

Фарадеевска струја која се јавува како резултат на реакција на оксидација.

Цврстите електроди изработени од платина, злато, сребро, или јаглерод може да се користат во широк интервал на потенцијали, вклучително и потенцијали кои се негативни и позитивни во однос на SCE. На пример, опсегот на потенцијали за Pt електродата се движи од околу +1,2 V до -0,2 V во однос на SCE во кисели раствори, и од +0,7 V до -1 V во однос на SCE во алкални раствори. Затоа, цврстите електроди може да се користат наместо живини електроди во голем број волтаметриски анализи за кои е потребен негативен потенцијал, како и за волтаметриски анализи со позитивен потенцијал, при кој не може да се користат живините електроди. Освен електродата со јаглеродна паста, цврстите електроди имаат форма на диск кој е залепен на крајот од инертен држач, и се во контакт со електрична жица (слика 11.27). Електрода од јаглеродна паста се прави со полнење на вдлабнатината на крајот од инертната подлога со паста што се состои од јаглеродни честички и вискозно масло. И примената на цврстите електроди не е без проблеми, а најголем е лесното изменување на површината на електродата заради апсорпција на јони од растворот или заради формирање оксидни слоеви. Затоа, цврстите електроди треба често да се обновуваат, со примена на соодветен потенцијал или со полирање.

Шематски приказ на типична волтаметриската електрохемиска ќелија е даден на слика 11.28. Освен работната, референтната и помошната електрода, ќелијата има и линија со довод на N_2 за отстранување на растворениот O_2 и, по потреба, магнетна мешалка. Електрохемиските ќелии се достапни во различни големини, што овозможува анализирање на раствори со волумен од минимум 50 μL до 100 mL и повеќе.

11Г. 2 Струјата во волтаметријата

Кога аналитот се оксидира на работната електрода, струјата пренесува електрони низ надворешното електрично коло до помошната електрода каде се одвива редукција на растворувачот или на другите компоненти од матрицата на растворот. За редукција на аналитот на работната електрода потребен е извор на електрони кој генерира струја што протекува од помошната електрода кон катодата. Струјата што настанува при редокс реакциите на работната електрода и на помошната електрода е наречена **фарадеевска струја**. Во оваа секција се разгледуваат факторите што влијаат на зголемувањето на фарадеевската струја, како и изворите на нефарадеевска струја.

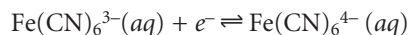
Конвенции за обележување Бидејќи реакцијата што е од интерес настанува на работната електрода, класификацијата на струјата се базира на оваа реакција. Струјата што потекнува од редукција на аналитот се нарекува **катодна струја** и по конвенција се смета за позитивна. **Анодната струја**, што настанува при реакција на оксидација има негативна вредност.

Влијание на применетиот потенцијал врз фарадеевската струја Како пример, да ја разгледаме фарадеевската струја што се јавува кога раствор од $Fe(CN)_6^{3-}$ се редуцира до $Fe(CN)_6^{4-}$ на работната електрода. Врската помеѓу концентрациите на $Fe(CN)_6^{3-}$ и $Fe(CN)_6^{4-}$ и потенцијалот на работната електрода е дадена со Нернстовата равенка

$$E = +0,356 - 0,05916 \log \frac{[Fe(CN)_6^{4-}]_{x=0}}{[Fe(CN)_6^{3-}]_{x=0}}$$

каде +0,356 е стандарден потенцијал за редокс двојката $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$, а $x=0$ се однесува за концентрациите на $Fe(CN)_6^{3-}$ и $Fe(CN)_6^{4-}$ на површината на електродата.

Се користат концентрациите на површината наместо концентрациите во растворот бидејќи рамнотежната состојба на редокс реакцијата



единствено може да се постигне електрохемиски, на површината на електродата.

Да претпоставиме дека се следи раствор во кој концентрацијата на $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ има вредност 1,0 mM, а $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ не е присутен. Скалестиот дијаграм, за овој пример на редокс реакција, е прикажан на слика 11.29. Ако на работната електрода се примени потенцијал од +0,530 V, концентрациите на $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ на површината на електродата остануваат непроменети и не се регистрира фарадеевска струја. Но, ако се промени потенцијалот на вредност +0,356 V, потребно е

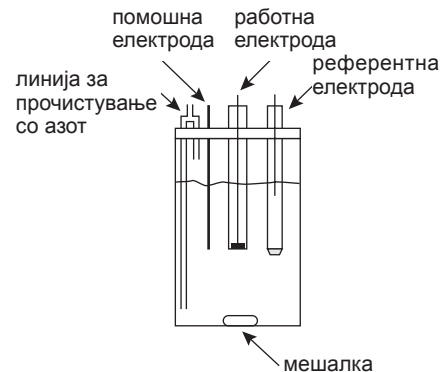
$$[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_{x=0} = [\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]_{x=0} = 0,50 \text{ mM}$$

што е можно единствено ако дел од $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ се редуцира на површината на електродата до $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Ако ова е единствената реакција што се одвива по воспоставувањето на потенцијалот, резултатот ќе биде краток пик на фарадеевска струја чија вредност набргу паѓа до нула. Иако концентрацијата на $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ на површината на електродата изнесува 0,50mM, неговата концентрација во внатрешноста од растворот е нула. Како резултат на тоа, се јавува концентрациски градиент помеѓу растворот на површината на електродата и самиот раствор. Овој концентрациски градиент претставува движечка сила која го транспортира $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ подалеку од површината на електродата (слика 11.30). Намалувањето на концентрацијата на $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ на површината на електродата ја поттикнува понатамошната редукција на $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ како и негово пренесување од внатрешноста на растворот до површината на електродата. Така фарадеевската струја продолжува да тече континуирано сè додека постои разлика меѓу концентрацијата на $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ на површината на електродата и нивните концентрации во внатрешноста на растворот.^{1*}

Иако потенцијалот приложен на работната електрода го определува протокот на фарадеевската струја, големината на струјата е одредена со брзината на оксидационата или редукционата реакција што се одвива на површината на електродата. На брзината на електрохемиската реакција влијаат два фактори: брзината со која реактантите и продуктите се транспортираат до и од површината на електродата, и брзината на размената на електроните меѓу електродата и реактантите и продуктите од растворот.

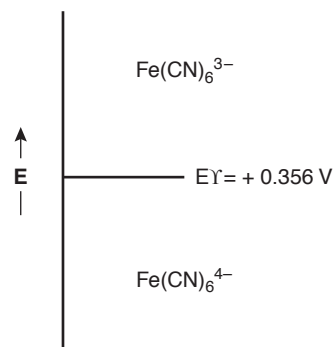
Влијание на преносот на масата врз фарадеевската струја Постојат три начини на **транспорт на масата** кои влијаат на брзината со која реактантите и продуктите се пренесуваат до и од површината на електродата: дифузија, миграција и конвекција. До **дифузија**, од област со повисока концентрација кон област со пониска концентрација, доаѓа кога концентрацијата на јони или молекули на површината на електродата се разликува од соодветните концентрации во внатрешноста на растворот. Кога потенцијалот применет на работната електрода е доволен за да се оксидира или редуцира аналитот на површината на електродата, се воспоставува концентрационен градиент сличен на оној прикажан на слика 11.31. Волуменот од растворот во кој постои концентрационен градиент се нарекува **дифузен слој**. Ако се исклучат другите начини за транспорт на масата, ширината на дифузниот слој, δ , се зголемува со тек на време како што се намалува концентрацијата од реактантите блиску до површината на електродата. Оттука, уделот на дифузијата во брзината на транспортот на масата е функција од времето.

* Површината на работната електрода во волтаметријата е значително помала во однос на електродата што се користи во кулометријата. Соодветно на тоа, многу мал дел од аналитот учествува во електролизата, така што концентрацијата на аналитот во растворот останува, во суштина, непроменета.



Слика 11.28

Типична електрохемиска ќелија што се користи за волтаметријата.



Слика 11.29

Скалест дијаграм, за $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ редокс полуреакција.

пренос на маса

Движење на материјата кон или од површината на електродата.

дифузија

Движење на материјата како резултат на концентрациски градиент.

дифузен слој

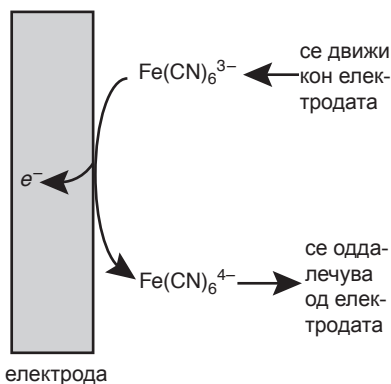
Слој од раствор околу електродата, во кој дифузијата е единствениот начин на пренос на маса.

конвекција

Движење на материјата како одговор на механичка сила, како, на пр., мешање на растворот.

миграција

Движење на катјоните или анјоните како одговор на воспоставениот потенцијал.

**Слика 11.30**

Шематски приказ на транспортот на Fe(CN)_6^{3-} кон електродата и Fe(CN)_6^{4-} од електродата, поради редукција на Fe(CN)_6^{3-} .

**Слика 11.31**

Концентрациони градиенти, за аналит во отсуство на конвекција, што ја прикажуваат временски зависната промена на дифузијата, како начин за пренос на маса.

нефарадеевска струја

Струја во електрохемиската ќелија којашто не е резултат на редокс реакција.

До **конвекција** доаѓа кога се користи механички начин за придвижување на реактантите кон електродата и за отстранување на продуктите од електродата. Најчест начин за воспоставување конвекција е мешање на растворот со мешалка. Други начини се ротација на електродата или вградување на електродата во проточна ќелија.

Последниот начин на пренос на маса е **миграција**, до која доаѓа кога честичките со полнеж во растворот се привлекуваат или се одбиваат од страна на електродата, чија површина има позитивен или негативен полнеж. Така, ако електродата е позитивно наелектризирана, негативните честички се движат кон електродата, додека позитивните честички се движат кон внатрешноста од растворот. За разлика од дифузијата и конвекцијата, миграцијата влијае само на транспортот на масата на наелектризираните честички.

Флукот на материјата кон и од површината на електродата е комплексна функција од сите три начини на пренос на масата. Во граничен случај, кога дифузијата е единствениот значаен начин на пренос на масата на реактантите и на продуктите, струјата во волтаметриската ќелија е дадена со равенката

$$i = \frac{nFAD(C_{\text{раствор}} - C_{x=0})}{\delta} \quad 11.33$$

каде n е бројот на електрони кои се пренесуваат во редокс реакцијата, F е фарадеевска константа, A е површина на електродата, D е коефициент на дифузија за реактантите или за продуктите, $C_{\text{раствор}}$ и $C_{x=0}$ се концентрации на аналитот во растворот и на површината на електродата, а δ е дебелина на дифузниот слој.

За да важи равенката 11.33, конвекцијата и миграцијата не смеат да го попречуваат формирањето на дифузниот слој помеѓу електродата и растворот. Миграцијата се попречува со додавање на инертен електролитен раствор со висока концентрација, на аналитичкиот раствор. Јони со сличен полнеж подеднакво се привлекуваат или се одбиваат од површината на електродата и затоа веројатноста за нивна миграција е иста. Но, големиот вишок инертни јони условува само мал број реактанти и продукти да се движат како резултат на миграцијата. Иако конвекцијата може лесно да се елиминира доколку физички не се меша растворот, понекогаш е пожелно да се меша растворот или да се пропушта низ електрохемиска проточна ќелија. За среќа, динамиката на движењето на флуидот преку површината на електродата резултира со мал дифузионен слој, со типична дебелина од 0,001 до 0,01 cm, во кој брзината на пренос на маса со конвекција се намалува до вредност нула (слика 11.32).

Влијание на кинетиката на преносот на електрони на фарадеевската струја

Брзината на транспорт на масата е еден од факторите коишто влијаат врз струјата кај волтаметриските мерења. На струјата влијае и брзината на преносот на електроните помеѓу електродите и реактантите и продуктите во растворот. Кога кинетиката на преносот на електрони е брза, редокс реакцијата е во рамнотежа и концентрациите на реактантите и на продуктите на електродата се определени со Нернстовата равенка. Ваквите системи се сметаат за електрохемиски реверзибилни. Кај други системи, кога кинетиките на пренос на електрони се доволно бавни, концентрацијата на реактантите и на продуктите на површината на електродата, а со тоа и струјата, се разликуваат од оние предвидени со Нернстовата равенка. Во таков случај, системот е електрохемиски ирреверзибилен.

Нефарадеевска струја Фарадеевската струја настанува при редокс реакцијата на површината на електродата. Во електрохемиската ќелија може да се појават и други струи, коишто не се поврзани со редокс реакција. Овие струи се наречени нефарадеевски струи, и мора да се земат предвид доколку треба да се одреди фарадеевската компонента на измерената струја.

Најважен пример на нефааредееска струја претставува струјата што се јавува при промена на електродниот потенцијал. При дискусијата за миграцијата, како начин на пренос на маса, беше напоменато дека негативно наелектризираните честички од растворот се приближуваат кон позитивната електрода, а позитивно наелектризираните честички се оддалечуваат од истата електрода. Ако инертен електролит учествува во миграцијата, како резултат од тоа движење се формира површински граничен слој, со специфична структура, наречен електричен двослој, или EDL (electrical double layer). Точната структура на овој слој излегува од рамките на овој текст. Движењето на овие наелектризираните честички низ растворот доведува до појава на краткотрајна, нефааредееска капацитетна струја. Промената на потенцијалот на електродата предизвикува промена во структурата на EDL при што настанува слаба капацитетна струја.

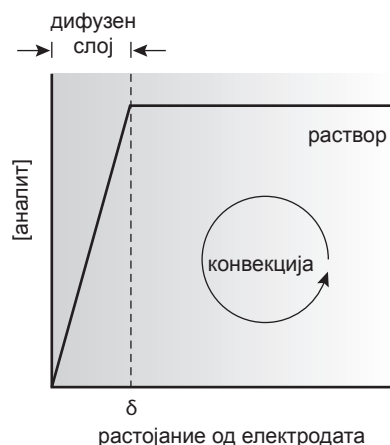
Резидуална струја Дури и во отсуство на аналит, низ електрохемиската ќелија постојано протекува слаба струја. Оваа струја, којашто се нарекува **резидуална струја**, се состои од две компоненти: фааредееска струја што потекнува од оксидација и редукција на траги од онечистувања, и капацитетна струја. Методите за разграничување на фааредееската струја и резидуалната струја се разгледуваат понатаму во ова поглавје.

11Г.3 Форма на волтамограми

Неколку експериментални фактори влијаат на формата на волтамограмот, од кои најважен е начинот на кој се мери струјата и дали конвекцијата е вклучена во преносот на масата. И покрај мноштвото различни волтаметриски техники (некои се разгледуваат во ова поглавје), вообичаено има само три облици волтамограми (слика 11.33).

Волтамограмот на слика 11.33а се карактеризира со струја која расте од фонска резидуална струја до гранична струја, за потенцијали на кои аналитот се оксидира или се редуцира. Бидејќи големината на фааредееската струја е обратнопропорционална од δ (равенка 11.33), граничната струја покажува дека дебелината на дифузниот слој останува константна. Наједноставна метода за добивање гранична струја е мешање на растворот (слика 11.32). Тоа може да се изведува со магнетна мешалка или со ротирање на електродата. Волтаметриската техника којашто ја вклучува конвекцијата со механичко мешање се нарекува **хидродинамична волтаметрија**. Кога нема конвекција, дебелината на дифузионниот слој се зголемува со тек на време (слика 11.31) и резултира со струен пик на местото на граничната струја (слика 11.33б).

Кај волтамограмите на слика 11.33а и 11.33б, струјата се следи како функција од приложениот потенцијал. Алтернативно, може да се мери промената на струјата



Слика 11.32

Концентрационен градиент, за аналит, при што е показано влијанието на дифузијата и конвекцијата како начини за пренос на маса.

електричен двослој

Граничен слој меѓу позитивно или негативно наелектризирана електрода и негативно или позитивно наелектризиран слој раствор што е во контакт со електродата.

капацитетна струја

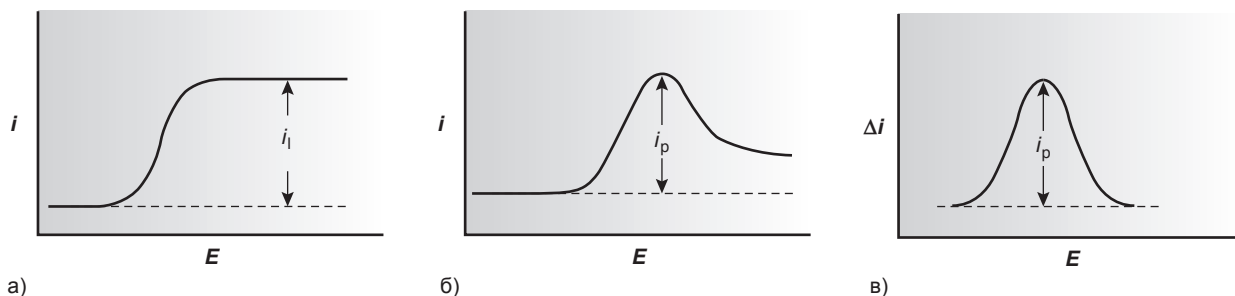
Струја во електрохемиската ќелија што се јавува поради формирање на електричниот двослој.

резидуална струја

Струја што се јавува во електрохемиската ќелија дури и во отсуство на аналит

хидродинамична волтаметрија

Варијанта на волтаметријата, во која растворот механички се меша.



Слика 11.33

Вообичаени форми на волтамограми

во зависност од промената на потенцијалот. Добиениот волтамограм, прикажан на слика 11.33в, исто така се карактеризира со пик од струјата.

11Г.4 Квантитативни и квалитативни аспекти на волтаметријата

Волтамограмот е опишан погоре како електрохемиски еквивалент на спектарот во спектроскопијата. Во оваа секција акцент е ставен на квантитативните и квалитативните информации што може да се добијат од еден волтамограм. Квантитативните информации се добиваат со поврзување на струјата со концентрацијата на аналитот, во внатрешноста од растворот. Квалитативните информации од волтамограмите се добиваат преку стандардниот потенцијал за редокс реакцијата. За поедноставување, прикажани се волтамограми слични на оној, прикажан на слика 11.33а.

Определување на концентрација Како пример, земена е редокс реакција на работната електрода



и дека на почетокот во растворот е присутен само О. Струјата е условена од брзината со која О дифундира низ статичниот дифузен слој (в. слика 11.32) и е дадена со равенката 11.33, односно

$$i = K_O([O]_{\text{раствор}} - [O]_{x=0}) \quad 11.35$$

каде K_O е константа еднаква на $nFAD_O/\delta$. Кога ќе се постигне граничната струја, концентрацијата на О на површината на електродата е нула, и оваа равенка се поедноставува до

$$i_{\text{гранична}} = K_O[O]_{\text{раствор}} \quad 11.36$$

Така, граничната струја, $i_{\text{гранично}}$, е линеарна функција од концентрација на О во внатрешноста од растворот. Во таков случај, возможна е квантитативна анализа, со примена на било која стандардизирана метода, опишана во поглавје 5. Равенки слични на равенката 11.35 може да се постават и за други форми на волтаметријата, во кои пиковите на струите се поврзани со концентрацијата на аналитот во внатрешноста од растворот.

Определување на стандарден потенцијал За да се добие стандардниот или формалниот потенцијал, за реакција 11.34 од волтамограмот, потребно е да се напише Нернстовата равенка во следна форма

$$E = E_{O/R}^\circ - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[R]_{x=0}}{[O]_{x=0}} \quad 11.37$$

со членови со струја, наместо со концентрација за О и R. Со замена на равенката 11.36 во равенката 11.35 и по преуредување, се добива

$$[O]_{x=0} = \frac{i_{\text{lim}} - i}{K_O} \quad 11.38$$

За да се изведе слична равенка за концентрацијата на R на површината на електродата, треба

$$i = K_R([R]_{x=0} - [R]_{\text{раствор}})$$

Кога концентрацијата на R во растворот е нула, оваа равенка се поедноставува до

$$i = K_R[R]_{x=0}$$

и

$$[R]_{x=0} = \frac{i}{K_R} \quad 11.39$$

Со замена на равенките 11.39 и 11.38 во равенката 11.37 и со преуредување се добива:

$$E = E_{O/R}^o - \frac{0,05916}{n} \log \frac{K_o}{K_R} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{i}{i_{\text{гранична}} - i} \quad 11.40$$

Кога струјата изнесува половина од граничната струја

$$i = \frac{1}{2} i_{\text{гранична}}$$

равенката 11.40 се поедноставува до

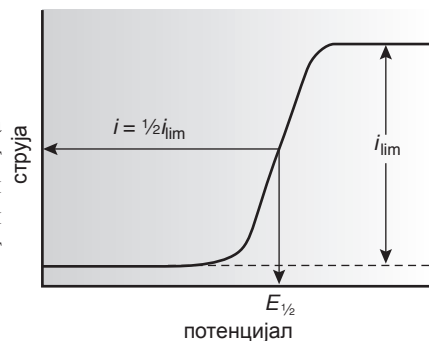
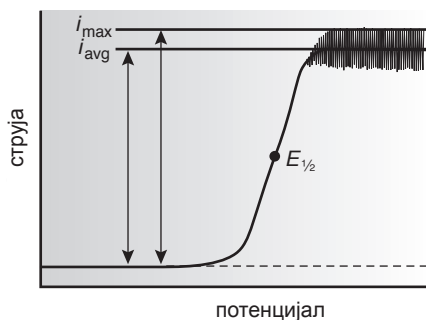
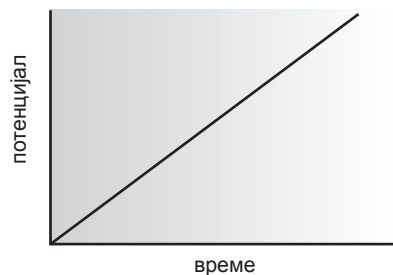
$$E = E_{O/R}^o - \frac{0,05916}{n} \log \frac{K_o}{K_R} \quad 11.41$$

каде $E_{1/2}$ е полубранов потенцијал (слика 11.34). Ако K_O е приближно еднакво на K_R , што е чест случај, тогаш полубрановиот потенцијал е еднаков на стандардниот потенцијал. Не смее да се заборави дека равенката 11.41 важи само за електрохемиски реверзибилни, редокс реакции. За определување на стандардниот потенцијал на редокс реакциите може да се користат и волтаметриските техники што мерат потенцијали на врвот.

11Г.5 Волтаметриски техники

Голем број волтаметриски техники рутински се користат за квалитативни и квантитативни анализи. Неколку од овие методи накратко се опишани во оваа секција.

Поларографија Првото волтаметриско испитување било извршено со нормална **поларографија** со капечка живина електрода. Во нормалната поларографија, потенцијалот линеарно се скенира при што се добиваат волтамограми како на слика 11.35. Иако поларографијата се одвива во раствор којшто не се меша механички, се добива гранична струја поради тоа што живината капка при паѓањето го меша растворот. Затоа секоја нова капка жива се формира во раствор со идентичен состав со почетниот раствор. Осцилациите на струјата се резултат на зголемувањето на живината капка, што доведува до временски зависна промена во просторот околу работната електрода.



Слика 11.34

Определување гранична струја и полубранов потенцијал со линеарна скенирачка хидродинамична волтаметрија.

поларографија

Форма на волтаметрија со примена на капечка живина електрода или електрода со статична живина капка.

Слика 11.35.

Експитационен потенцијал и волтамограм за нормална поларографија.

Граничната струја, која што се нарекува и дифузиона струја, може да се измери од максималната струја, $i_{\text{макс}}$, или од средната вредност за струјата, $i_{\text{ср}}$. Врската меѓу концентрацијата на аналитот, C_A , и граничната струја е дадена со равенката на Илкович:

$$(i_{\text{гранично}})_{\text{макс}} = 706nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_A$$

$$(i_{\text{гранично}})_{\text{ср}} = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C_A$$

каде n е бројот на електрони кои се разменуваат при редокс реакција, D е коефициент на дифузија на аналитот, m е брзина на истекување на Hg, и t е времетраењето на една капка жива. Полубрановиот потенцијал, $E_{1/2}$, дава квалитативна информација за редокс реакцијата (в. Додаток 3Д за вредностите на определени поларографски полубранови потенцијали).

Нормалната поларографија е заменета со различни форми на импулсна поларографија.¹⁶ Неколку примери се прикажани на слика 11.36. Диференцијалната импулсна поларографија (слика 11.36б), на пр., користи серија импулси на потенцијали кои се карактеризираат со временски циклус τ , време на пулсирање t_p , импулс на потенцијалот ΔE_p , и чекор на потенцијал за еден циклус ΔE_s . Вообичаените експериментални услови за диференцијална импулсна поларографија се: $t \approx 1$ s, $t_p \approx 50$ ms, $\Delta E_p \approx 50$ mV, $\Delta E_s \approx 2$ mV. Струјата се мери два пати, прво приближно 17 ms пред директниот пулс и уште еднаш, приближно 17 ms пред повратниот пулс. Разликата меѓу двете струи доведува до волтамограм во форма на пик. Другите форми на импулсна поларографија се: нормална импулсна поларографија (слика 11.36а), скалеста поларографија (слика 11.36в), и квадратно бранова (слика 11.36г). Граничната струја и струјата на врвот се директно пропорционални со концентрацијата на аналитот, а полубрановиот потенцијал и потенцијалот на врвот може да се користат за квалитативни цели. Популарноста на импулсна поларографија се должи на значителното подобрување на осетливоста и на границата на детекција, за разлика од нормалната поларографија.

Поларографијата има широка примена за анализа на метални јони и неоргански анјони како IO_3^- и NO_3^- . Со поларографија може да се проучуваат и органски соединенија што содржат функционални групи кои лесно се оксидираат или се редуцираат. Такви функционални групи се: карбонилни, карбоксилни киселини и двојни врски.

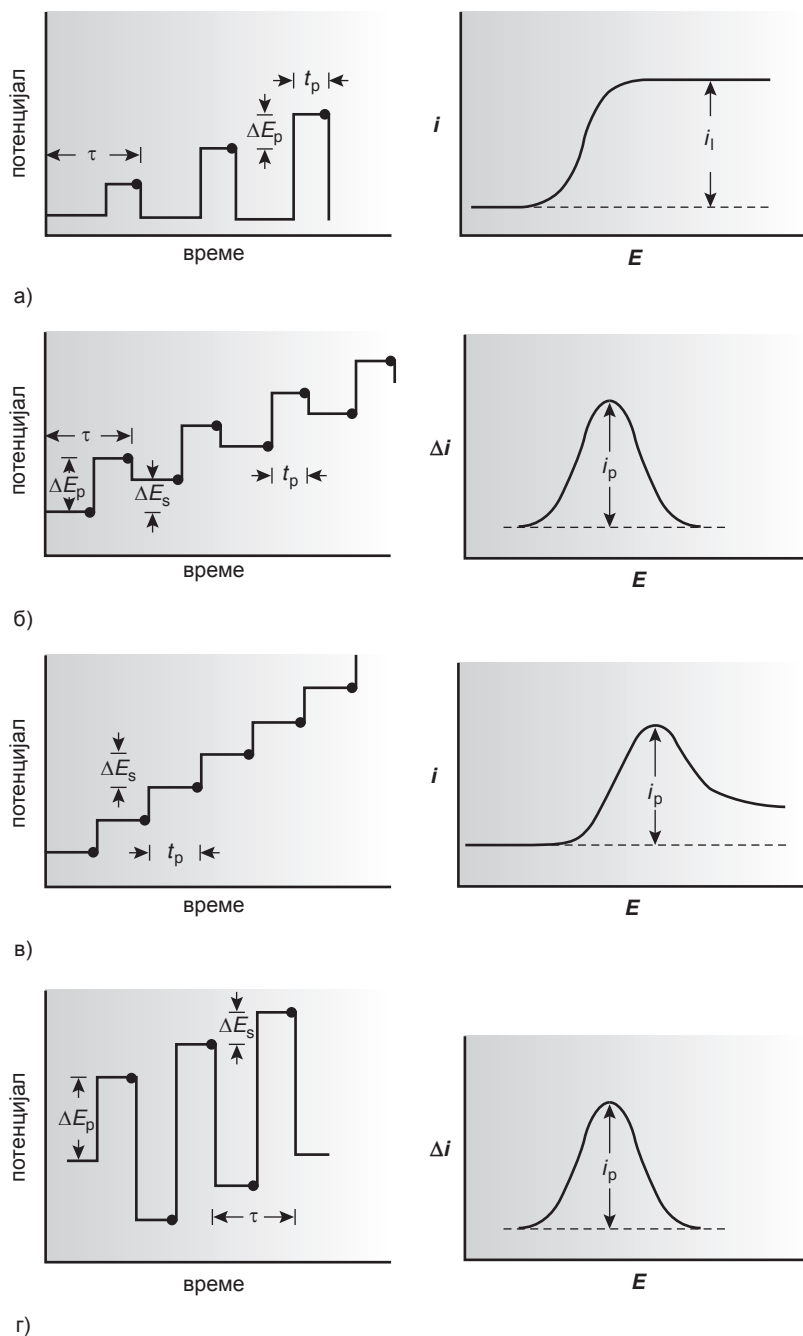
Хидродинамичка волтаметрија Во поларографијата, граничната струја се јавува затоа што секое ново паѓање на живината капка го доведува растворот во непосредна близина на електродата во неговиот почетен состав. Како што беше нагласено порано, граничната струја се добива и кога растворот се меша за време на анализата. Наједноставен начин за мешање на растворот е со магнетната мешалка. Сепак, мешањето почесто се врши со ротирање на електродата.

Во хидродинамичката волтаметрија, струјата се мери како функција од потенцијалот применет на цврстата работна електрода. Истите профили на потенцијалот што се користат во поларографијата, како што се линеарен скен или диференцијални импулси, се користат и во хидродинамичката волтаметрија. Добиените волтамограми се идентични со оние за поларографијата, освен што ги нема осцилациите на струјата коишто се резултат на растењето на живината капка. Бидејќи хидродинамичката волтаметрија не е ограничена на Hg електроди, таа може да се користи за анализа на аналити кои се редуцираат или се оксидираат при попозитивни потенцијали.

стрипинг волтаметрија

Форма на волтаметрија во која аналитот прво се наталожува на електродата, а потоа електрохемиски се симнува, или се „свлекува“, при што се следи струјата како функција од применетиот потенцијал.

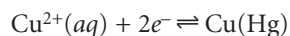
Стрипинг волтаметрија Една од најважните квантитативни волтаметриски техники е **стрипинг волтаметријата**, којашто се состои од три поврзани техники: анодна, катодна, и атсорпциона стрипинг волтаметрија. Бидејќи анодната стрипинг

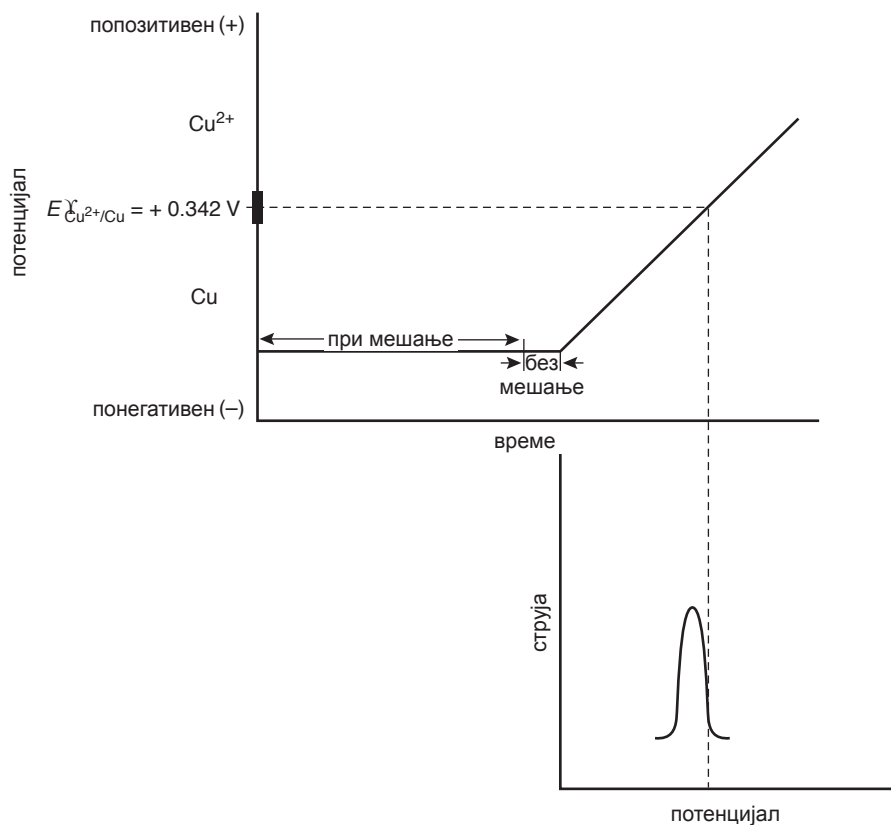

Слика 11.36

Сигнали добиени со експитационен потенцијал и волтамограми за: (а) нормална импулсна поларографија, (б) диференцијална импулсна поларографија, (в) скалеста поларографија, (г) квадратно-бранова поларографија. Објасувањата на симболите се дадени во текстот. Струјата се мери во исти временски интервали, означени со точки (•).

волтаметрија наоѓа најширока примена, таа најопширно се разгледува во оваа секција.

Анодната стрипинг волтаметрија се состои од два чекори (слика 11.37). Првиот е електролиза при контролиран потенцијал, при што работната електрода, обично висечка живина капка или филм од жива, се одржува на катоден потенцијал доволен висок за да се таложи металниот јон на електродата. На пример, реакцијата на наталожување на Cu^{2+} е:



**Слика 11.37**

Сигнал добиен од експитационен потенцијал и волтамограм за анодна стрипинг волтаметрија со висечка капка.

Овој чекор всушност служи за концентрирање на аналитот, од поголем волумен на растворот во помал волумен околу електродата. Растворот се меша за време на електролизата, за да се зголеми степенот на електроталожењето. При крајот на електроталожењето се прекинува мешањето, за да се елиминира конвекцијата како начин за транспорт на маса. Времетраењето на наталожувањето обично изнесува од 1 до 30 минути, со подолги времиња ако се анализираат аналити со пониски концентрации.

Во вториот чекор, потенцијалот се скенира анодно кон попозитивни потенцијали. Кога потенцијалот на работната електрода е доволно позитивен, аналитот се „свлекува“ од електродата, враќајќи се во растворот, во своја оксидирана форма:



За време на чекорот на „свлекувањето“, струјата се следи како функција од потенцијалот, при што се добиваат волтамограми со оформени пикови слични на оние прикажани на слика 11.37. Пикот од струјата е пропорционален со концентрацијата на аналитот во растворот.

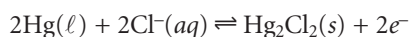
Анодната стрипинг волтаметрија е многу осетлива на експерименталните услови, коишто мора внимателно да се контролираат за да се добијат точни и прецизни резултати. Клучните променливи се однесуваат на површината на електродата со живин филм, или на големината на живината капка кај електродата со висечка капка, времето на електроталожењето, на времето на стабилизирање, на брзината на мешање и на брзината на скенирање за време на чекорот на „свлекување“. Анодната стрипинг волтаметрија дава најдобри резултати кога се користи за анализа на метали, коишто формираат амалгами со жива. Неколку такви примери се наведени во табела 11.11.

Табела 11.11 Примери на аналити коишто може да се определуваат со стрипинг волтаметрија

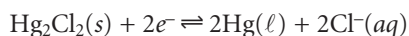
Анодна стрипинг волтаметрија	Катодна стрипинг волтаметрија	Атсорпциона стрипинг волтаметрија
бизмут	бромиди	билирубин
кадмиум	хлориди	кодеин
бакар	јодиди	кокаин
галиум	меркаптани (RSH)	дигитоксин
индиум	сулфиди	допамин
олово	тиоцијаниати	хем
талиум		моненсин
калај		тестостерон
цинк		

Преземено од W. M.; Wong, R. V. Am. Lab. November 1981, 116–128; and Wang, J. Am. Lab. May 1985, 41–50.^{17,18}

Експерименталната изведба на катодната стрипинг волтаметрија е слична на изведбата на анодната стрипинг волтаметрија, со два исклучоци. Прво, електроталожението ја вклучува и оксидацијата на Hg до Hg_2^{2+} , која потоа реагира со аналитот и формира нерастворлив филм на површината од електродата. На пример, кога аналитот е Cl^- , чекорот на електроталожението е:



Второ, „свлекувањето“ е придружено со катодно скенирање кон понегативни потенцијали, редуцирајќи ја Hg_2^{2+} повторно до Hg и враќајќи го аналитот во раствор.



Во табела 11.11 се прикажани неколку аналити коишто успешно се анализираат со стрипинг волтаметрија.

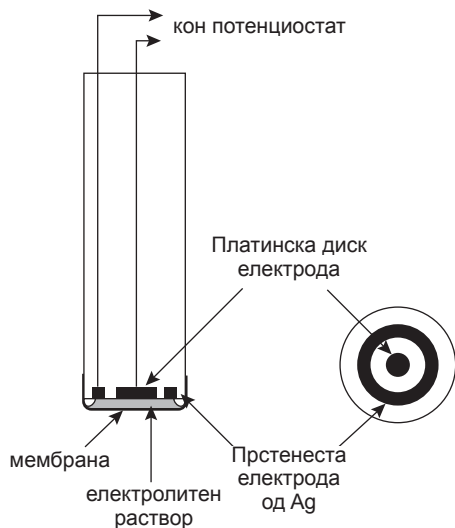
Во атсорпционата стрипинг волтаметрија, чекорот на наталожување се јавува без електролиза. Наместо тоа, аналитот се атсорбира на површината на електродата. За време на наталожувањето, електродата се одржува на потенцијал кој ја зголемува атсорпцијата. На пример, атсорпцијатата на неутрални молекули на Hg капка се зголемува ако електродата се одржува на $-0,4\text{V}$ во однос на SCE, потенцијал на кој површинскиот полнеж на живата е приближно еднаков на нула. Кога наталожувањето е завршено, потенцијалот се скенира во насока на анодата или на катодата, во зависност од тоа дали аналитот се оксидира или редуцира. Примери на соединенија, анализирани со атсорптивна стрипинг волтаметрија се дадени во табела 11.11.

Амперметрија Амперметријата е волтаметриска техника во која на работната електрода се одржува константен потенцијал, а струјата се мери како функција од времето. Резултатот што се добива при амперметриското определување не претставува волтамограм, бидејќи потенцијалот не се скенира.

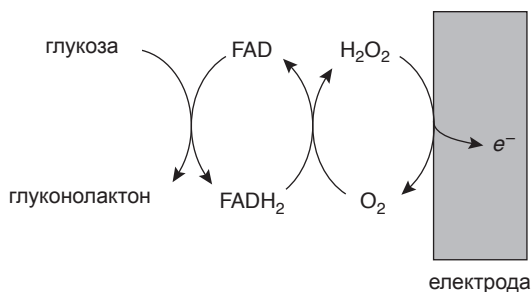
Една многу важна примена на амперметријата е конструирањето на хемиски сензори. Еден од првите амперметриски сензори, наменет за анализа на растворен O_2 во крв, бил конструиран во 1956 од страна на Кларк (L. C. Clark). Дизајнот на амперметрискиот сензор е прикажан на слика 11.38 и е сличен со потенциометриските мембрански електроди. На крајот од сензорот е поставена мембрана пропустлива за гас, и сензорот е одвоен од работната и од противелектродата со тенок слој раствор од KCl. Работната електрода е катода од платина во форма на диск, а противелектродата (анода) претставува прстен од сребро.

амперметрија

Форма на волтаметријата во која мерењето на струјата е функција од времето при константен потенцијал.

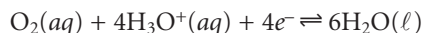
**Слика 11.38**

Кларков амперметрички сензор за определување на растворен кислород.

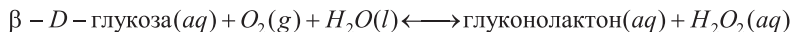
**Слика 11.39**

Шематски приказ на реакцијата на амперметричкиот биосензор со глюкозата.

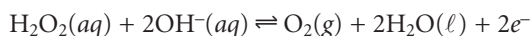
Иако неколку гасови може да дифундираат низ мембраната, меѓу кои O_2 , N_2 и CO_2 , само кислородот се редуцира на катодата.



Друг пример за амперметрички сензор е сензорот за глюкоза. Во овој случај, единечната мембрана на слика 11.38 е заменета со три мембрани. Надворешната мембрана е од поликарбонат, кој е пропустлив за глюкозата и за O_2 . Втората мембрана содржи имобилизиран препарат од глюкоза оксидаза, што ја катализира оксидацијата на глюкозата до глюконолактон и водород пероксид.



Водород пероксидот потоа дифундира низ внатрешната мембрана од целулоза ацетат, и се оксидира на платинската анода.



На слика 11.39 се сумирани реакциите што се одвиваат во овој амперметрички сензор. FAD е оксидирана форма на флавин анденин нуклеотид (активното место на ензимот глюкоза оксидаза) и $FADH_2$ е редуцирана форма на активното место. За потсетување, O_2 служи како посредник кој ги пренесува електроните до електродата. Наместо O_2 може да се користат и други посредници, на пр., $Fe(CN)_6^{3-}$.

Со промена на ензимот и на посредникот, амперметричкиот сензор даден на слика 11.39 лесно се пренаменува за анализа на други супстрати. Во амперметриските сензори може да се вградат и други биоселективни материјали. На пример, CO_2 сензор е развиен од амперметричкиот O_2 сензор со двослојна мембрана, при што едната содржи имобилизиран препарат од автотрофни бактерии. При дифузија на CO_2 низ мембраната, бактериите го конвертираат во O_2 , со што се зголемува концентрацијата на O_2 на платинската електрода.

11Г.6 Квантитативна примена

Квантитативната волтаметрија се применува за анализа на различни видови примероци, меѓу кои и примероци од животната средина, примероци за клинички и фармацевтски анализи, примероци од челици, бензини и масла.

Избор на волтаметричка техника Изборот на волтаметричка техника што ќе се користи зависи од карактеристиките на примерокот, како што се очекуваната концентрација на аналитот и локацијата на примерокот. Амперметријата е најсоодветна за детектор во проточни системи или како селективен сензор за брза анализа на еден аналит. Мобилноста на амперметриските сензори, кои се слични со потенциометриските сензори, ги прави идеални за анализи на терен.

Пулсирачката поларографија и стрипинг волтаметрија често се користат наизменично, иако секоја од нив има свои предности и недостатоци. Пулсирачката поларографија е поприменлива за анализа на широк дијапазон неоргански и органски аналити, додека примената на анодната или катодната стрипинг волтаметрија е ограничена од потребата за претконцентрирање на аналитот на површината на електродата.

Кога е можна примената и на пулсирачката поларографија и на анодната стрипинг волтаметрија, за изборот е одлучувачка очекуваната концентрација на аналитот и потребната прецизност и точност. Границата на детекција за нормалната импулсна поларографија, општо земено, е од редот на големина 10^{-6} - 10^{-7} M, додека за

диференцијалната импулсна поларографија, за скалестата и за квадратнобрановата поларографија се движи од 10^{-7} М до 10^{-8} М. Претконцентрирањето на анализот кај стрипинг волтаметријата ја намалува границата на детекција за голем број аналити до вредност од 10^{-10} М. Од друга страна, пак, струјата кај стрипинг волтаметријата е многу поосетлива на промени во експерименталните услови во споредба со поларографијата, што може да доведе до помала прецизност и точност.

Анодната стрипинг волтаметрија е подложна и на случајни интерференции кога два метали, како, на пр., Cu и Zn, формираат интерметално соединение во живиниот амалгам. Потенцијалот на електроталожењето за Zn^{2+} е доволно негативен за да се таложи и присутниот Cu^{2+} . По електроталожењето, во живиниот амалгам се формираат интерметални соединенија, како што се $CuZn$ и $CuZn_2$. За време на чекорот на „свлекувањето“, цинкот се ослободува од интерметалното соединение на потенцијал близок до оној на бакарот, со што се намалува струјата за цинкот а се зголемува струјата за бакарот. Овој проблем често може да се надмине со додавање на трет елемент кој формира силно интерметално соединение со металот што пречи. Така, додавањето Ga^{2+} го намалува овој проблем преку формирање на интерметални соединенија на Cu и Ga.

Корекција за резидуалната струја При квантитативните анализи, сигналот за анализот мора да се коригира за вредност на сигналот што потекнува од други извори. Вкупната измерена струја при секој волтаметриски експеримент, $i_{\text{вк}}$, се состои од два дела: струја што се јавува како резултат на оксидација или редукција на анализот, i_a , и фонска или резидуална струја i_r .

$$i_{\text{вк}} = i_a + i_r$$

Резидуалната струја потекнува од два извори. Еден е фарадеевската струја поради оксидација или редукција на онечистувањата, во траги, во примерокот, i_i , другиот извор е капацитетната струја, i_{ch} , која е присутна при секоја промена на потенцијалот на работната електрода.

$$i_r = i_i + i_{\text{ch}}$$

Фарадеевската струја, којашто потекнува од онечистувањето, вообичаено се намалува со внимателна подготовка на примероците. На пример, едно од важните онечистувања е растворен O_2 кој се редуцура прво до H_2O_2 а потоа до H_2O . Растворениот кислород се отстранува со пропуштање на меурчиња на инертен гас, на пр., азот, низ растворот, пред анализата.

За коригирање на резидуалната струја најчесто се користат две методи. Една метода е да се екстраполира вкупната измерена струја кога фарадеевската струја на анализот е нула. Оваа метода е прикажана на волтамограмите кои се вклучени во ова поглавје. Предноста на методата е што не се потребни дополнителни податоци. Од друга страна, пак, при екстраполацијата се подразбира дека промената на резидуалната струја со потенцијалот е предвидлива, што често не е случај. Втор, поригорозен пристап е да се добие волтамограм за соодветна слепа проба. Резидуалната струја на слепата проба потоа се одзема од вкупната струја што се добива за примерокот.

Анализа на една компонента Анализата на примероци што содржат само една електроактивна компонента е директна. За да се утврди врската меѓу струјата и концентрацијата на анализот може да се користат методите за стандардизација, за кои стануваше збор во поглавјето 5.

Пример 11.10

Концентрацијата на As(III) во води може да се определи со диференцијална импулсна поларографија во 1M HCl. Почетниот потенцијал се поставува на -0,1V наспроти SCE и се скенира кон пониски потенцијали со брзина 5 mV/s. Редукцијата на As(III) до As(0) се одвива на потенцијал од околу -0,44V наспроти SCE. Струите на врвовите, коригирани за резидуалната струја, за серија стандардни раствори, се дадени во следнава табела.

[As(III)] (M)	i_p (μA)
$1,00 \times 10^{-6}$	0,298
$3,00 \times 10^{-6}$	0,947
$6,00 \times 10^{-6}$	1,83
$9,00 \times 10^{-6}$	2,72

Која е концентрацијата на As(III) во примерокот од вода ако струјата на пикот, при исти услови, изнесува 1,37 μA ?

РЕШЕНИЕ

Со линеарна регресија се добива равенка на калибрационата крива

$$i_p(\mu A) = 0,0176 + 3,01 \times 10^5 [As(III)]$$

Со замена на струјата на пикот за примерокот во равенката за регресија, се добива вредноста за концентрацијата на As(III) еднаква на $4,49 \times 10^{-6} M$.

Пример 11.11

Количеството бакар во примерок морска вода е определено со анодна стрипинг волтаметрија со метода на стандардни додатоци. Кога се анализира примерок од 50 mL, струјата на почетокот е 0,886 μA . Со додавање на 50 μL раствор на Cu^{2+} со концентрација 10 ppm, се добива струја на пикот од 2,52 μA . Пресметајте ја концентрацијата на бакарот во ppm во примерокот морска вода.

РЕШЕНИЕ

Пиковите од струјата во анодната стрипинг волтаметрија претставуваат линеарна функција од концентрацијата

$$i_p = k(\text{ppm } Cu^{2+})$$

каде k е константа. Така, за примерокот се запишува

$$0,886 = k(\text{ppm } Cu^{2+})$$

а за стандардниот додаток

$$2.52 = k \left[\frac{0,0500 \text{ L}}{0,0500 \text{ L} + 5,00 \times 10^{-6} \text{ L}} (\text{ppm } Cu^{2+}) + \frac{5,00 \times 10^{-6} \text{ L}}{0,0500 \text{ L} + 5,00 \times 10^{-6} \text{ L}} (10,0 \text{ ppm}) \right]$$

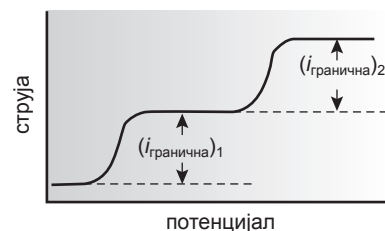
Со решавање на првата равенка по k , со замена во втората равенка и со поедноставување, се добива

$$2,52 = 0,8859 + \frac{(8,859 \times 10^{-5})(10,0 \text{ ppm})}{(\text{ppm Cu}^{2+})}$$

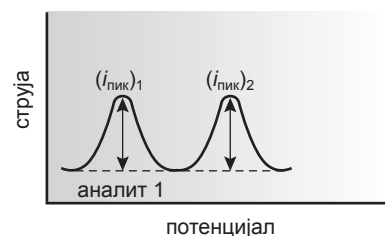
Со решавањето на равенката се добива концентрацијата на Cu^{2+} од $5,42 \times 10^{-4}$ ppm т.е. 0,542 ppb.

Повеќекомпонентна анализа Една од предностите на волтаметријата, како квантитативна метода за анализа, е можноста за анализирање на два или повеќе аналити во ист примерок. Сè додека компонентите се однесуваат независно, добиениот волтамограм за повеќекомпонентна смеша е збир на соодветни поединечни волтамограми. Ако раздвојувањето помеѓу полубрановите потенцијали или потенцијалите на пиковите е доволно големо, секоја компонента може одделно да се определи, како таа да е единствената компонента во примерокот (слика 11.40). Минималното раздвојување меѓу полубрановите потенцијали или потенцијалите на врвовите, за независна анализа на две компоненти, зависи од неколку фактори, меѓу кои и видот на електродата и сигналот на експитациониот потенцијал. За нормалната поларографија, раздвојувањето мора да биде најмалку $\pm 0,2\text{--}0,3 \text{ V}$, а за диференцијалната импулсна волтаметрија е потребно минимално раздвојување од $\pm 0,04\text{--}0,05 \text{ V}$.

Кога преклопувањето меѓу волтамограмите за две компоненти ја спречува независната анализа, симултаната анализа е слична со онаа која се користи во спектрофотометијата. Пример за таков пристап е даден во примерот 11.12.



а)



б)

Слика 11.40

Волтамограмите покажуваат независна анализа на две компоненти.

Пример

Пример 11.12

Анализата на смеша од индиум и кадмиум во $0,1 \text{ M HCl}$, со диференцијална импулсна поларографија, е сложена поради преклопување на нивните волтамограми²⁰. Потенцијалот на пикот за индиум изнесува $-0,557 \text{ V}$, а за кадмиум $-0,597 \text{ V}$. При анализа на стандарден раствор од индиум со $0,800 \text{ ppm In}$, струјата на пикот (во арбитарни единици) изнесува $200,5$ при $-0,557 \text{ V}$ и $87,5$ при $-0,597 \text{ V}$. Стандарден раствор од кадмиум со $-0,793 \text{ ppm Cd}$ дава струја на пикот $58,5$ при $-0,557 \text{ V}$ и $128,5$ при $-0,597 \text{ V}$. Колкава е концентрацијата на индиумот и кадмиумот во примерокот, ако струјата на пикот е $167,0$ при потенцијал од $-0,557 \text{ V}$ и $99,5$ при потенцијал од $-0,597 \text{ V}$?

РЕШЕНИЕ

Пикот од струјата кај диференцијалната импулсна поларографија претставува линеарна функција од концентрацијата на аналитот, така

$$i_p = k(\text{ppm аналит})$$

каде k е константа којашто зависи од аналитот и применетиот потенцијал. За да се определи концентрацијата на индиумот и кадмиумот во примерокот, мора прво да се определи вредноста за k за секој аналит, при секој од потенцијалите. За поедноставување, потенцијалот од $-0,557 \text{ V}$ е обележан како E_1 , а од $-0,597 \text{ V}$ како E_2 . Вредностите за k ќе бидат

$$k_{\text{In}, E_1} = \frac{200,5}{0,800 \text{ ppm}} = 250,6 \text{ ppm}^{-1} \quad k_{\text{In}, E_2} = \frac{87,5}{0,800 \text{ ppm}} = 109,4 \text{ ppm}^{-1}$$

$$k_{\text{Cd},E1} = \frac{58,5}{0,793 \text{ ppm}} = 73,8 \text{ ppm}^{-1} \quad k_{\text{Cd},E2} = \frac{128,5}{0,793 \text{ ppm}} = 162,0 \text{ ppm}^{-1}$$

Потоа се пишуваат симултаните равенки за струјата при двата потенцијали

$$i_{E1} = 250,6 \text{ ppm}^{-1} (\text{ppm In}) + 73,8 \text{ ppm}^{-1} (\text{ppm Cd}) = 167,0$$

$$i_{E2} = 109,4 \text{ ppm}^{-1} (\text{ppm In}) + 162,0 \text{ ppm}^{-1} (\text{ppm Cd}) = 99,5$$

Со решавање на равенките, што е оставено како вежба, се добива концентрација на индиум од 0,606 ppm, и концентрација на кадмиум 0,205 ppm.

Примероци од животната средина Една од областите во кои квантитативната волтаметрија има значајна примена е анализата на метали присутни во траги, во примероци од животната средина. Најчести примероци се природни води, меѓу кои подземни води, езера, реки и потоци, морската вода, дождовница и снег. Концентрацијата на метали присутни во концентрациско ниво на делови на милијарда (ppb), може да се определи со диференцијална импулсна поларографија, додека со анодна стрипинг волтаметрија може да се определуваат метали присутни во траги од ред на големина делови од трилион (ppt). Комбинацијата на ниската граница на детекција и можноста за симултана анализа на неколку аналити ја прави диференцијалната импулсна волтаметрија идеална за анализа на ваков вид примероци.

Една интересна примена на анодна стрипинг волтаметрија во анализата на природни води е одредувањето на специјацијата, односно на хемиската форма на металите присутни во траги. Специјацијата на металите во траги е важна бидејќи нивната биорасположливост, токсичноста и можноста за транспорт низ животната средина често зависи од нивната хемиска форма. На пример, металите присутни во траги силно врзани за колоидни честички се достапни за водните животни форми и, затоа, не се токсични. За жал, со анодната стрипинг волтаметрија не може да се прави разлика меѓу блиски хемиски видови на металите, како, на пр., Pb^{2+} и PbCl^+ , коишто даваат само еден стрипинг пик. Наместо тоа, металите присутни во траги се поделени не неколку „оперативно дефинирани“ категории кои се важни за животната средина.

Развиени се неколку шеми за специјација,²¹ но овде е прикажана само шемата предложена од Бетли (Batley) и Флоренс (Florence)²² која се користи во комбинација на анодна стрипинг волтаметрија со јонска размена и UV зрачење за раздвојување на растворливи метали во седум класи. Анодната стрипинг волтаметрија во ацетатен пуфер со pH 4,8 се користи за да се раздвојат различни нестабилни метали присутни како хидратирани јони, врзани во слаби комплекси или слабо врзани на колоидна површина, од оние метали кои се врзани во силен комплекс или се силно адсорбирани. На електродата ќе се таложат само оние метали кошто се слабо хидратизирани, врзани во слаб комплекс или слабо адсорбирани. Јонската размена и UV зрачењето се користат за понатамошно раздвојување на металите. За раздвојување на металите во јонска форма и силно врзаните метали, се користи јоноизменувачка смола Chelex-100, додека, пак, UV зрачењето се користи за раздвојување на метали врзани за органски и неоргански фази. Во табела 11.12 е покажано како се поделени металите во седум класи, користејќи ги овие три експериментални техники. На пример, анализата на примероци од морска вода покажува дека кадмиумот, бакарот и оловото се главно присутни како нестабилни

Табела 11.12 Специјација на растворливите метали во траги, според шемата на Бетли (Bately) и Флоренс (Florence)²²

Метода	Специјација на растворливи метали						
ASV	Нестабилни метали			Стабилни или врзани метали			
Јонска раз-мена	Отстранети	Неотстранети		Отстранети	Неотстранети		
UV радијација		ослободени	неослободени	ослободени	неослободени	ослободени	неослободени
Опис	слободни метални јони, нестабилни органски комплекси и нестабилни неоргански комплекси	нестабилни органски комплекси и нестабилни метали атсорбирани на органски соединенија	нестабилни не-органски комплекси и нестабилни метали атсорбирани на органски соединенија	стабилни органски комплекси	стабилни не-органски комплекси	стабилни органски комплекси и стабилни метали атсорбирани на органски соединенија	стабилни не-органски комплекси и стабилни метали атсорбирани на органски соединенија
Група	I	II	III	IV	V	VI	VII

органски комплекси или нестабилни атсорбати на органски колоиди (в. група II, табела 11.12).

Диференцијалната импулсна поларографија и стрипинг волтаметријата се применуваат за анализа на траги од метали во честички од воздух, во лебдечка пепел од печки за согорување отпад, во карпи, минерали и седименти. Се разбира, металите присутни во траги, пред волтаметриска анализа, се преведуваат во раствор, со растворање во киселина или со екстракција.

Амперметриските сензори може да се користат и за анализа на примероци од животната средина. На пример, сензорот за растворен кислород, опишан погоре, рутински се користи за определување на растворен кислород и на биохемиската потрошувачка на кислород (BOD) во чисти и во отпадни води. Последниов тест, кој всушност претставува мера за количеството кислород, потребно на водните бактерии, во текот на разложувањето на органските материи, е важен за оцена на ефикасноста на третманот на отпадните води во постројките за пречистување, и за следење на органските загадувачи во природните води. Високата потрошувачка на кислород соодветствува на висока концентрација на органски материи што може сериозно да го намали нивото на растворен кислород во водата. За следење на анјонски сурфактанти во води, како и за CO_2 , H_2SO_4 и NH_3 во атмосферските гасови, конструирани се други амперметриски сензори.¹⁹

Клинички примероци Диференцијалната импулсна поларографија и стрипинг волтаметријата се користат за определување концентрација на метали присутни во траги, во различни матрици, меѓу кои крв, урина и примероци од ткива. Определувањето на олово во крвта е важно за констатирање на труење со олово. Бидејќи концентрацијата на оловото во крвта е многу ниска, како метода на анализа често се применува анодната стрипинг волтаметрија. Анализата е сложена поради присуство на протеини кои може да се апсорбираат на површината на живината електрода и да го попречуваат електроталожењето на оловото и неговото „свлекување“. Освен тоа, протеините може да го спречат електроталожењето на оловото и со негово сврзување во стабилен комплекс. Затоа, примероците крв, пред анализата, прво се разложуваат со киселини или се жарат. Диференцијалната импулсна поларографија е една од малкуте техники што може да се користат за рутинска квантитативна анализа на лекови во биолошки течности, при концентрации помали од 10^{-6} M.²³ И амперметриските сензори, базирани на ензимска катализа имаат широка примена.²⁴ Во табела 11.13 е дадена листа на неколку ензимски амперметриски сензори.

Табела 11.13 Примери на амперметриски биосензори

Аналит	Ензим	детектирани видови
Холин	холин оксидаза	H ₂ O ₂
етанол	алкохол оксидаза	H ₂ O ₂
формалдехид	формалдехид дехидрогеназа	NADH ^a
глюкоза	глюкоза оксидаза	H ₂ O ₂
глутамин	глутаминаза, глутамат оксидаза	H ₂ O ₂
глицерол	глицерол дехидрогеназа	NADH, O ₂
лактат	лактат оксидаза	H ₂ O ₂
фенол	полифенол оксидаза	Хинон
неоргански фосфор	нуклеозид фосфорилаза	O ₂

Преземено од: Compiled from Cammann, K.; Lemke, U.; Rohen, A.; et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1991, 30, 516–539.

^aNADH е редуцираната форма на никотинамид аденин динуклеотид.

Други видови примероци Освен за примероци од животната средина и за клинички примероци, диференцијалната импулсна поларографија и стрипинг волтаметријата може да се користат и за анализа на метали во траги и во други видови примероци, како што се примероци од храна, челици, легури, бензини, остатоци од барутни честички и фармацевтски препарати. Волтаметријата е, исто така, важна за квантитативна анализа на органски супстанции, а особено во фармацевтската индустрија, во која се користи за определување на концентрацијата на лекови и витамински препарати.²³ На пример, волтаметриски методи биле развиени за квантитативна анализа на витамин А, ниацинамид и рибофлавин. Кога соединението од интерес не е електроактивно, тоа често може да се преведе во електроактивна форма. Таков пример за примена на диференцијалната импулсна поларографија е определувањето на сулфаниламид, при кое аналитот се преведува во електроактивна азо боја, сврзувајќи го со аминосулфонска киселина и 1-нафтол.

Репрезентативни методи

Метода 11.3 Определување на хлоропромазин²⁵

Опис на методата. Количеството на хлоропромазин во фармацевтски препарат се определува волтаметриски со графитна работна електрода, без мешање на растворот. Калибрацијата се врши со методата на стандарден додаток.

Постапка Се става 10,00 mL раствор на 0,01 M HCl и 0.1 M KCl во електрохемиската ќелија. Се ставаат графитната електрода и платинската помошна електрода, и SCE како референтна електрода во ќелијата и се снима волтамограм од +0,2 V до 2,0 V, со брзина на скенирање од 50 mV/s. Се мери соодветно количество фармацевтски препарат и се раствора во мало количество од електролитот. Растворот се пренесува во тиквичка од 100 mL и се разредува со електролитот до ознаката. Се филтрира мало количество од разредениот раствор и 1 mL од него се пренесува во волтаметриската ќелија. Се промешува содржината на волтаметриската ќелија и се остава растворот да стои 10 s пред снимањето на волтамограмот. Се враќа потенцијалот на +0.2 V и се додава 1 mL стандард хромазепин и се снима волтамограмот. Да се определи уделот на хромазепин во препаратот, во % w/w.

Прашања

1. Дали хромазепинот се оксидира или се редуцира на графитната работна електрода?
Бидејќи насоката на скенирање е кон попозитивни потенцијали, хромазепинот се оксидира на графитната електрода,

- продолжува

2. Зошто не е неопходно да се отстрани растворениот кислород од растворот, пред снимањето на волтамограмот?

Растворениот кислород претставува проблем кога се скенира кон понегативни потенцијали, при кои неговата редукција може да предизвика значителна катодна струја. Во оваа постапка, скенирањето се врши кон попозитивни потенцијали и се генерира анодна струја; така, растворениот кислород не е реагенс кој предизвикува интерференција.

3. Зошто, по мешањето на содржината на електрохемиската ќелија, треба да се почека 10 s пред снимање на волтамограмот?

Со мешање на растворот доаѓа до конвекција, и чекањето овозможува конвекцијата да престане.

4. При подготовка на примерок за анализа, растворот се филтрира. Зошто не е неопходно да се собере целиот филтрат за мерењето?

Анализата е пример за техника на концентрирање. Откако почетниот примерок ќе се разрежи до 100 mL, секоја порција од растворот од примерокот, дури и онаа добена со филтрирање, може да се користи за анализа.

11Г.7 Примени за карактеризација

Во претходната секција беше покажано како волтаметријата може да се користи за определување концентрација на одреден аналит. Волтаметријата може да се користи и за добивање дополнителни информации, меѓу кои и потврда за електрохемиска реверзибилност, за определување на број на електрони разменети во дадена редокс реакција, и за определување на рамнотежни константи, за поврзани хемиски реакции. Оваа дискусија е ограничена на примената на волтаметриски техники коишто даваат гранични струи, макар што и другите волтаметриски техники може да се користат за добивање на истите информации.

Електрохемиска реверзибилност и определување на n При изведување на врската меѓу $E_{1/2}$ и стандардниот потенцијал за редокс двојка (11.14), беше напоменато дека редокс реакцијата мора да биде реверзибилна. Како може, од волтамограмот, да се определи дали се работи за реверзибилна редокс реакција? За реверзибилна реакција, реакцијата 11.40 го опишува волтамограмот

$$E = E^{\circ}_{O/R} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{K_o}{K_R} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{i}{i_{\text{гранична}} - i}$$

Дијаграмот на E наспроти $\log(i/i_{\text{гранична}} - i)$ за повратна реакција треба да биде права линија со коефициент на правец од $-0,05946/n$. Покрај тоа, вредноста за n од коефициентот на правец, треба да биде цел број.

Пример 11.12

Следните податоци се добиени од линеарен скенирачки хидродинамички волтамограм на повратна реакција на редукција

Потенцијал (V во однос на SCE)	Струја (μA)
-0,358	0,37
-0,372	0,95
-0,382	1,71
-0,400	3,48
-0,410	4,20
-0,435	4,97

Граничната струја изнесува 5,15 μA . Покажете дека реакцијата на редукција е повратна и одредете ги вредностите за n и $E_{1/2}$.

РЕШЕНИЕ

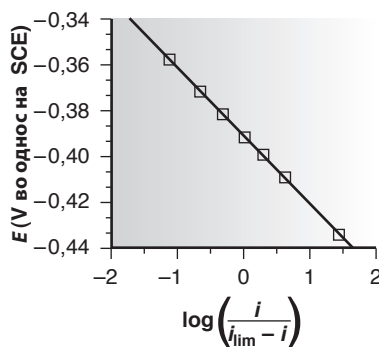
Ако реакцијата е повратна, графикот на E наспроти $\log(i/i_{\text{гранична}} - i)$ ќе биде права линија со наклон кој дава целобројна вредности за n . Како што е прикажано на слика 11.41, со претставувањето на податоците на ваков начин се добива права линија. Линераната регресија ја дава следнава равенка на права:

$$E = -0,391 - 0,02999 \log \frac{i}{i_{\text{гранична}} - i}$$

Имајќи предвид дека

$$\text{наклон} = -0,02999 = -\frac{0,05916}{n}$$

се добива вредноста за n од 1,97, односно 2 електрони. Со комбинација на равенките 11.40 и 11.41 се покажува дека отсечокот на ординатата, за дијаграмот на E во зависност од $\log(i/i_{\text{гранична}} - i)$ е еднаков на полубрановиот потенцијал. Затоа, $E_{1/2}$ за редукционата равенка е -0,391 V во однос на SCE.



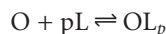
Слика 11.41

Графичко определување на електрохемиската реверзибилност, n , и на полубрановиот потенцијал во линеарна скенирачка хидродинамичка волтаметрија.

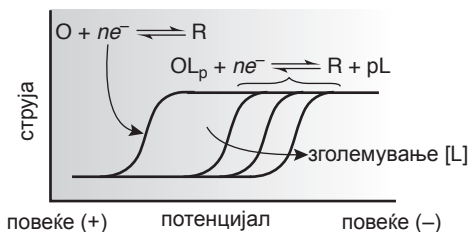
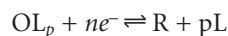
Определување на константата на рамнотежа за придружните хемиски реакции Друга важна примена на волтаметријата е определувањето константа на рамнотежа, за реакции во растворот кои ги придружуваат редокс реакциите што се јавуваат на електродата. Одвивањето на реакциите во растворот влијае на брзината на преносот на електроните, преку премостувањето на потенцијалот кон понегативни или попозитивни потенцијали. Како пример, редукција на O до R



за која волтамограмот е прикажан на слика 11.42. Ако е присутен лиганд L , кој може да формира силен комплекс со O , тогаш мора да се земе предвид и реакцијата



Затоа, вкупната реакција е



Слика 11.42

Влијание на комплексирањето врз волтамограмите.

Поради неговата стабилност, редукцијата на OL_p комплексот е помалку веројатна од редукцијата на O . Како што е прикажано на слика 11.42, волтамограмот за OL_p се јавува на понегативни потенцијали од оние за O . Освен тоа, поместувањето во волтамограмот зависи од концентрацијата на лигандот.

Поместувањето во волтамограмот за метален јон во присуство на лиганд може да се искористи за определување, како на стехиометријата на комплексот метал-лиганд, така и за константата на негово формирање. За да се изведе врската меѓу релевантните променливи, се започнува со две равенки: Нернстовата равенка за редукција на O :

$$E = E_{O/R}^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[R]_{x=0}}{[O]_{x=0}}$$

и равенката за константата на стабилност на комплексот на површината на електродата

$$\beta_p = \frac{[OL_p]_{x=0}}{[O]_{x=0}[L]_{x=0}^p} \quad 11.42$$

Во отсуството на лиганд, полубрановиот потенцијал се јавува кога $[R]_{x=0}$ и $[O]_{x=0}$ се еднакви; така, од Нернстовата равенка се добива

$$(E_{1/2})_{nc} = E_{O/R}^{\circ} \quad 11.43$$

каде индексот nc означува отсуство на комплексот.

Во присуство на лиганд, мора да се води сметка за неговото влијание врз концентрацијата на O . Со решавање на равенката 11.42 по $[O]_{x=0}$ и со замена во Нернстовата равенка, се добива

$$E = E_{O/R}^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[R]_{x=0}[L]_{x=0}^p \beta_p}{[OL_p]_{x=0}} \quad 11.44$$

Ако лигандот е присутен во вишок и ако константата на формирањето е доволно голема, така што целиот O да е присутен во форма на комплекс, тогаш $[R]_{x=0}$ и $[OL_p]_{x=0}$ се еднакви на полубрановиот потенцијал и равенката 11.44 се поедноставува до

$$(E_{1/2})_c = E_{O/R}^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log [L]_{x=0}^p \beta_p \quad 11.45$$

каде индексот „ c “ означува присуство на комплекс. Дефинирајќи го $\Delta E_{1/2}$ како

$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2})_c - (E_{1/2})_{nc} \quad 11.46$$

и заменувајќи во равенките 11.44 и 11.45, по средувањето се добива

$$\Delta E_{1/2} = -\frac{0,05916}{n} \log \beta_p - \frac{0,05916p}{n} \log [L]$$

Оттука, графикот за $\Delta E_{1/2}$ во однос на $\log [L]$ претставува права линија. Наклонот на правата се користи за да се определи стехиометрискиот коефициент, p , и отсечката на y -оската, која ја дава вредноста за константата на формирање β_p .

Пример 11.14

Волтамограмот за редукција со два електрони на М има полубранов потенцијал од $-0,226 \text{ V}$ во однос на SCE. Во присуството на вишок лиганд L, добиени се следниве полубранови потенцијали

[L] (M)	$(E_{1/2})_c$ (V vs. SCE)
0,020	-0,494
0,040	-0,512
0,060	-0,523
0,080	-0,530
0,100	-0,536

Определете ја стехиометријата на комплексот и константата на формирањето на комплексот.

РЕШЕНИЕ

Прво мора да се пресмета вредноста $\Delta E_{1/2}$ со помош на равенката 11.46; така

[L] (M)	$\Delta E_{1/2}$ (V vs. SCE)
0,020	-0,268
0,040	-0,286
0,060	-0,297
0,080	-0,304
0,100	-0,310

Дијаграмот за $\Delta E_{1/2}$ како функција од $\log$ на концентрацијата на лигандот е прикажан на слика 11.43. Со линеарна регресија се добива равенка на права

$$\Delta E_{1/2} = -0.370 - 0.0601 \log [L]$$

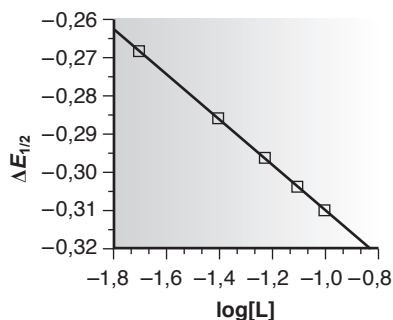
Од отсечокот на ординатата и од наклонот, се добива

$$-0.0601 = -\frac{0.05916p}{2}$$

и

$$-0.371 = -\frac{0.05916}{2} \log \beta_p$$

Со решавање на овие равенки се добива стехиометријата на комплексот ML_2 ($p = 2.03$), со константа на формирање $\beta_2 = 3,5 \times 10^{12}$.

**Слика 11.43**

Графичко определување на стехиометријата и на константата на формирање за реакција на комплексобразување.

11Г.8 Оценка

Опсег Волтаметријата се користи за рутински анализи на примероци со концентрација на аналити од редот на ppm, а во одредени случаи може да се користи за детекција на аналити присутни во концентрации од редот на ppb и ppt. Повеќето анализи се изведуваат во конвенционални електрохемиски ќелии со макро примероци, но достапни се и микро ќелии, за кои е доволно и 50 μL примерок. Микроелектроди со дијаметар 2 μm се користат за волтаметриски мерења и на уште помали количества примероци. На пр., концентрацијата на глукоза во 200 μm неврони од воден полжав била успешно определувана со амперметриска глукозна електрода со дијаметар 2 μm .

Точност Точноста на волтаметриската анализа е често ограничена од можноста за корекција на резидуалните струи, особено оние што потекнуваат од електричниот полнеж. За аналити присутни на ниво од ppm, може да се очекува точност од $\pm 1\text{--}3\%$. Како што се очекува, намалувањето на точноста се забележува при анализа на примероци со значително помали концентрации на аналитот.

Прецизност Прецизноста главно е условена со неодреденоста на мерењето и граничната струја или струјата на врвот. При вообичаени експериментални услови, може да се очекува прецизност од $\pm 1\text{--}3\%$. Исклучок е анализата со стрипинг волтаметрија на аналити присутни во ултратраги во сложени матрици, за која прецизноста е намалена до $\pm 25\%$.

Осетливост Во голем број волтаметриски експерименти, осетливоста може да се подобри со подесување на експерименталните услови. На пр., осетливоста во стрипинг волтаметријата се подобрува со зголемување на времето на електроталожението, со зголемување на брзината на линеарното скенирање на потенцијалот, или со примена на диференцијална импулсна техника. Една од причините за популарноста на техниките со пулсирачки потенцијал е повисоката струја во однос на онаа која се добива со линеарно скенирање на потенцијалот.

Селективност Селективноста во волтаметријата е условена од разликата меѓу полубрановите потенцијали или потенцијалите на врвот, со минимална разлика од $\pm 0,2\text{--}0,3\text{V}$ потребна за линеарно скенирање на потенцијалот и $\pm 0,04\text{--}0,05\text{ V}$ за диференцијалната импулсна волтаметрија. Селективноста може да се подобри со прилагодување на условите во растворот. Како што беше покажано, присуството на комплексирачки лиганд може значително да го помести потенцијалот при кој аналитот се оксидира или се редуира. Други параметри на растворот, како што е pH, исто така може да се искористат за подобрување на селективноста.

Време на анализа, цена и опрема Цените за комерцијалните инструменти за волтаметрија се движат од \$1000 за едноставни инструменти, до \$20 000 за професионални инструменти. Главно, поевтините инструменти се ограничени на линеарно скенирање на потенцијалот, а поскапите инструменти мерат покомплексни сигнали. Освен кај стрипинг волтаметријата, при која времето на електроталожението е релативно долго, волтаметриските анализи се релативно брзи.



11Д КЛУЧНИ ЗБОРОВИ

амалгам (сѝр. 509)	јоноселективна електрода (сѝр. 475)	потенциостат (сѝр. 465)
амперметрија (сѝр. 519)	јонофор (сѝр. 482)	противелектрода (сѝр. 462)
анода (сѝр. 466)	капацитетна струја (сѝр. 513)	пуфер за подесување на вкупна јонска сила (сѝр. 516)
анодна струја (сѝр. 510)	капечка живина електрода (сѝр. 509)	редокс електрода (сѝр. 475)
асиметричен потенцијал (сѝр. 476)	катода (сѝр. 466)	резидуална струја (сѝр. 513)
волтаметрија (сѝр. 508)	катодна струја (сѝр. 510)	референтна електрода (сѝр. 462)
волтамограм (сѝр. 508)	конвекција (сѝр. 512)	сребро/сребро хлоридна електрода (сѝр. 473)
галанваностат (сѝр. 464)	кулометрија (сѝр. 496)	стаклена електрода (сѝр. 477)
дифузија (сѝр. 511)	кулометриски титрации (сѝр. 501)	стандарден водороден потенцијал (сѝр. 471)
дифузионен слој (сѝр. 511)	медијатор (сѝр. 500)	статичка капечка живина електрода (сѝр. 509)
електричен двослој (сѝр. 513)	мембрански потенцијал (сѝр. 475)	стрипинг волтаметрија (сѝр. 516)
електрода од втор вид (сѝр. 475)	миграција (сѝр. 512)	течна јоноселективна електрода (сѝр. 482)
електрода од прв вид (сѝр. 474)	наднапон (сѝр. 497)	транспорт на маса (сѝр. 511)
електрода со висечка живина капка (сѝр. 509)	нефарадеевска струја (сѝр. 512)	Фарадеев закон (сѝр. 496)
електролитен мост (сѝр. 466)	Омов закон (сѝр. 463)	фарадеевска струја (сѝр. 510)
ензимски електрооди (сѝр. 484)	поларографија (сѝр. 515)	хидродинамичка волтаметрија (сѝр. 513)
ефикасност на струја (сѝр. 496)	помошна електрода (сѝр. 463)	цврста јоноселективна електрода (сѝр. 479)
заситена каломелова електрода (сѝр. 472)	потенцијал на течна врска (сѝр. 470)	
индикаторска електрода (сѝр. 462)	потенциометар (сѝр. 464)	



11Г ПРЕГЛЕД

Во оваа поглавје се опфатени следниве електрохемиски методи: потенциометрија, кулометрија и волтаметрија. Потенциометриските методи се темелат на мерење на потенцијалот на електрохемиската ќелија при протекување на занемарливо количество струја. Во принцип, за пресметување на концентрацијата на јонските видови во електрохемиската ќелија може да се користи Нернстовата равенка, со мерењето на потенцијалот и решавањето на Нернстовата равенка. Но, постоењето на потенцијал на течната врска условува примена на надворешна стандардизација или примена на метода на стандардни додатоци.

Потенциометриските електрооди се поделени во две класи: метални електрооди и мембрански електрооди. Класата на металните електрооди е помалубројна. Електрооди од прв вид даваат одговор на концентрацијата на нивни катјони во растворот; така, потенцијалот на сребрената жица е условен со концентрацијата на Ag^+ во растворот. Кога во растворот е присутен и друг хемиски вид што е во рамнотежа со металниот јон, тогаш потенцијалот на електродата ќе дава одговор на концентрацијата на тој јон. На пример, Ag жица во контакт со раствор од Cl^- ќе одговара на концентрацијата на хлоридите, бидејќи релативната концентрација на Ag^+ и Cl^- јони е диктирана од производот на растворливост на AgCl . Таквите електрооди се наречени електрооди од втор вид.

Потенцијалот на мембранска електрода зависи од разликата во составот на растворот од двете страни на мембраната. Електроодите со стаклена мембрана даваат одговор на јони што се врзуваат за места со негативен полнеж на површина-

та на стаклената мембрана. Пример за стаклена мембранска електрода е рН електродата. Друг вид мембрански електрооди се електрооди со нерастворливи кристали или течни јоноизменувачи инкорпорирани во хидрофобна мембрана. F^- јоноселективната електрода, којашто користи кристал од LaF_3 како јоноселективна мембрана, претставува пример за цврста електрода. Ca^{2+} јоноселективната електрода, во која хелатен лиганд, како што е ди-(n -децил)фосфат, е имобилизиран на PVC мембрана, е пример за течна јоноселективна електрода.

Потенциометриските електрооди може да се конструираат за да даваат одговор и на молекули, со помош на реакција со која се добива јон чија концентрација може да се определува со помош на стандардна јоноселективна електрода. Електродата осетлива на гас, на пример, има мембрана пропустлива за гас која ја изолира јоноселективната електрода од растворот што содржи аналит. Дифузијата на растворениот гас низ мембраната го менува составот на внатрешниот раствор, а промената може да се следи со јоноселективна електрода. Ензимските електрооди функционираат на ист начин.

Кулометриските методи се базираат на Фарадеевиот закон, според кој вкупниот полнеж или струјата што минуваат за време на електролизата се пропорционални на количеството на реактанти и продукти во редокс реакцијата. Ако електролизата е 100% ефикасна, што значи дека се оксидира или се редуира само аналитот, тогаш од вкупниот полнеж или струјата може да се определи количеството на аналит во примерокот. Во кулометријата со контролиран потенцијал се применува константен потенцијал, а струјата се мери како функ-

ција од времето, за разлика од кулометријата со контролирана струја, во која струјата се одржува константа, а се мери времето потребно за целосна оксидација или редукција на аналитот.

Во волтаметријата се мери струјата во електрохемиската ќелија како функција од применетиот потенцијал. Одделните волтаметриски мерења се разликуваат според видот на електродата, според тоа како се менува применетиот потенцијал, и според тоа дали транспортот на материјата кон површината на електродата се зголемува со мешање.

Поларографијата е волтаметриски експеримент изведен на живина електрода, при услови во кои растворот не се меша. Нормалната поларографија користи капечка живина електрода (или електрода со статична живина капка) и линеарно скенирање на потенцијалот, без мешање на растворот. Други форми на поларографија се: нормална импулсна поларографија, диференцијална импулсна поларографија, скалеста поларографија и квадратно бранова поларографија, при што сите тие применуваат серија импулси на потенцијалот на живината електрода.

Кај хидродинамичната волтаметрија, растворот се меша или со магнетна мешалка или со ротација на електродата. Би-дејќи растворот се меша, не може да се користи капечка живина електрода, поради тоа се заменува со цврста електрода. Може да се примени или линеарно скенирање на потенцијалот или импулси на потенцијалот.

Кај стрипинг волтаметријата, аналитот прво се електродепонира на електродата, најчесто како резултат на реакција на оксидација или на редукција. Потоа потенцијалот се скенира, или линеарно или со примена на импулси во насока што води до отстранување на аналитот преку оксидација или редукција.

Амперметријата е волтаметриска метода во која се применува константен потенцијал на електродата и се мери струјата што се јавува како резултат на тоа. Амперметријата најчесто се користи за конструкција на хемиски сензори кои, како и потенциометриските сензори, се користат за квантитативна анализа на поедини аналити. Еден важен пример е Кларковата O_2 електрода којашто дава одговор на концентрацијата на растворен кислород во раствори како што се крв или вода.

11Е Предложени ЕКСПЕРИМЕНТИ

Експерименти



Следниите експериментни опишуваат подготовката на цврсти и течни јоноизменувачки јоноселективни електроди, како и на јоноцелуларни биосензори.

Chan, W.H.; Wong, M.S.; Yip, C.W. "Ion-Selective Electrode in Organic Analysis: A Salicylate Electrode," *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 915–916.

Опишана е подготовката на јоноселективна електрода за салицилат. Електродата се состои од јонска двојка кристал виолет и салицилат, инкорпорирани на PVC матрица, како јоноселективна мембрана. Опишана е нејзина употреба за определување на ацетилсалицилна киселина во таблети од аспирин. Сличен експеримент е опишан од Creager, S.E.; Lawrence, K.D.; Tibbets, C.R. во "An Easily Constructed Salicylate-Ion-Selective Electrode for Use in the Instructional Laboratory," *J. Chem. Educ.* 1995, 72, 274–276.

Christopoulos, T.K.; Diamandis, E.P. "Use of a Sintered Glass Crucible for Easy Construction of Liquid-Membrane Ion-Selective Electrodes," *J. Chem. Educ.* 1988, 65, 648.

Јоноселективни електроди со течна мембрана се подготвуваат со вадење на дното од стаклен филтер, чистење на филтерот и негово преведување во хидрофобен филтер со помош на триметилхлоросилан. Филтерот се потопува во соодветни течни јоноизменувачи и се остава тие да пенетрираат во внатрешноста на филтерот. Со додавање на соодветен референтен раствор и референтна електрода се комплетира јоноселективната електрода.

Fricke, G.H.; Kuntz, M.J. "Inexpensive Solid-State Ion-Selective Electrodes for Student Use," *J. Chem. Educ.* 1977, 54, 517–520.

Во овој експеримент се дадени упатства за подготовка на цврсти електроди за квантитативна анализа на Ag^+ , Cl^- ,

Cu^{2+} и Pb^{2+} . Сите електроди се базираат на подготовка на $AgCl$, $AgCl/Ag_2S$, CuS/Ag_2S и PbS/Ag_2S . Електродите се подготвуваат со (а) мешање на цврстата компонента со силиконска маст и нанесување на пастата на сребрена жица; (б) мешање на цврстата компонента со силиконска маст и пополнување на еден крај од стаклена цевка со добиената паста (в) подготвување на пресувана таблета.

Lloyd, B.W.; O'Brien, F.L.; Wilson, W.D. "Student Preparation and Analysis of Chloride and Calcium Ion Selective Electrodes," *J. Chem. Educ.* 1976, 53, 328–330.

Во овој експеримент е опишана подготовка на течни јоноизменувачки електроди за Cl^- и за Ca^{2+} . Течните јоноизменувачки раствори се вметнати во PVC мембрани, кои се поставени на крајот од стаклената цевка. Внатрешниот раствор е или од $NaCl$ или од $CaCl_2$, и во него е сместена референтната $Ag/AgCl$ електрода.

Martínez-Fàbregas, E.; Alegret, S. "A Practical Approach to Chemical Sensors through Potentiometric Transducers: Determination of Urea in Serum by Means of a Biosensor," *J. Chem. Educ.* 1994, 71, A67–A70.

Предложена е постапка за подготовка и карактеризација на амониумова јоноселективна електрода. Електродата потоа е модифицирана да дава одговор на уреа, со додавање на неколку милиграми уреаза и со покривање со парче мембрана за дијализа. Дадена е и постапка за одредување уреа во сепум.

Mifflin, T.E.; Andriano, K.M.; Robbins, W.B. "Determination of Penicillin Using an Immobilized Enzyme Electrode," *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 638–639.

—Продолжува

Продолжение од сѝр. 533

Во овој експеримент е дадено упатство за подготовка на потенциометриски биосензор за пеницилин. Ензимот пеницилиназа е имобилизиран на полимер од полиакриламид, формиран на површината од стаклена рН електрода. Електродата покажува линеарен одговор за пеницилин G во концентрационен интервал од 10^{-5} M до 10^{-3} M.

Palanivel, A.; Riyazuddin, P. "Fabrication of an Inexpensive Ion-Selective Electrode," J. Chem. Educ. 1984, 61, 290.

Овој експеримент опишува постапка за подготовка на $\text{Ag}_2\text{S}/\text{CuS}$ електрода користејќи графитно стапче од сува батерија, тип D. По вадењето од батеријата, графитното стапче се става во полиетиленска цевка и се изолира, при што, околу 2 cm од неговата должина се остава надвор од цевката. Слободниот крај од графитното стапче се потопува во заситен раствор од Na_2S и се остава еден час, а потоа уште еден час во заситен раствор од CuS .

Следниите експерименти опишуваат неколку примени на потенциометриски електроди.

Harris, T.M. "Potentiometric Measurement in a Freshwater Aquarium," J. Chem. Educ. 1993, 70, 340–341.

Проект во траење од еден семестар е претставен преку овој експеримент. Следена е концентрацијата на неколку јони во аквариум со свежа вода. Следниве јони се следени со помош на потенциометриски електроди: H^+ (рН електрода), Cl^- (хлоридна електрода), HCO_3^- (CO_2 електрода), NH_4^+ (NH_3 електрода), и NO_3^- (NH_3 електрода). Концентрацијата на нитратите била определена по нивната конверзија во амонијак.

Radic, N.; Komijenic, J. "Potentiometric Determination of an Overall Formation Constant Using an Ion-Selective Membrane Electrode," J. Chem. Educ. 1993, 70, 509–511.

Следните четири експерименти опишуваат примени на кулометријата.

Bertotti, M.; Vaz, J.M.; Telles, R. "Ascorbic Acid Determination in Natural Orange Juice," J. Chem. Educ. 1995, 72, 445–447.

Во овој експеримент е опишана титрацијата на аскорбинска киселина со кулометриски генерирани I_2 и Br_2 . Дадени се и детали за поларографска анализа на аскорбинската киселина.

Kalbus, G.E.; Lieu, V.T. "Dietary Fat and Health: An Experiment on the Determination of Iodine Number of Fats and Oils by Coulometric Titration," J. Chem. Educ. 1991, 68, 64–65.

Јодниот број на масти и масла дава квантитативна мерка за степенот на незаситеност. Во примерокот се додава раствор што содржи 100% вишок од ICl , кој реагира со незаситената двојна врска. Вишокот од ICl се преведува во I_2 со додавање на KI . Добиениот I_2 реагира со познат вишок на $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. За да се заврши анализата, вишокот од $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ се титрира со повратна титрација со кулометриски генериран I_2 .

Во еден сличен експеримент (Riyazuddin, P.; Devika, D. Potentiometric Acid–Base Titrations with Activated Graphite Electrodes," J. Chem. Educ. 1997, 74, 1198–1199.), активираниот графитен електрода се користи за потенциометриска титрација на HCl со NaOH .

Ramaley, L.; Wedge, P.J.; Crain, S.M. "Inexpensive Instrumental Analysis: Part 1. Ion-Selective Electrodes," J. Chem. Educ. 1994, 71, 164–167.

Овој експеримент ја опишува подготовката и оценката на две Na^+ јоноселективни електроди со течна мембрана, кои користат или натриумова сол на антибиотикот моненсин или натриумов јонофор Hemisodium, како јонски изменувач вграден во PVC матрица. Електродите што користат моненсин имаат послаби карактеристики, но оние подготвени со Hemisodium покажуваат линеарен одговор за опсег од 0,1 M до 3×10^{-5} M Na^+ , со наклон близок до теориската вредност.

Прикажана е потенциометриска титрацијата на Al^{3+} со F^- во смеша вода-ацетонитрил, со помош на јоноселективна електрода. Кумулативната константа на формирање AlF_6^{3-} е одредена од титрационата крива.

Selig, W.S. "Potentiometric Titrations Using Pencil and Graphite Sensors," J. Chem. Educ. 1984, 61, 80–81.

Овој експеримент ја опишува примената на обложена графитна електрода, за потенциометриско следење на таложни, киселинско-базни, комплексометриски и редокс титрации.

Lötz, A. "A Variety of Electrochemical Methods in a Coulometric Titration Experiment," J. Chem. Educ. 1998, 75, 775–777.

Овој експеримент опишува три кулометриски титрации за квантитативна анализа на смеша што содржи KI и HCl . Јодидите се определуваат со титрација со кулометриски генериран Br_2 . Хлоридите се определуваат индиректно, со кулометриска титрација на H^+ . На крајот, јодидите и хлоридите се определуваат заедно, со таложење како AgI и AgCl , со сребро добиено при анодно растворање на сребрена жица.

Swim, J.; Earps, E.; Reed, L.M.; et al. "Constant-Current Coulometric Titration of Hydrochloric Acid," J. Chem. Educ. 1996, 73, 679–683.

Дадени се упатства за конструирање на ефтини извори на константна струја и опишана е нивната примена за кулометриското определување на концентрацијата на HCl .

—Продолжува

Следниите неколку експерименти пресџавааат примери за волтаметриски и амперметриски анализи

García-Armada, P.; Losada, J.; de Vicente-Pérez, S. "Cation Analysis Scheme by Differential Pulse Polarography," J. Chem. Educ. 1996, 73, 544–547.

Дадени се упатства за симултана квалитативна и квантитативна анализа на Bi(III), Cd(II), Co(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sb(III), и Zn(II). Анализите се вршат со помош на диференцијална импулсна поларографија, во три одвоени електролити.

Herrera-Melián, J.A.; Doña-Rodríguez, J.M.; Hernández-Brito, J.; et al. "Voltammetric Determination of Ni and Co in Water Samples," J. Chem. Educ. 1997, 74, 1444–1445.

Експериментот опишува примена на катодна стрипинг волтаметрија за анализа на Ni и Co во несолена и во морска вода.

Marin, D.; Mendicuti, F. "Polarographic Determination of Composition and Thermodynamic Stability Constant of a Complex Metal Ion," J. Chem. Educ. 1988, 65, 916–918.

Овој експеримент го опишува определувањето на константата на стабилноста за формирање на $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$, мерејќи го поместувањето на полубрановиот потенцијал за редукција на Pb^{2+} , како функција од концентрацијата на OH^- . Се разгледува и влијанието на јонската сила, а резултатите се екстраполираат до јонска сила еднаква на нула, за определување на тремодинамичката константа на формирање.

Sittampalam, G.; Wilson, G.S. "Amperometric Determination of Glucose at Parts Per Million Levels with Immobilized Glucose Oxidase," J. Chem. Educ. 1982, 59, 70–73.

Овој експеримент ги опишува комерцијално достапните амперометриски биосензори за глукоза, каде се користи ензимот глукоза оксидаза. Концентрацијата на глукозата

во вештачки препарати, во серум или во плазма може да се определи со помош на нормална калибрациона крива. Town, J.L.; MacLaren, F.; Dewald, H.D. "Rotating Disk Voltammetry Experiment," J. Chem. Educ. 1991, 68, 352–354.

Овој експеримент ја презентира хиродинамичката волтаметрија со примена на ротирачка работна електрода. Демонстрирана е нејзина примена за квантитативна анализа на $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

Wang, J. "Sensitive Electroanalysis Using Solid Electrodes," J. Chem. Educ. 1982, 59, 691–692.

Прикажана е техниката на хидродинамичка модулациона волтаметрија (HVM), во која брзината на мешање нагло се менува меѓу високи и ниски вредности. Во експериментот е истакната и примената на HVM за квантитативна анализа на аскорбинска киселина во таблети од витамин C, со метода на стандардни додатоци.

Wang, J. "Anodic Stripping Voltammetry," J. Chem. Educ. 1983, 60, 1074–1075.

Во овој експеримент се опишува примената на анодната стрипинг волтаметрија, за квантитативна анализа на Cd, Pb, и Cu во природни води.

Wang, J.; Maccà, C. "Use of Blood-Glucose Test Strips for Introducing Enzyme Electrodes and Modern Biosensors," J. Chem. Educ. 1996, 73, 797–800.

Комерцијално достапните комплети за следење на глукозата во крвта користат амперметриски биосензори со инкорпориран ензим глукоза оксидаза. Овој експеримент опишува како овие мерни инструменти може да се адаптираат за квантитативна анализа на глукоза во пијалаци.



11Ж ЗАДАЧИ

- Што е анода, а што катода кај следниве електрохемиски ќелии, и напишете ги оксидационата и редукционата реакција што се јавува на секоја од електродите.
 - $\text{Pt} \mid \text{FeCl}_2 (0.015 \text{ M}), \text{FeCl}_3 (0.045 \text{ M}) \parallel \text{AgNO}_3 (0.1 \text{ M}) \mid \text{Ag}$
 - $\text{Ag} \mid \text{AgBr(s)} \mid \text{NaBr} (1.0 \text{ M}) \parallel \text{CdCl}_2 (0.05 \text{ M}) \mid \text{Cd}$
 - $\text{Pb}, \text{PbSO}_4 \mid \text{H}_2\text{SO}_4 (1.5 \text{ M}) \parallel \text{H}_2\text{SO}_4 (2.0 \text{ M}) \mid \text{PbSO}_4, \text{PbO}_2$
- Пресметајте го потенцијалот на електрохемиската ќелија од задачата 1.
- Пресметајте ја моларната концентрација на подвлечената компонента во следната ќелија, ако потенцијалот на ќелијата е мерен на +0.294 V.

$$\text{Ag} \mid \text{AgCl (sat'd)} \mid \text{NaCl} (0.1 \text{ M}) \parallel \text{KI} (x \text{ M}) \mid \text{I}_2(\text{s}) \mid \text{Pt}$$
- Која реакција спречува Zn да се употреби како електрода од прв вид, за кисели раствори? За кои други електроди од прв вид се очекува да се однесуваат на ист начин како и цинковата, кога ќе се потопат во кисел раствор?
- Creager со соработниците конструирале салицилатна јоноселективна електрода со помош на PVC мембрана импрегнирана со тетраалкиламониум салицилат.²⁷ За определување на коефициентот на селективност на јоноселективната електрода во однос на бензоати, за калибрација била подготвена серија стандардни раствори со салицилат, во кои концентрацијата на бензоат била константна и изнесувала 0,10 M. Со помош на следните податоци, определете ја вредноста на коефициентот на селективност.

[Салицилат] (M)	Потенцијал (mV)
1,0	20,2
$1,0 \times 10^{-1}$	73,5
$1,0 \times 10^{-2}$	126
$1,0 \times 10^{-3}$	168
$1,0 \times 10^{-4}$	182
$1,0 \times 10^{-5}$	182
$1,0 \times 10^{-6}$	177

Колкава е максималната дозволена концентрација на бензоат, ако јоноселективната електрода се користи за анализа на примероци кои содржат до 10^{-5} M салицилат, при што точноста да е подобра од 1%?

6. Watanabe и соработниците опишале нова мембранска електрода за определување кокаин, кој претставува слабо базен алкалоид со pKa 8,64²⁸. Утврдено е дека одговорот на електродата, за константна концентрација на кокаин е независен од pH, во интервал од 1-8, но драстично се намалува при pH вредности поголеми од 8. Предложете објаснување за причината на оваа зависност од pH.
7. Покажете дека равенката 11.12 е точна, за електрода за уреа.
8. pH електрода, базирана на уреа, има одговор даден преку равенката 11.13. Напишете ја равенката така што да ја покажува врската меѓу потенцијалот, E, и концентрацијата на уреа. Коментирајте го вашиот резултат.
9. Mifflin со соработниците опишале мембранска електрода за квантитативна анализа на пеницилин, во која ензимот пеницилиназа се имобилизира на полиакриламиден гел со кој е обложена стаклена pH електрода.²⁹ За серија стандарди на пеницилин, биле добиени следниве податоци.

[Пеницилин] (M)	Потенцијал (mV)
$1,0 \times 10^{-2}$	220
$2,0 \times 10^{-3}$	204
$1,0 \times 10^{-3}$	190
$2,0 \times 10^{-4}$	153
$1,0 \times 10^{-4}$	135
$1,0 \times 10^{-5}$	96
$1,0 \times 10^{-6}$	80

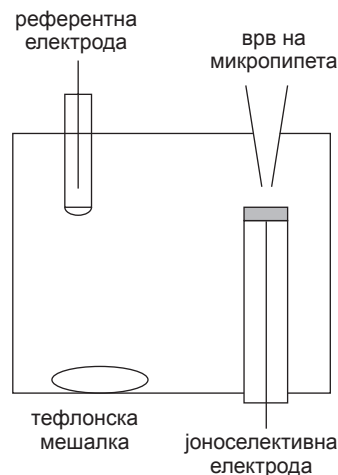
Конструирајте калибрациона крива за електродата и одредете ги: (а) опсегот на концентрации во кој постои линеарен одговор; (б) равенката на калибрационата крива во овој опсег, и (в) концентрацијата на пеницилинот во примерокот, при потенцијал од 142 mV.

10. Јоноселективната електрода може да се постави во проточна ќелија за да се следи концентрацијата на аналитот во стандарди и во примероци кои се пропуштаат низ проточната ќелија. Со минувањето на аналитот низ ќелијата, се регистрира отскок на потенцијалот, наместо постојан потенцијалот. На овој начин е одредена концентрацијата на K^+ во serum, користејќи стандарди подготвени во матрица од 0,014 M NaCl.³⁰

[K ⁺] (mV)	Потенцијал (арбитрарни единици)
0,1	25,5
0,2	37,2
0,4	50,8
0,6	58,7
0,8	64,0
1,0	66,8

Примерок serum со волумен 1,00 mL се разредува до 10 mL во волуметриска тиквица и се анализира, при што се добива потенцијал од 51,1. Утврдете ја концентрацијата на K^+ во примерокот serum.

11. Wang и Taha опишале интересна примена на потенциометрија наречена шаржно инјектирање³¹. Како што е прикажано на следната слика, јоноселективната електрода е поставена во обратна положба во сад со голем волумен, и фиксен волуменот од примерок или од стандарден раствор се инјектира на површината на електродата со помош на микропипета.



Одговорот на електродата е пик чија висина е пропорционална со концентрацијата на аналитот. Следниве податоци се добиени со pH електрода.

pH	Потенцијал (mV)
2	+300
3	+240
4	+168
5	+81
6	+35
8	-92
9	-168
10	-235
11	-279

Определете ја pH вредноста за секој од следниве примероци, според соодветните потенцијали на пикот: (а) сок од домати, +167 mV ; (б) вода од чешма, -27 mV; (в) кафе, 122 mV.

12. Концентрацијата на NO_3^- во примерок вода е определена со стандарден додаток во една точка, со NO_3^- јоноселективна електрода. Количество од 25 mL примерок е ставено во чаша и е измерен потенцијал од +0,102 V. Додаден е 1,00 mL аликвот од стандарден раствор од NO_3^- со концентрација од 200 ppm, по што е измерен потенцијал од +0,089 V. Одредете ја концентрацијата на NO_3^- во делови од милион.
13. При анализа на флуориди во водоводна вода и во паста за заби добиени се следните податоци (а) За анализа на водоводна вода, три примероци од 25 mL биле измешани со 25 mL TISAB и потенцијалот бил измерен со F^- јоноселективна електрода во однос на стандардна каломелова електрода. Пет порции од 1,00 mL стандарден раствор со 100,00 ppm F^- биле додадени во секој примерок и по секое додавање е мерен потенцијалот.

Додаден стандард F^- (mL)	Потенцијал (mV)		
	Примерок 1	Примерок 2	Примерок 3
0,00	-79	-82	-81
1,00	-119	-119	-118
2,00	-133	-133	-133
3,00	-142	-142	-142
4,00	-149	-148	-148
5,00	-154	-153	-153

Определете ја содржината на F^- во ppm, во водоводната вода. (б) За анализа на паста за заби, 0,3619 g примерок биле пренесени во тиквица од 100 mL заедно со 50,00 mL TISAB и разредени до ознаката со дестилирана вода. Земени се три аликвоти од 20,00 mL и измерени се потенцијалите со F^- јоноселективна електрода и со заситена каломелова електрода, како референтна електрода. Пет одделни аликвоти од 1,00 mL раствор од F^- , со концентрација од 100 ppm се додадени на секој од трите аликвоти примерок и по секое додавање е мерен потенцијалот.

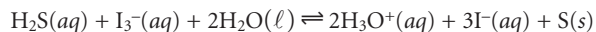
Додаден стандард F^- (mL)	Потенцијал (mV)		
	Примерок 1	Примерок 2	Примерок 3
0,00	-55	-54	-55
1,00	-82	-82	-83
2,00	-94	-94	-94
3,00	-102	-103	-102
4,00	-108	-108	-109
5,00	-112	-112	-113

Одредете ја содржината на F^- во ppm во примерокот од паста за заби.

14. Треба да определите количество KI во јодирана сол, и сте се одлучиле да користите I^- јоноселективната електрода. Опишете како ќе го изведете тоа со помош на (а) надворешен стандард и (б) со метода на стандардни податоци.
15. Чистотата на примерок од пикринска киселина, $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, е одредена со кулометрија со контролиран потенцијал, преведувајќи ја пикринската киселина во триаминофенол, $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$. 0,2971 g примерок пикринска киселина е

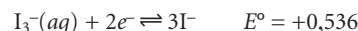
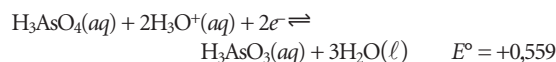
пренесен во тиквица од 1000 mL и дополнет со вода. 10,00 mL од овој раствор е префрлен во кулометричка ќелија, по што е разреден со вода до комплетно потопување на работната површина на Pt катода. За целосна електролиза на примерокот потребен е полнеж од 21,67 C. Прикажи ја чистотата на пикринската киселина.

16. Концентрацијата на H_2S во дренажни води од напуштен рудник е определена со кулометричка титрација со KI како медијатор и I^{3-} како „титрант“.



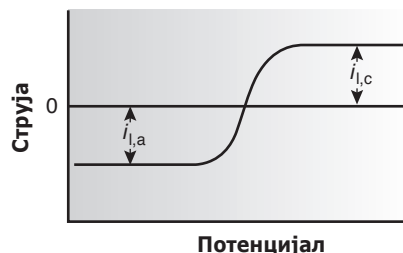
50 mL примерок вода се пренесува во кулометричка ќелија заедно со вишок од KI и мало количество скроб како индикатор. Електролизата се врши со константна струја од 84,6 mA во тек на 386 s, за да се достигне завршната точка. Одредете ја концентрацијата на H_2S во примерокот во ppm.

17. Една метода за определување на H_3AsO_3 со кулометричка титрација е со I_3^- како „титрант“. Равенката на реакцијата и стандардниот потенцијал се



Објаснете зошто кулометриската титрација мора да се одвива во неутрален раствор ($\text{pH} \approx 7$), наместо во силно кисела средина.

18. Редукцијата на акрилонитрил, $\text{CH}_2=\text{CHCN}$, до адипонитрил, $\text{NC}(\text{CH}_2)_4\text{CN}$ е важен индустриски процес. 0,594 g примерок од акрилонитрил се пренесени во волуметриски сад од 1 L и се разредени до ознаката. За целосна електролиза, при контролиран потенцијал, на аликвот од 1,00 mL од разредениот раствор на акрилонитрил, биле потребни 1,080 C. Која е вредноста за n во оваа реакција?
19. Хидродинамички волтамограм, добиен со линеарно скенирање на потенцијалот за смеша од Fe^{2+} и Fe^{3+} е



даден на сликата, при што $i_{l,a}$ и $i_{l,c}$ се анодни и катодни гранични струи. (а) Покажете дека потенцијалот е даден со

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - 0,05916 \log \frac{K_{\text{Fe}^{3+}}}{K_{\text{Fe}^{2+}}} - 0,05916 \log \frac{i - i_{l,a}}{i_{l,c} - i}$$

(б) Колкав е потенцијалот кога $i = 0$ за раствор со концентрација 0,1 mM на Fe^{2+} и на Fe^{3+} ? Можете да претпоставите дека $K_{\text{Fe}^{3+}} \approx K_{\text{Fe}^{2+}}$.

20. Количеството сулфур во ароматични мономери може да се определи со диференцијална импулсна поларографија. Стандардните раствори се подготвуваат за анализа, со растворање на 1,000 mL пречистен мономер во 25 mL електролитен растворувач, по што се додава познато количество сулфур, се отстранува воздухот со деаерирање, и се мери пикот на струјата. Следните резултати биле добиени за серија стандарди за калибрација.

Микрограми на додаден S	Струја на врвот на пикот (μA)
0	0,14
28	0,70
56	1,23
112	2,41
168	3,42

Со анализа на 1,00 mL примерок, третиран на истиот начин како и стандардите, добиена е струја на врвот од 1,77 μA . Одредете го количеството сулфур присутен во примерокот во ppm.

21. Чистотата на примерок од $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ е определена со хидродинамичка волтаметрија со линеарно скенирање на потенцијал со стаклена јаглеродна електрода, со метода на надворешен стандард. Следните податоци се добиени за серија калибрациони стандарди.

$[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (mM)	Гранична струја (μA)
2,0	127
4,0	252
6,0	376
8,0	500
10,0	624

Примерок за анализа е подготвен со разрежување на 0,246 g до волумен од 100 mL во волуметриска тиквица. За примерокот е измерена гранична струја од 444 μA . Пресметајте ја чистотата на примерокот од $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.

22. Анодната стрипинг волтаметрија со електрода со филм од жива, може да се користи за определување дали некое лице во блиско минато пукало со огнено оружје, со анализа на антимон во траги, собрани од неговите раце. При рутински анализи, трагите се собираат со стапче со памук натопено во 5% v/v HNO_3 . Откако ќе биде донесено во лабораторија, стапчето се остава да стои преку ноќ во сад со 5,00 mL 4M HCl и со 0,02M хидразин сулфат. 4,00 mL од растворот се пренесуваат во електрохемиска ќелија и се додаваат 100 μL од $1,00 \times 10^{-2}$ M HgCl_2 . Анализата на еден реален примерок со анодната стрипинг волтаметрија дала струја на врвот од 0,38 μA . По додавање на стандарден додаток од 100 μL $5,00 \times 10^{-2}$ ppb Sb, мерењето со анодна стрипинг волтаметрија е повторено, при што е добиена струја на врвот од 1,14 μA . Колку нанограми Sb се собрани од раката?
23. Цинкот може да се користи како внатрешен стандард при анализа на талиум со диференцијална импулсна

поларографија. Од стандарден раствор што содржи $5,00 \times 10^{-5}$ M Zn^{2+} и $2,50 \times 10^{-5}$ M Tl^{+} се добиваат струи на врвовите од 5,71 μA и 3,19 μA , соодветно. Примерок легура со маса 8,713 g, за која е познато дека не содржи цинк, е растворен во киселина, пренесен во волуметриски сад од 500 mL и разреден до ознаката. 25,00 mL од овој раствор се измешани со 25,0 mL 5×10^{-4} M раствор од Zn^{2+} . Анализата на овој раствор дава струја на врвот од 12,3 μA за Zn^{2+} и 20,2 μA за Tl^{+} . Пресметајте ја содржината на Tl во % w/w во легурата.

24. Диференцијалната импулсна волтаметрија со јаглеродна работна електрода може да се користи за одредување концентрацијата на аскорбинска киселина и на кофеин во лекови.³² При една рутинска анализа, таблета со маса од 0,9183 g е спрашена и 0,5630 g од примерокот се пренесени во тиквица од 100 mL, растворени и разредени до ознаката. Аликвот од 0,500 mL е префрлен во волуметриска ќелија со 20,00 mL соодветен електролит. Добиените волтамограми покажале струја на врвовите од 1,40 μA и 3,88 μA за аскорбинската киселина и за кофеинот, соодветно. Потоа е додаден аликвот од 0,500 mL стандарден раствор со 250,0 ppm аскорбинска киселина и 200,0 ppm кофеин. Волтамограмот на овој раствор покажал струи на врвовите од 2,80 μA и 8,02 μA за аскорбинска киселина и за кофеин, соодветно. Колку милиграми аскорбинска киселина и кофеин имало во таблетата?
25. Ratana-orphas со соработниците опишале метода со стрипинг анализа за определување содржина на калај во конзервирани овошни сокови.³³ Анализирани се стандарди со 50,00 ppb Sn^{4+} , 100,0 Sn^{4+} и 150,00 ppb Sn^{4+} , при што биле добиени сигнали од 83,0, 171,6 и 260,2 соодветно. 2,00 mL примерок од овошен сок биле помешани со 20,00 mL 1:1 HCl/ HNO_3 . 0,500 mL аликвот од растворот се додадени на 10 mL 6M HCl и волуменот е доведен до 30,00 mL. Анализата на растворен примерок дала сигнал од 128,2. Пресметајте ја содржината на Sn^{4+} во ppm за примерокот сок.
26. Sittampalam и Wilson опишале подготовка и употреба на амперметриски сензор за глукоза.³⁴ Сензорот е калибриран со мерење на рамнотежна струја кога бил потопен во стандарден раствор од глукоза. Типична серија податоци од калибрација се прикажани во следната табела:

Микрограми глукоза/100 mL	Струја (арби- тарни единици)
2,0	17,2
4,0	32,9
6,0	52,1
8,0	68,0
10,0	85,8

Примерок со волумен 2,00 mL од раствор што содржи непознато количество глукоза е разреден до 10 mL во тиквица, по што била измерена струја од 23,6. Колкава е концентрацијата на глукозата во примерокот во милиграми на 100 mL?

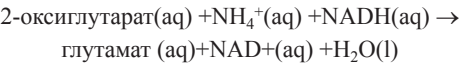
27. Диференцијална импулсна поларографија се користи за определување на концентрацијата на олово, талиум и индиум во смеса²⁰. Бидејќи поларографските пикови за олово и талиум и за талиум и индиум се преклопуваат,

неопходна е симултана анализа. Струи (во арбитарни единици) на врвовите, на потенцијали од -0,385V, -0,455V, и -0,557V се измерени за еден стандарден раствор и за примерок. Добиените резултати се прикажани во табелата:

Аналит	Концентрација (µg/mL)	$i_{\text{врв}}$ на -0,385V	$i_{\text{врв}}$ на -0,455V	$i_{\text{врв}}$ на -0,557V
Pb ²⁺	1,0	26,1	2,9	0
Tl ⁺	2,0	7,8	23,5	3,2
In ³⁺	0,4	0	0	22,9
Примерок		60,6	28,8	54,1

Пресметајте ја концентрацијата на Pb²⁺, Tl⁺ и In³⁺ во примерокот.

28. Abass и соработниците развиле амперметриски биосензор за NH₄⁺ којшто користи емзим, глутамат дехидрогеназа, за катализа на следната реакција:



каде NADH е редуцирана форма на никотинамид аденин динуклеотид.³⁵ Биосензорот, всушност, дава одговор на концентрацијата на NADH, меѓутоа, брзината на реакцијата зависи од концентрацијата на NH₄⁺. Ако почетните концентрации на 2-оксиглутарат и на NADH се исти за сите примероци и стандарди, тогаш сигналот е пропорционален на концентрацијата на NH₄⁺. Како што покажува табелата, осетливоста на методата зависи од pH.

pH	Осетливост (nAs ⁻¹ M ⁻¹)
6,2	1,67 × 10 ³
6,75	5,00 × 10 ³
7,3	9,33 × 10 ³
7,7	1,03 × 10 ⁴
8,3	1,27 × 10 ⁴
9,3	2,67 × 10 ³

Можни се две објаснувања за влијанието на pH на осетливоста на оваа анализа: киселинско-базниот хемизам на NH₄⁺ и киселинско-базниот хемизам на ензимот. Ако pKa за NH₄⁺ е 9,244, објаснете ја причината за pH зависност на осетливоста.

29. Шемата за специјација на Bately и Florence²² бара осум мерења на четири примероци. По отстранувањето на нерастворливите честички со филтрирање на растворот, се одредува концентрацијата на нестабилниот метал со андона стрипинг волтаметрија (ASV), и вкупната концентрација на металот. Порција од филтрираниот раствор се пропушта низ јоноизменувачката колона, и се одредуваат концентрацијата на металот нестабилен за ASV и вкупната концентрација на металот. Втора порција од филтрираниот раствор се озрачува со UV зраци и се определуваат концентрациите на ASV металот и на вкупниот метал. На крај, трета порција од филтрираниот

раствор се озрачува со UV зраци и се пропушта низ јоноизменувачка колона, и повторно се одредуваат концентрациите на ASV нестабилниот метал и вкупниот метал. Групите што се вклучени во секое мерење, се сумирани во следнава табела (в. табела 11.12).

Чекор на раздвојување	Групи кои остануваат во растворот	Групи кои учествуваат во концен-трацијата на ASV лабилен метал	Групи кои учествуваат во концен-трацијата на вкупен метал
1. Филтрација	I, II, III, IV, V, VI, VII	I, II, III	I, II, III, IV, V, VI, VII
2. Јоноизме-нување	II, III, VI, VII	II, III	II, III, VI, VII
3. UV зрачење	I, II, III, IV, V, VI, VII	I, II, III, IV, VI	I, II, III, IV, V, VI, VII
4. UV зрачење и јонска размена	III, VII	III	III, VII

- (а) Покажете како овие осум мерења може да се искористат за определување на концентрацијата на метал присутен во секоја група.
- (б) Bately и Florence^{22a} ги соопштуваат следниве резултати за специјација на кадмиум, олово и бакар во примерокот морска вода:

Мерење	ppb Cd ²⁺	ppb Pb ²⁺	ppb Cu ²⁺
филтрирање: ASV лабилни	0,24	0,39	0,26
филтрирање: вкупни	0,28	0,50	0,40
јонска размена: ASV лабилни	0,21	0,33	0,17
јонска размена: вкупни	0,26	0,43	0,24
UV:ASV лабилни	0,26	0,37	0,33
UV: вкупни	0,28	0,50	0,43
јонска размена/UV: лабилни	0	0	0
јонска размена/UV: вкупни	0,02	0,12	0,10

Определете ја специјацијата на секој метал, во примерокот морска вода.

30. Поларографските полубранови потенцијали (во однос на SCE) за Pb²⁺ и Tl⁺ во 1M HCl се, соодветно, -0,44V и -0,45V. Меѓутоа, во електролит 1M NaOH, полубрановите потенцијали се -0,76 V за Pb²⁺ и -0,48 V за Tl⁺. Зошто промената во електролитот има толку големо влијание врз полубрановиот потенцијал за Pb²⁺, но не и за полубрановиот потенцијал за Tl⁺?
31. При редуција на Pb²⁺, со нормална импулсна поларографија, собрани се следниве податоци:

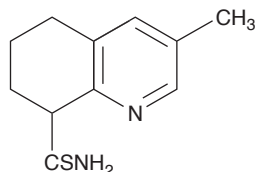
Потенцијал (V наспроти SCE)	Струја (µA)
-0,345	0,16
-0,370	0,98
-0,383	2,05
-0,393	3,13
-0,409	4,62
-0,420	5,16

Граничната струја изнесува 5,67 μA . Потврдете дека реакцијата на редукција е реверзибилна и одредете ги вредностите за n и $E_{1/2}$. Полубрановиот потенцијал за поларограмите на Pb^{2+} добиени со нормална импулсна поларографија при неколку различни концентрации на OH^- , се прикажани во следнава табела.

$[\text{OH}^-]$ (M)	$E_{1/2}$ (V наспроти SCE)
0,050	-0,646
0,100	-0,673
0,150	-0,689
0,300	-0,715

Определете ја стехиометријата на Pb -хидроксид комплексот и константата на негово формирање.

32. Концентрацијата на Cu^{2+} во морска вода може да се определи со анодна стрипинг волатметрија, со електрода со висечка живина капка. За да се определи вкупното количество од Cu^{2+} во примерок морска вода, неопходно е да се ослободи ситот бакар врзан во органски комплекси. Кон 20 mL примерок морска вода се додава 1 mL 0,05 M HNO_3 и 1 mL 0,1% H_2O_2 . Примероците се озрачуваат со UV светлина 8 h и потоа се разредуваат до волумен од 25 mL. Електроталожењето на Cu^{2+} се одвива на -0,3V во тек на 10 min, при што се регистрира струен пик од 26,1 (арбитарни единици). Втор примерок од 20 mL од морската вода се третира на ист начин, освен што е додаден 0,1 mL 5,00 μM раствор од Cu^{2+} , при што се добива струен пик од 38,4. Колкава е концентрацијата на Cu^{2+} во морската вода, изразена во делови на милијарда (ppb).
33. Тиаамидните лекови, како овој прикажан подолу, може да се определуваат со катодна стрипинг анализа.



Електроталожењето се одвива на +0,05 V во однос на SCE. За време на стрипинг фазата, се следи потенцијалот на катодата и стрипинг пикот се мери на -0,55 V. При рутински анализи, 2,00 mL примерок од урина се меша со 2,00 mL пуфер со pH 4,78. По 2 минутно електроталожење, измерена е струја на врвот од 0,562 μA . 0,10 mL од 5,000 μM раствор од тиаамиден лек е додаден на истиот раствор. По истекот на две минути електроталожење, измерена е струја на пикот од 0,837 μA . Пресметајте ја моларната концентрација на лекот во примерокот урина.

34. Концентрацијата на ванадиум (V) во морска вода може да се определи со атсорпциона стрипинг волтаметрија, по формирањето комплекс со катехол³⁶. Катехол-V(V) комплексот се електродепонира на електрода со висечка живина капка при потенцијал од -0,1 V (во однос на Ag/AgCl). Скенот на катодниот потенцијал дава стрипинг пик кој е пропорционален со концентрацијата на V(V) во примерок од морска вода. Следните стандардни додатоци биле користени при анализата на примерок од морска вода.

$[\text{V(V)додадено}]$ (M)	$i_{\text{пик}}$ (nA)
$2,0 \times 10^{-8}$	24
$4,0 \times 10^{-8}$	33
$8,0 \times 10^{-8}$	52
$1,2 \times 10^{-7}$	69
$1,8 \times 10^{-7}$	97
$2,8 \times 10^{-7}$	140

Одредете ја концентрацијата на V(V) во примерокот од морска вода претпоставувајќи дека може да се занемари промената на волуменот на примерокот предизвикана со стандардните додатоци.



11 3 ПРЕПОРАЧАНА ЛИТЕРАТУРА

Следните цитати даваат поопширен вовед во електрохемиските методи за анализа.

- Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*. Wiley: New York, 1980.
- Faulkner, L. R. "Electrochemical Characterization of Chemical Systems." In Kuwana, T. E., ed., *Physical Methods in Modern Chemical Analysis*, Vol. 3. Academic Press: New York, 1983, pp. 137–248.
- Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. 2nd ed. Marcel Dekker: New York, 1996.
- Lingane, J. J. *Electroanalytical Chemistry*. 2nd ed. Interscience:

New York, 1958.

Sawyer, D. T.; Roberts, J. L., Jr. *Experimental Electrochemistry for Chemists*. Wiley-Interscience: New York, 1974.

Vassos, B. H.; Ewing, G. W. *Electroanalytical Chemistry*. Wiley-Interscience: New York, 1983.

Овие три куси статии нудат добро толкување на важни општи принципи во електрохемијата.

Faulkner, L. R. "Understanding Electrochemistry: Some Distinctive Concepts," *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 262–264.

Maloy, J. T. "Factors Affecting the Shape of Current-Potential Curves," *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 285–289.

Zoski, C. G. "Charging Current Discrimination in Analytical Voltammetry," *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 910–914.

Дополнителни информации за потенциометријата и за јоноселективни електрооди може да се најдат во :

Bates, R. G. *Determination of pH: Theory and Practice*. 2nd ed. Wiley: New York, 1973.

Buck, R. P. "Potentiometry: pH Measurements and Ion Selective Electrodes." In Weissberger, A., ed., *Physical Methods of Organic Chemistry*, Vol. 1, Part IIA. Wiley: New York, 1971, pp. 61–162.

Cammann, K. *Working with Ion-Selective Electrodes*. Springer-Verlag: Berlin, 1977.

Evans, A. *Potentiometry and Ion-Selective Electrodes*. Wiley: New York, 1987.

Frant, M. S. "Where Did Ion Selective Electrodes Come From?" *J. Chem. Educ.* 1997, 74, 159–166.

Light, T. S. "Industrial Use and Application of Ion-Selective Electrodes," *J. Chem. Educ.* 1997, 74, 171–177.

Rechnitz, G. A. "Ion and Bio-Selective Membrane Electrodes," *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 282–284.

Ruzicka, J. "The Seventies—Golden Age for Ion-Selective Electrodes," *J. Chem. Educ.* 1997, 74, 167–170.

Young, C. C. "Evolution of Blood Chemistry Analyzers Based on Ion Selective Electrodes," *J. Chem. Educ.* 1997, 74, 177–182.

The following sources provide additional information on electrochemical biosensors. Alvarez-Icasa, M.; Bilitewski, U. "Mass Production of Biosensors," *Anal. Chem.* 1993, 65, 525A–533A.

Meyerhoff, M. E.; Fu, B.; Bakker, E.; et al. "Polyion-Sensitive Membrane Electrodes for Biomedical Analysis," *Anal. Chem.* 1996, 68, 168A–175A.

Nicolini, C.; Adami, M.; Antolini, F.; et al. "Biosensors: A Step to

Bioelectronics," *Phys. World*, May 1992, 30–34.

Schultz, J. S. "Biosensors," *Sci. Am.* August 1991, 64–69.

Thompson, M.; Krull, U. "Biosensors and the Transduction of Molecular Recognition," *Anal. Chem.* 1991, 63, 393A–405A.

Vadgama, P. "Designing Biosensors," *Chem. Brit.* 1992, 28, 249–252.

Во следниов текст е опфатена примената на електрохемијата во клинички испитувања.

Wang, J. *Electroanalytical Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine*. VCH: New York, 1998.

Кулометријата е опфатена со следните текстови.

Milner, G. W. C.; Phillips, G. *Coulometry in Analytical Chemistry*. Pergamon: New York, 1967.

Rechnitz, G. A. *Controlled-Potential Analysis*. Macmillan: New York, 1963.

За опис на електрогравиметријата, погледнете во:

Tanaka, N. "Electrodeposition," In Kolthoff, I. M.; Elving, P. J., eds. *Treatise on Analytical Chemistry, Part I: Theory and Practice*, Vol. 4. Interscience: New York, 1963.

Дополнителни информации за поларографија и импулсна поларографија се дадени во:

Flato, J. B. "The Renaissance in Polarographic and Voltammetric Analysis," *Anal. Chem.* 1972, 44(11), 75A–87A.

Kolthoff, I. M.; Lingane, J. J. *Polarography*. Interscience: New York, 1952.

Osteryoung, J. "Pulse Voltammetry," *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 296–298.

Дополнителни информации за стрипинг волтаметрија се достапни во следниов текст.

Wang, J. *Stripping Analysis*. VCH Publishers: Deerfield Beach, FL, 1985, pp. 116–124.



11 И РЕФЕРЕНЦИ

1. Stork, J. T. *Anal. Chem.* 1993, 65, 344A–351A.

2. Sawyer, D. T.; Roberts, J. L., Jr. *Experimental Electrochemistry for Chemists*. Wiley-Interscience: New York, 1974, p. 22.

3. Cammann, K. *Working with Ion-Selective Electrodes*. Springer-Verlag: Berlin, 1977.

4. (a) Papastathopoulos, D. S.; Rechnitz, G. A. *Anal. Chim. Acta* 1975, 79, 17; (b) Riechel, T. L. *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 640–642.

5. Tor, R.; Freeman, A. *Anal. Chem.* 1986, 58, 1042–1046.

6. Lunte, C. E.; Heineman, W. R. "Electrochemical Techniques in Bioanalysis" in Steckhan, E., ed. *Topics in Current Chemistry*. Vol. 143. Springer-Verlag: Berlin, 1988, p. 8.

7. Procedure adapted from Kennedy, J. H. *Analytical Chemistry—Practice*. Harcourt Brace Jovanovich: San Diego, 1984, p. 117–118.

8. Hawkes, S. J. *J. Chem. Educ.* 1994, 71, 747–749.

9. Kristensen, H. B.; Saloman, A.; Kokholm, G. *Anal. Chem.* 1991, 63, 885A–891A.

10. Bates, R. G. *Determination of pH: Theory and Practice*. 2nd

ed. Wiley: New York, 1973.

11. Rogers, K. R.; Williams, L. R. *Trends Anal. Chem.* 1995, 14, 289–294.

12. Rechnitz, G. A. *Controlled-Potential Analysis*. Macmillan: New York, 1963, p. 49.

13. Procedure adapted from Bassett, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; et al. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*. Longman: London, 1978, pp. 559–560.

14. Curran, D. J. "Constant-Current Coulometry." Chapter 20 in Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., eds. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1984, pp. 539–568.

15. Maloy, J. T. *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 285–289.

16. Osteryoung, J. *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 296–298.

17. Peterson, W. M.; Wong, R. V. *Am. Lab.* November 1981, 116–128.

18. Wang, J. *Am. Lab.* May 1985, 41–50.

19. Karube, I.; Nomura, Y.; Arikawa, Y. *Trends in Anal. Chem.* 1995, 14, 295–299.

20. Lanza, P. J. *Chem. Educ.* 1990, 67, 704–705.
21. Wang, J. *Stripping Analysis*. VCH Publishers: Deerfield Beach, FL, 1985, pp. 116–124.
22. (a) Batley, G. E.; Florence, T. M. *Anal. Lett.* 1976, 9, 379–388; (b) Batley, G. E.; Florence, T. M. *Talanta* 1977, 24, 151; (c) Batley, G. E.; Florence, T. M. *Anal. Chem.* 1980, 52, 1962–1963; (d) Florence, T. M.; Batley, G. E. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 1980, 9, 219–296.
23. Brooks, M. A. “Application of Electrochemistry to Pharmaceutical Analysis” Chapter 21. In Kissinger, P. T.; Heineman, W. R., eds. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Marcel Dekker, Inc.: New York, 1984, pp. 569–607.
24. Cammann, K.; Lemke, U.; Rohen, A.; et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 516–539.
25. Procedure adapted from Pungor, E. *A Practical Guide to Instrumental Analysis*. CRC Press: Boca Raton, FL, 1995, pp. 34–37.
26. Abe, T.; Lau, L. L.; Ewing, A. G. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 7421–7423.
27. Creager, S. E.; Lawrence, K. D.; Tibbets, C. R. *J. Chem. Educ.* 1995, 72, 274–276.
28. Watanabe, K.; Okada, K.; Oda, H.; et al. *Anal. Chim. Acta* 1995, 316, 371–375.
29. Mifflin, T. E.; Andriano, K. M.; Robbins, W. B. *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 638–639.
30. Meyerhoff, M. E.; Kovach, P. M. *J. Chem. Educ.* 1983, 9, 766–768.
31. Wang, J.; Taha, Z. *Anal. Chim. Acta* 1991, 252, 215–221.
32. Lau, O.; Luk, S.; Cheung, Y. *Analyst*, 1989, 114, 1047–1051.
33. Ratana-ohpas, R.; Kanatharana, P.; Ratana-ohpas, W.; et al. *Anal. Chim. Acta* 1996, 333, 115–118.
34. Sittampalam, G.; Wilson, G. S. *J. Chem. Educ.* 1982, 59, 70–73.
35. Abass, A. K.; Hart, J. P.; Cowell, D. C.; et al. *Anal. Chim. Acta* 1998, 373, 1–8.
36. van der Berg, C. M. G.; Huang, Z. Q. *Anal. Chem.* 1984, 56, 2383–2386.