

ELEKTROHEMIJSKE ANALITIČKE METODE

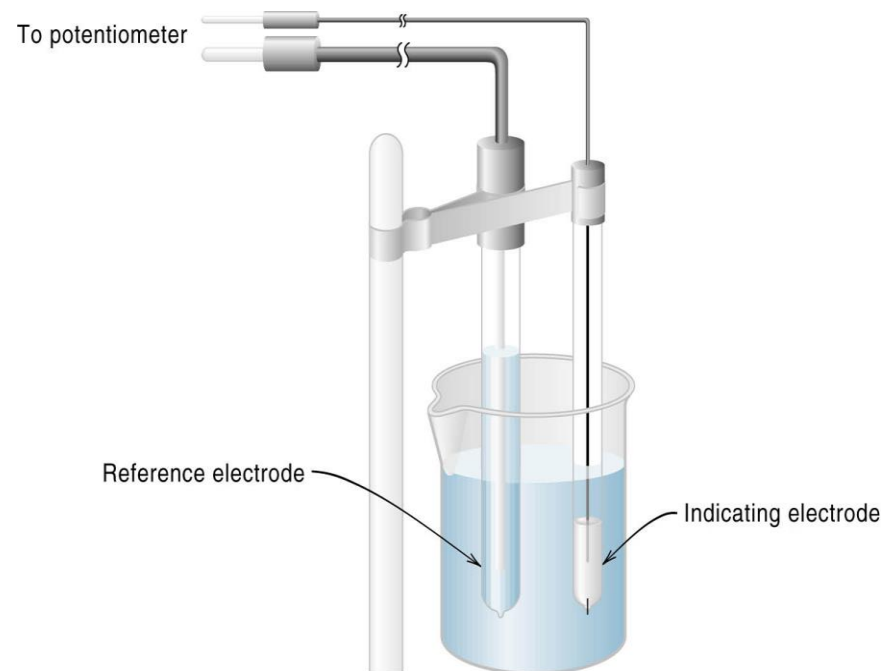
Potenciometrijske metode

Potenciometrijske metode se zasnivaju na merenju potencijala elektrohemijske ćelije u uslovima kada je struja zanemarljiva.

Potencijal indikatorske elektrode direktno zavisi od koncentracije odgovarajućeg jona.

Uređaj za merenje potencijala elektrode je jednostavan i jeftin, sastoji se od indikatorske (radne) i referentne elektrode, koje čine elektrohemijsku ćeliju, i uređaja za merenje potencijala.

Uređaj za merenje potencijala meri napon u uslovima bezstrujnosti.



$$E_{\text{total}} = E_{\text{indicator}} - E_{\text{reference}}$$

Primena potencijometrije

- ✓ Za brzo određivanje elektrolita u krvi (H^+ , K^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Na^+)
- ✓ Za ispitivanje hemijske reakcije (kinetika reakcije, mehanizam reakcije, za određivanje proizvoda rastvorljivosti, za određivanje konstante stabilnosti kompleksa)
- ✓ Za ispitivanje materijala
- ✓ U farmaciji i biologiji
- ✓ Za elementnu i molekulsku analizu
- ✓ Za kontrolu kvaliteta

Prednost

- Velika osetljivost i selektivnost
- Mala granica detekcije
- Široka oblast linearnosti
- Široki izbor tipova elektroda
- Prenosivi uređaji i njihova mala cena

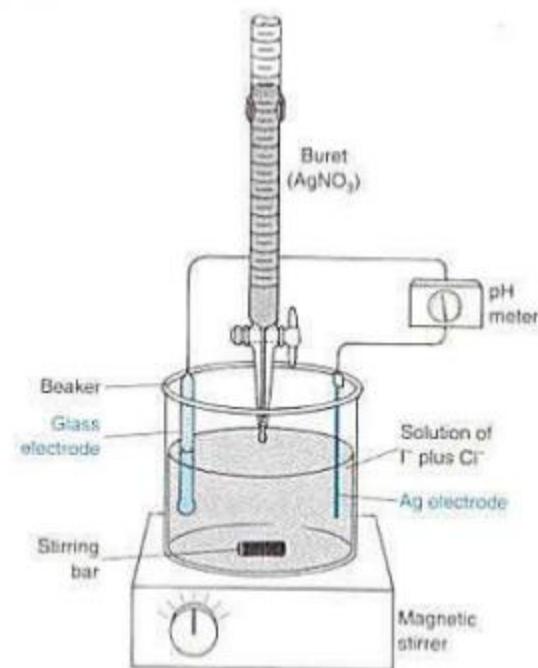
POTENCIOMETRIJSKE TITRACIJE

Potenciometrijska titracija koristi pogodnu elektrodu za praćenje toka titracije odnosno za određivanje završne tačke titracije.

U odnosu na vizuelne indikatore, tačnije se određuje završna tačka, pa je tačnost veća.

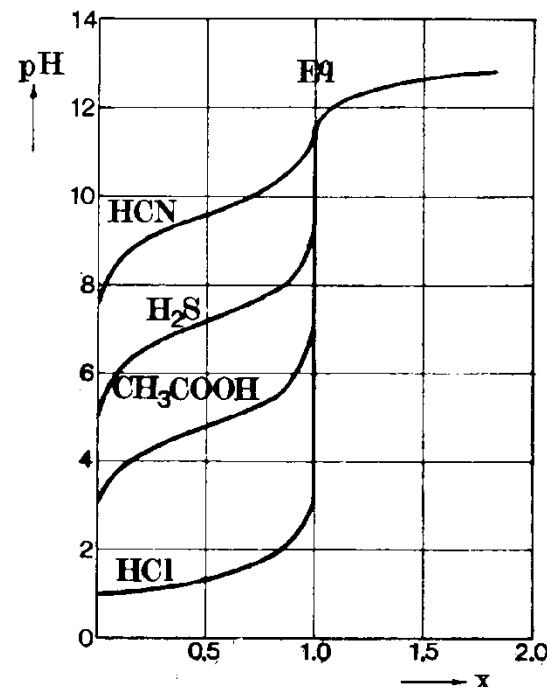
Mala relativna greška određivanja.

Metode nisu pogodne za određivanje tragova ali su precizne i tačne pa imaju prednost za određivanje makro komponenti u uzorku.

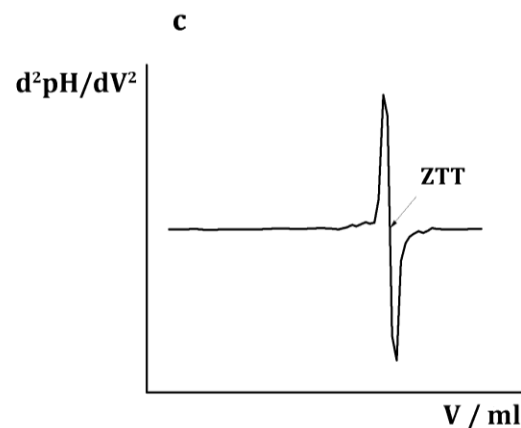
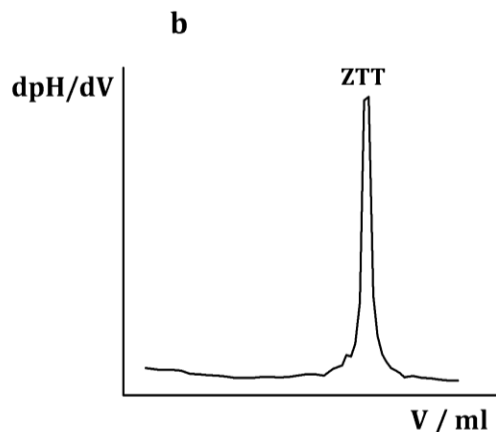
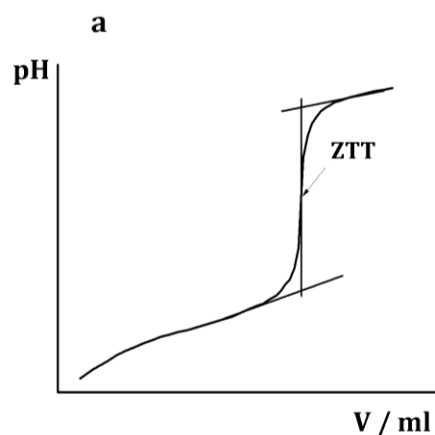


POTENCIOMETRIJSKE TITRACIJE

Potenciometrijske titracije su kvantitativne metode određivanja sadržaja ispitivane supstance u rastvoru dodavanjem titracionog sredstva, pri čemu se za određivanje ZTT koristi promena potencijala pogodne indikatorske elektrode.



Određivanje završne tačke titracije kod potenciometrijskih titracija



Primena:

- ✓ U analitičke svrhe (mutni i obojeni rastvori, ili u slučaju kada ne postoji odgovarajući indikator za volumetrijsku titraciju.
- ✓ za određivanje konstante disocijacije kiselina i baza,
- ✓ konstante stabilnosti kompleksa,
- ✓ proizvoda rastvorljivosti
- ✓ standardnih oksidoredukcionih potencijala.

pH-metrijska titracija

Prati se promena pH usled promene koncentracije H^+ jona tokom dodavanja titracionog sredstva, a u ZTT dolazi do nagle promene pH.

pH-metar je instrument za neposredno merenje pH rastvora koji se sastoji od elektrode čiji je potencijal funkcija aktivnosti vodoničnih jona i referentne elektrode, a pH se određuje na osnovu elektromotorne sile koja se meri između ove dve elektrode (pH vrednosti se očitavaju na skali instrumenta).



Titracija u nevodenoj sredini

Za kvantitativno određivanje analita se često koriste potencijometrijske titracije. Najčešće se titracije izvode u vodenoj sredini, ali za neke supstance to nije moguće kada je supstanca nerastvorna ili nije dovoljno rastvorljiva u vodi.

Prednosti titracije u nevodenoj sredini:

- proširenje opsega rastvorljivosti: mnoge supstance koje nisu rastvorljivi u vodi mogu se lako titrovati u nevodenoj sredini

- proširenje područje primene: slabe baze i kiseline, substance u smeši koje se ne mogu određivati u vodenim rastvorima mogu se zasebno odrediti u nevodenom rastvoru

Ekvivalentna tačka mora biti jasna, a standardi rastvori precizno napravljeni. Temperatura na kojoj se rade titracije je jako bitna jer nevodeni rastvori imaju termički koeficijent 10 puta veći od vode što može dovesti do greške u merenju (temperaturna razlika od 1 °C može prouzrokovati grešku od 0,3%).

Nevodeni rastvarači

Sirćetna kiselina je najčešće korišćen rastvarač u kojoj se rastvara najveći broj baza. Moguća je titracija i slabih baza sa pK_b do 12.

Anhidrid sirćetne kiseline ima slične osobine kao sirćetna kiselina, još je pogodniji za određivanje slabih baza jer ne sadrži vodu. Primarni i sekundarni amini se ne mogu određivati.

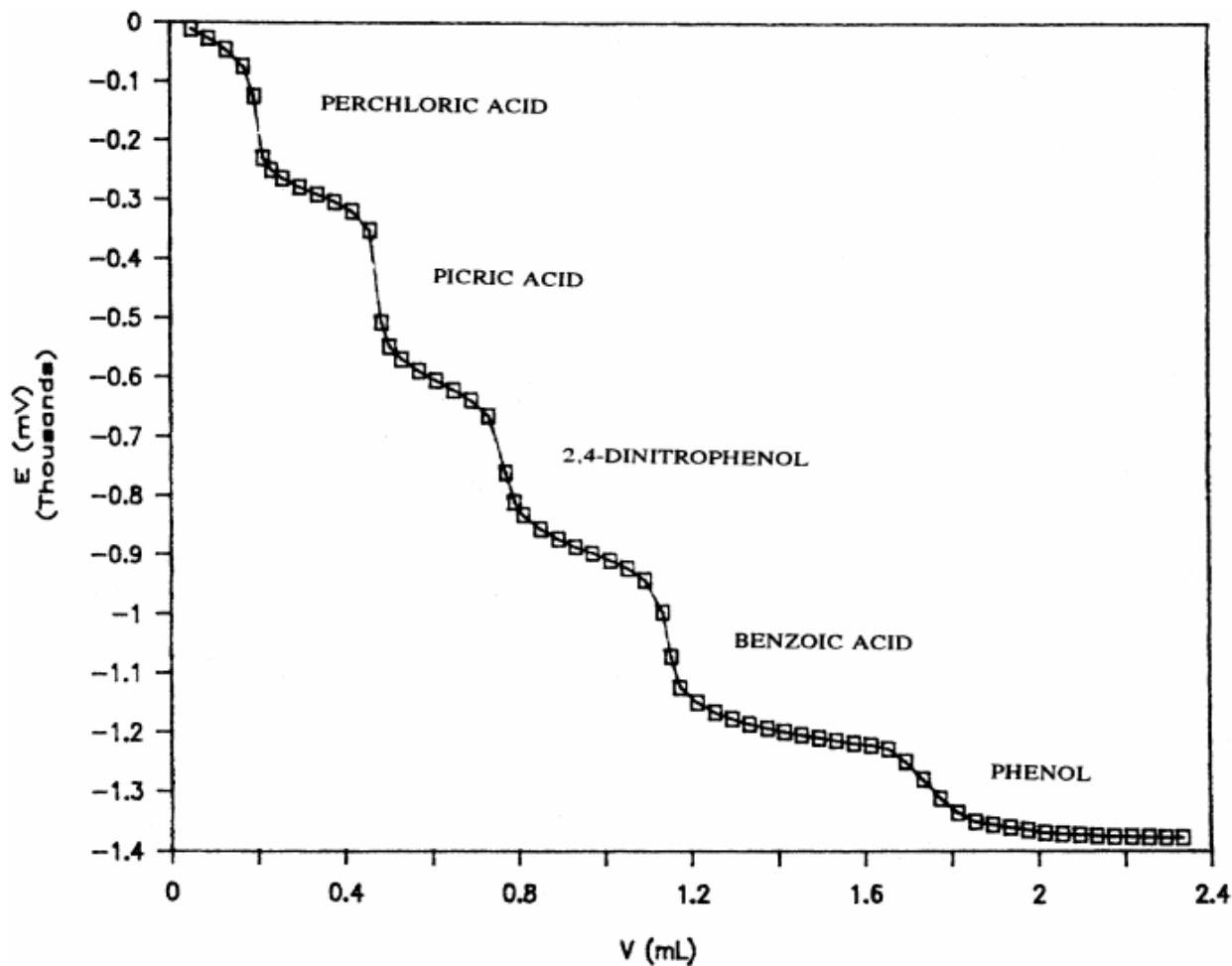
Metanol dobro rastvara većinu baza, ali zbog sličnih osobina sa vodom može se koristiti za titraciju baza sa pK_b do 9.

Isopropanol je dobar rastvarač jer ima visoku dielektričnu konstantu. Simultano određivanja baza je moguće. Preporučuje se za baze sa pK_b manje od 10 i kiseline sa pK_a ispod 11

Aceton pokazuje dobru diferencijaciju baza i kiselina.

Dimetilformamid (DMF) je odličan rastvarač i za kiseline i za soli. Samo se baš jake kiseline ne mogu određivati. Stajanjem može da dođe do hidrolize .

Primer potenciometrijske titracije



Potenciometrijska titraciona kriva u smeši tetrahidrofurana THF sa perhlornom kiselinom, pikrinskom kiselinom, 2,4-dinitrofenolom, benzoevom kiselinom i fenolom pomoću rastvora tetrabutilamonijum hidroksida.

KONDUKTOMETRIJA

Konduktometrija – elektroanalitička metoda analize kod koje se tražene veličine određuju na osnovu merenja provodljivosti rastvora. Ako se u radnoj reakciji menja provodnost, koduktometrom se može odrediti završna tačka titracije tačnije nego pomoću vizuelnih indikatora

Primena konduktometrije:

1. **Primena u analitičke svrhe**
2. Konduktometrijsko određivanje jonskog proizvoda vode
3. Merenje proizvoda rastvorljivosti teško rastvorne soli
4. Ispitivanje kinetike hemijske reakcije

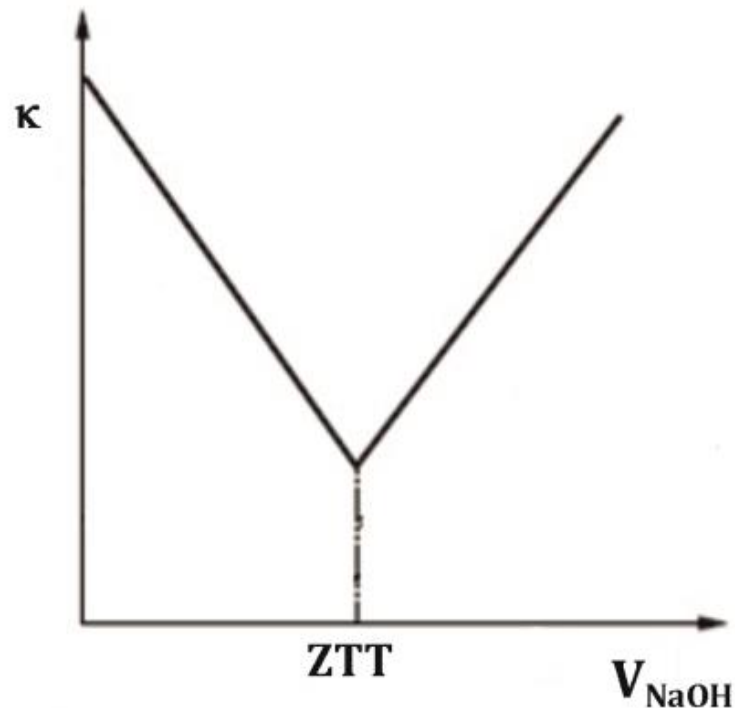


a) *Primena u analitičke svrhe*

Merenjem provodljivosti mogu da se određuju koncentracije baze ili kiseline konduktometrijskom titracijom. Završna tačka titracije, umesto pomoću klasičnog indikatora, određuje se praćenjem provodljivosti rastvora tokom titracije.

Primer: titracija HCl pomoću NaOH

Na početku titracije u rastvoru se nalazi ekvivalentni broj brzih H^+ i sporih Cl^- jona. Pri titraciji dodaje se rastvor $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$, u kojem su brzi hidroksilni i spori natrijumovi joni. OH^- joni reaguju sa H^+ i daju nedisosovane molekule H_2O , a u rastvoru ostaju Na^+ i Cl^- joni. Provodljivost rastvora opada jer se tako u analiziranom rastvoru brzi joni H^+ zamenjuju sporim Na^+ jonima. Kad se pređe završna tačka titracije, daljim dodavanjem NaOH raste koncentracija elektrolita, koji sadrži brze OH^- jone, pa provodljivost brzo raste. Iz preseka opadajućeg i rastućeg dela grafika provodljivosti u funkciji broja mililitara rastvora baze određuje se završna tačka titracije.

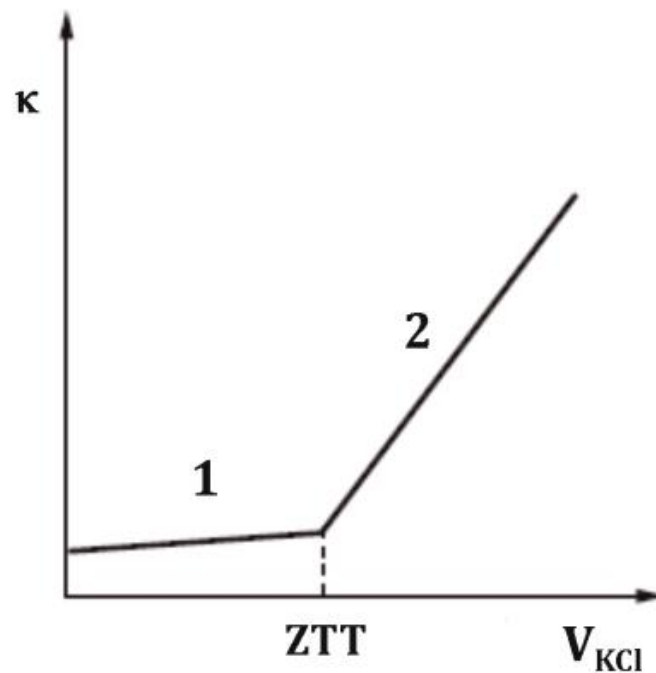


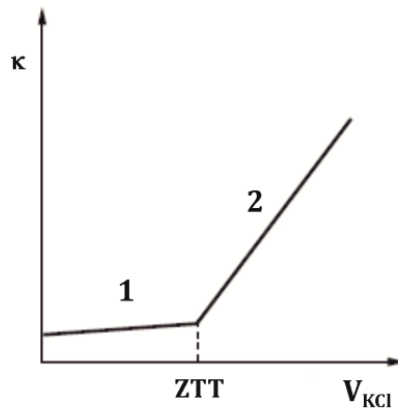
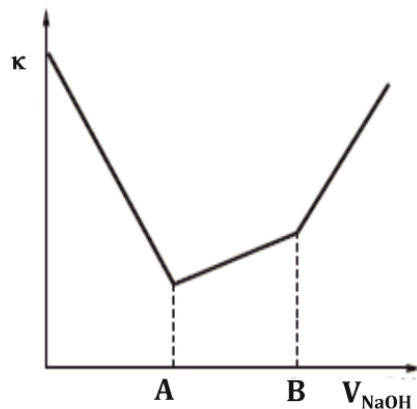
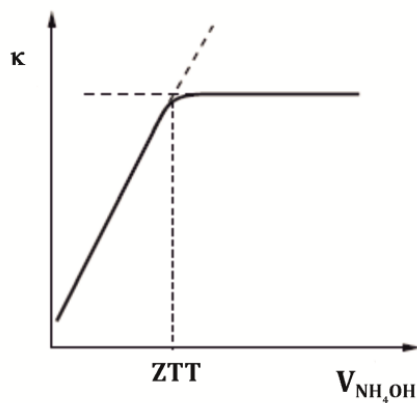
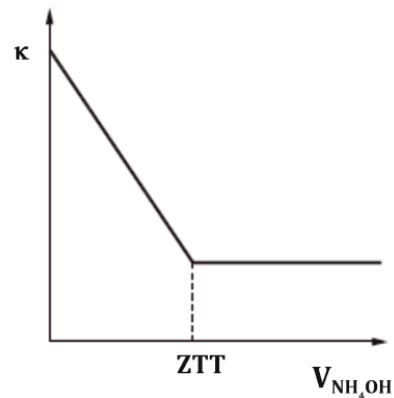
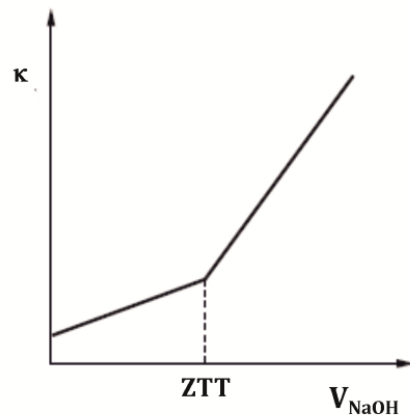
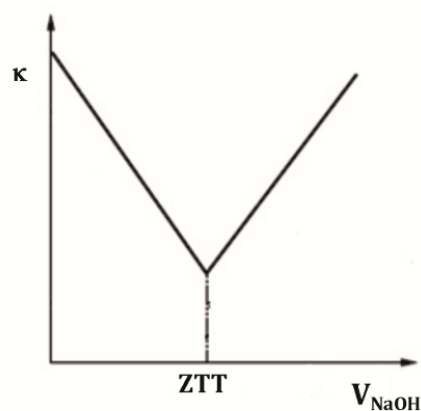
Primer: titracija AgNO_3 pomoću NaCl

Konduktometrijski mogu da se izvode i drugi tipovi titracija kao što su taložne titracije za koju inače nema pogodnog hemijskog indikatora



U početku titracije Ag^+ joni se uklanjaju, ali se pri tome zamenjuju jonima Na^+ slične pokretljivosti, pa se provodljivost rastvora ne menja. Posle završne tačke u rastvoru nema više Ag^+ jona. Daljim dodavanjem rastvora NaCl raste koncentracije NaCl i provodljivost linearno raste. Završna tačka dobija se kao presek polaznog horizontalnog i završnog linearno rastućeg dela funkcije $k = f(\text{ml NaCl})$.





Titraciona kriva prilikom titracije a) jake kiseline jakom bazom, b) slabe kiseline jakom bazom, c) jake kiseline slabom bazom, d) slabe kiseline slabom bazom, e) smeše jake i slabe kiseline jakom bazom i f) srebro-nitrata sa kalijum-hloridom.

KULOMETRIJSKE METODE

Kulometrijska određivanja predstavljaju primenu elektrolize pod posebnim uslovima pri čemu se na jednoj elektrodi *elektrohemijski generiše supstanca*, koja se odmah u rastvoru primenjuje kao titraciono sredstvo.

Količina elektrohemijski generisanog titracionog sredstva nalazi se primenom Faraday-evih zakona elektrolize.

Količina koja reaguje na elektrodama upravo je proporcionalana količini propuštenog naelektrisanja.

Jedna od najvećih prednosti kulometrijskih titracija je mogućnost primene veoma nestabilnih titracionih sredstava koja se u klasičnoj volumetrijskoj analizi ne mogu primeniti ili su potrebne stalne standardizacije pre upotrebe.

Kod kulometrijskih metoda “titrujemo” analit količinom naelektrisanja.

Kod kulometrijskih metoda analit se kvantitativno prevodi u **ново оксидационо стање**: koncentracija analita se izračunava na osnovu utrošenog naelektrisanja za kvantitativnu reakciju ili na osnovu prirasta mase elektrode, ako reakcija to omogućuje. Kulometrijske metode su elektrolitičke.

Problem određivanja “završne tačke”, kao i kod ostalih volumetrijskih metoda. Pošto se “titruje” naelektrisanjem, kulometrijske metode su u tome slične gravimetrijskim jer ne traže kalibraciju koncentracionim standardima!

Npr. zbog svoje nestabilnosti rastvori Co^{3+} se uvek moraju pripremati sveži, uz stalnu standardizaciju, dok se kulometrijskom metodom veoma efikasno elektrohemijski generiše kobalt(III) koji se koristi za titraciju redukcionih supstanci.

Prednosti u odnosu na volumetrijske i gravimetrijske metode analize:

- ✓ Povećanje tačnosti i preciznosti se postiže povećanjem količine analita
- ✓ Nema koncentracionih standarda, mere se naelektrisanje ili mase, to su fizičke veličine koje se mogu kvalitetno meriti, za razliku od veličina koje se mere u uobičajenim instrumentalnim metodama.
- ✓ Kulometrijske metode brže od klasične volumetrije i gravimetrije.

Vrste kulometrijskih metoda:

- **kulometrija pri konstantnom potencijalu**
 - **kulometrija pri konstantnoj struji (kulometrijske titracije)**
 - **merenje mase deponovane elektrolitički: elektrogravimetrija**

Primena

- Za određivanje jonskog sadržaja pijaće vode, rastvarača, pića
- Kao detektori u jonskoj hromatografiji
- Za kulometrijske titracije

KULOMETRI

Uređaj kojim se meri količina naelektrisanja na osnovu količine elektrolitički izdvojenih proizvoda zove se kulometar.

Kao kulometri se najčešće koriste elektrohemijske ćelije čiji se proizvodi javljaju u čistom stanju i omogućavaju da se u takvom obliku mogu brzo i tačno odrediti bilo merenjem mase, zapremine ili titracijom.



Kulometri

- ✓ sa čvrstim proizvodom
- ✓ gasni
- ✓ titracioni

Bitna karakteristika kulometra je da njegova efikasnost mora biti oko 100%. Da bi se to postiglo, neophodno je, koliko je moguće, sprečiti sve sporedne reakcije kao i gubitke krajnjih proizvoda elektrolize na osnovu kojih se i određuje utrošena količina naelektrisanja.

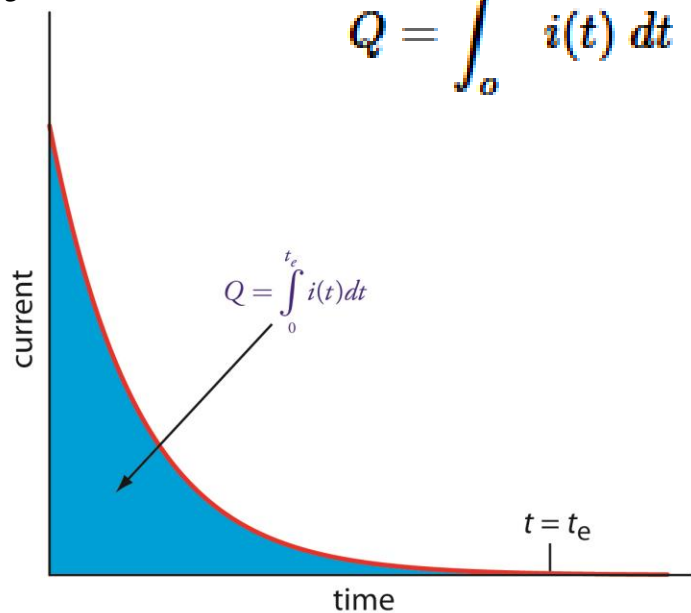
Kod **kulometrije pri konstantnom potencijalu** zadajemo optimalan potencijal za oksidoredukcionu reakciju analita, pri čemu očekujemo da na tom potencijalu drugi joni ne reaguju. Zahvaljujući konstantnom potencijalu selektivnost je dobra.

Struja opada eksponencijalno sa vremenom.

Tokom elektrolize, ukupno naelektisanje koje protekne kroz elektrohemijsku ćeliju je prema Faradejevim zakonima proporcionalno količini analita.

Ukupna količina naelektrisanja koja je prošla kroz sistem se izračunava iz jednačine :

$$Q = \int_0^{t_e} i(t) dt$$



Primena

- Koristi se za eliminisanje ometajućih vrsta primarne reakcije
- Za određivanja broja elektrona u reakciji
- Koristi se za kulometrijske titracije
- Metoda primenjiva na preko 55 elemenata bez značajnih interferencija

Minimalno vreme elektrolize

Zavisnost struje od vremena može da se prikaže:

$$i=i_0e^{-kt}$$

gde je i_0 struja kada je $t = 0$ and k je konstanta koja je direktno proporcionalna površini radne elektrode i brzini mešanja rastvora a obrnuto zapremini rastvora.

Ako se tokom elektrolize oksiduje ili redukuje 99.99% analita, struja je tada

$$i \leq 0.0001 \times i_0$$

A vreme trajanja elektrolize

$$t_e = -k \times \ln(0.0001) = 9.21k$$

Što je konstanta k veća to je vreme elektrolize kraće. Kvantitativna elektroliza traje najčešće 30–60 min.

Kod **kulometrije pri konstantnoj struji** menja se potencijal na radnoj elektrodi zavisno od toka reakcije. Ovde spadaju i kulometrijske titracije, gde se pri konstantnoj struji generiše reaktant za titrovanje.

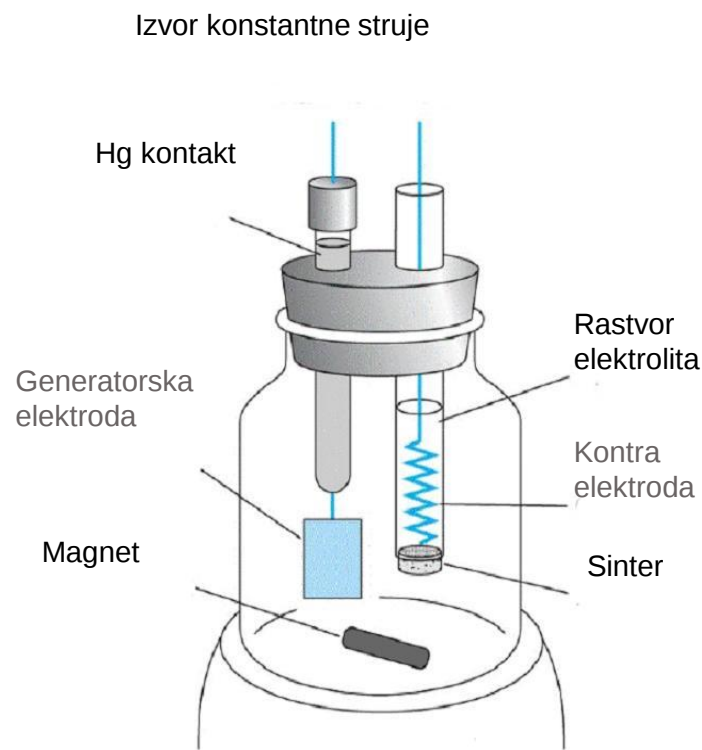
Meri se vreme dok se reakcija ne završi, izračuna se naelektrisanje i onda na osnovu reakcije i koncentracija odnosno količina analita.

Dve značajne prednosti ove metode su:

- Generisanje veoma reaktivnih hemijskih vrsta čije standarde je gotovo nemoguće napraviti, a koriste se za titraciju određenih analita
- Zbog korišćenja struje kao titracionog sredstva moguće je detektovati i veoma male količine analita.

Ako se određuju niske koncentracije ispitivane supstance onda se zbog preciznosti određivanja koriste osetljiviji instrumenti i duža vremena generisanja reagensa.

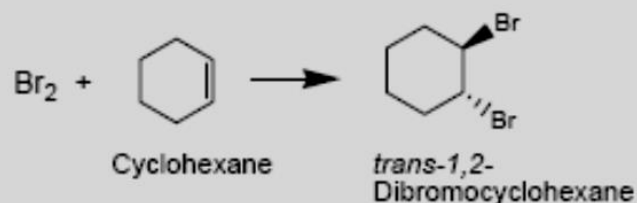
- ✓ Elektroda na kojoj se izvodi elektrohemijsko generisanje (generatorska elektroda) treba da ima veliku površinu da bi se skratilo vreme određivanja. Velika površina elektrode omogućava primenu manjih gustina struje za isto vreme određivanja.
- ✓ Prinos elektrohemijski generisanog reagensa treba da iznosi najmanje 99,9% u odnosu na količinu propuštenog naelektrisanja, pri čemu deo struje koji se troši na eventualu razgradnju vode ne sme da bude viši od 1/1000 delova ukupne struje.
- ✓ Kad se određivanje završne tačke izvodi elektrohemijski, generatorska elektroda ne može istovremeno da bude i indikatorska.
- ✓ Izbor pogodnog vizuelnog ili instrumentalnog indikatora.
- ✓ Izbor osnovnog elektrolita kao i njegova koncentracija moraju da zadovoljavaju uslove o kvantitativnom iskorišćenju struje u odnosu na elektrohemijsko generisanje reagensa.



mediator	electrochemically generated reagent and reaction	representative application ^a
Ag^+	$\text{Ag}^{2+}: \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^{2+} + e^-$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(aq) + 2 \text{Ag}^{2+}(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons 2 \text{CO}_2(g) + 2 \text{Ag}^+(aq) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(aq)$
Br^-	$\text{Br}_2: 2\text{Br}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 2e^-$	$\text{H}_2\text{S}(aq) + \text{Br}_2(aq) + 2 \text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{S}(s) + 2 \text{Br}^-(aq) + 2 \text{H}_3\text{O}^+(aq)$
Ce^{3+}	$\text{Ce}^{4+}: \text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+} + e^-$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}(aq) + \text{Ce}^{4+}(aq) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(aq) + \text{Ce}^{3+}(aq)$
Cl^-	$\text{Cl}_2: 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2e^-$	$\text{Ti(II)}(aq) + \text{Cl}_2(aq) \rightleftharpoons \text{Ti(III)}(aq) + 2 \text{Cl}^-(aq)$
Fe^{3+}	$\text{Fe}^{2+}: \text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(aq) + 6 \text{Fe}^{2+}(aq) + 14 \text{H}_3\text{O}^+(aq) \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+}(aq) + 6 \text{Fe}^{3+}(aq) + 21 \text{H}_2\text{O}(l)$
I^-	$\text{I}_3^-: 3\text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^- + 2e^-$	$2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(aq) + \text{I}_3^-(aq) \rightleftharpoons 2 \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(aq) + 3 \text{I}^-(aq)$
Mn^{2+}	$\text{Mn}^{3+}: \text{Mn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+} + e^-$	$\text{As(III)}(aq) + 2 \text{Mn}^{3+}(aq) \rightleftharpoons \text{As(V)}(aq) + 2 \text{Mn}^{2+}(aq)$

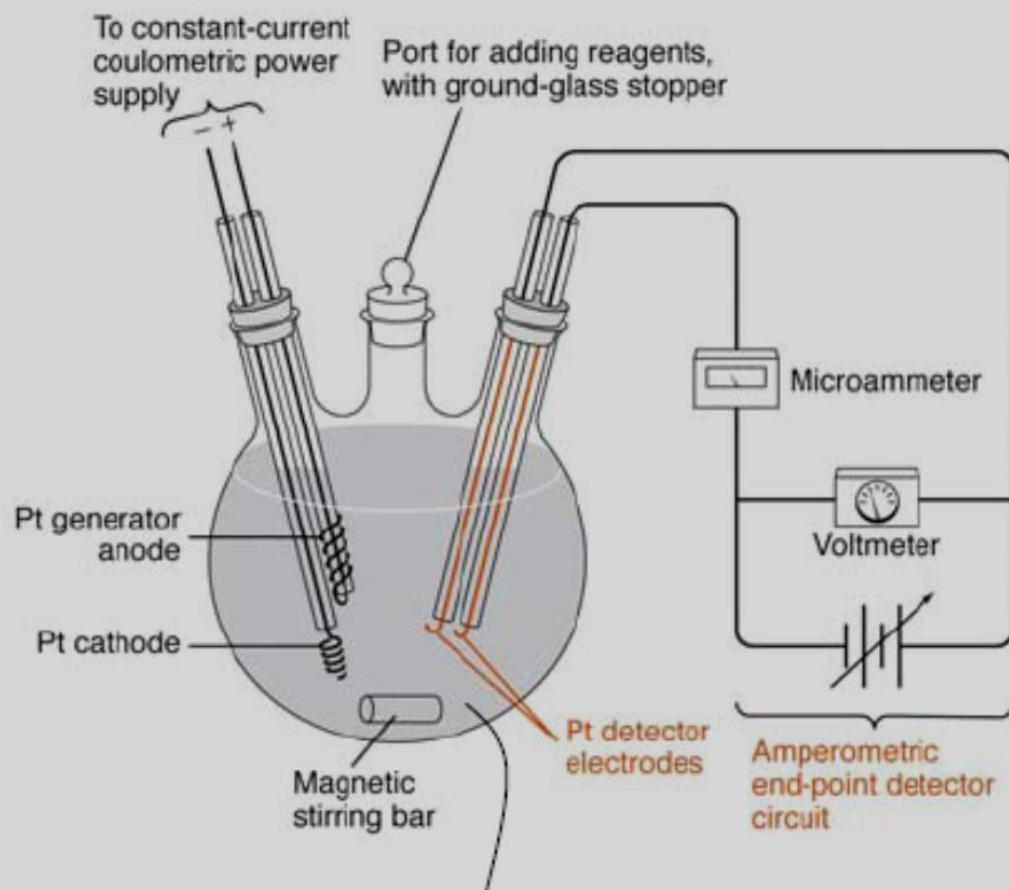
Coulometric titration of cyclohexene with Br_2

Coulometry employ constant current or Controlled potential method



Detector anode: $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$

Detector cathode: $\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$



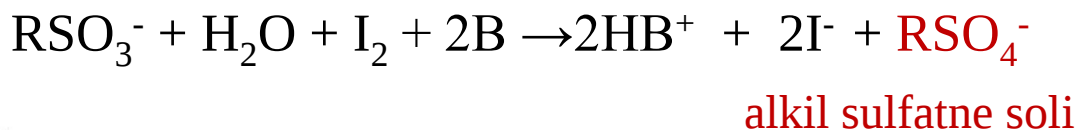
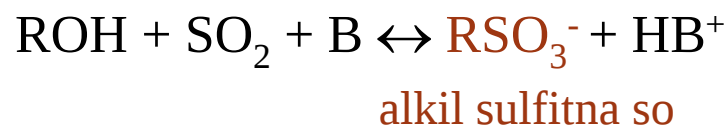
Cyclohexene, 0.15M KBr, and 3 mM mercuric acetate in a mixed solvent of acetic acid, methanol, and water. HgAc_2 catalyze the addition of Br_2 to the olefin.

Karl Fišerova titracija

Veoma značajna kulometrijska titracija je Karl Fišerova (Karl Fischer) titracija ili skraćeno KF titracija koja se koristi za određivanje sadržaja vode u uzorcima (donja granica je 1 ppm).

Komponente KF reagensa: alkilni jodid, sumpor dioksid, organska baza *B* (piridin, imidazol) i neki niži alkohol (metanol, etanol ili dietilen glikol monoetil etar).

Jod se elektrogeneriše na anodi: $2\text{I}^- \rightarrow 2\text{e}^- + \text{I}_2$



Količina nastalog joda je proporcionalna količini naelektrisanja koje se tokom eksperimenta utroši do dostizanja ETT.

1 mol vode reaguje sa 1 molom joda (1 mg vode odgovara 10.71 C).

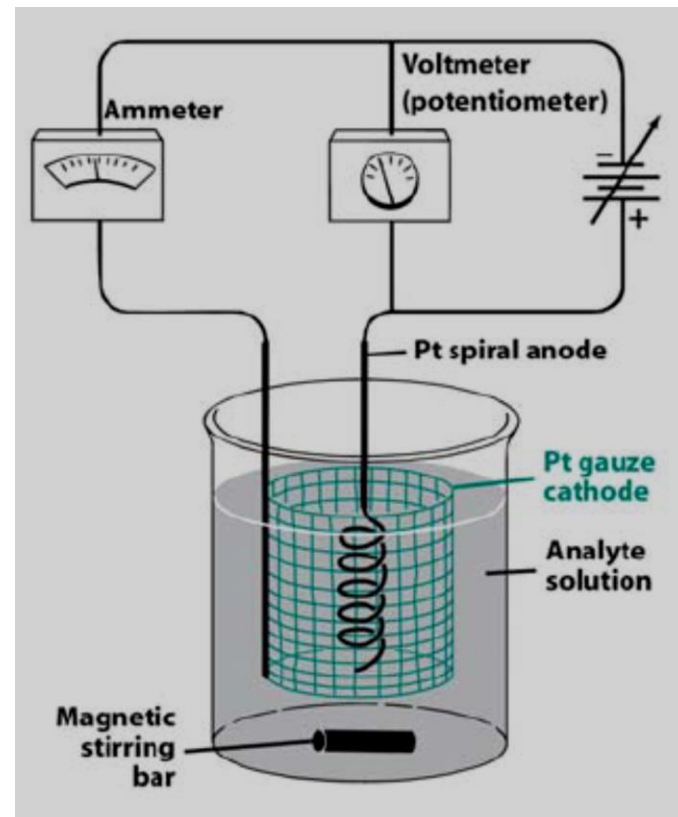
Elektrogravimetrija

Kod elektrogravimetrijskih određivanja se kao taložni reagens upotrebljava elektron.

U većini slučajeva izvode se katodna određivanja, mada su moguća i anodna.

Prilikom elektrogravimetrijskih određivanja na radnu elektrodu se postavlja potencijal koji omogućava izdvajanje jonske vrste do najmanje 10^{-6} mol/dm^3 . Mora se voditi računa da potencijal ne bude suviše negativan da ne bi došlo do izdvajanja vodonika.

Pored kvantitativnog izdvajanja, talog mora biti u takvom obliku da se bez gubitka može isprati, sušiti i meriti.



Mogu se određivati:
Cd, Bi, Co, Cu, Sb,
Zn, Ni, In, Ag

Pojedini metali se ne smeju taložiti direktno na platinu zbog njihovog legiranja (cink i živa se izdvajaju na elektrodama koje su prethodno prevučene besprekornim slojevima bakra).

Neki metali kao što su srebro i kadmijum imaju tendenciju da se izdvajaju na katodi kao igličati kristali i da bi se ovo sprečilo potrebno je voditi računa o *gustini struje* na radnoj elektrodi (A/cm^2).

Anodna određivanja

Neki metali koji pokazuju izrazitu tendenciju lakog stvaranja viših oksida, određuju se na anodi kao odgovarajući oksidi.

Da bi se sprečilo istovremeno izdvajanje i kiseonika, koji bi štetio kvalitetu taloga, kao anodni depolarizator često se upotrebljava etanol.

primer : Iz sulfatnih rastvora olovo se taloži u obliku PbO_2 . Mangan se takođe određuje u obliku MnO_2 .

VOLTAMETRIJA

- Napon se menja između dve ćelije a prati se strujni odgovor. Grafik koji se dobija je promena struje sa potencijalom.
- Promena napona tokom vremena se naziva brzina polarizacije (npr 10mV/s).
- Reakcija oksidacije redukcije se dešava na površini radne elektrode.
- Visina strujnog pika je proporcionalna koncentraciji analita.
- Ako se u elektrohemijaskog ćeliji odigrava reakcija koja se sastoji iz nekoliko koraka, najsporiji korak utiče na brzinu cele reakcije.

Voltametrijske metode se zasnivaju na promeni potencijala stacionarne radne elektrode sa vremenom i merenja odgovarajuće struje koja se javlja kao posledica redukciono-oksidacionih procesa

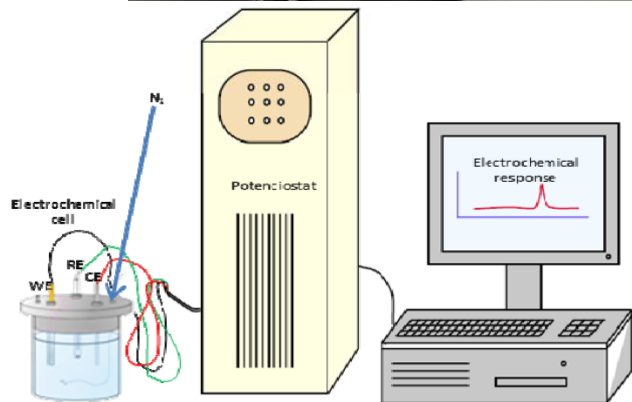
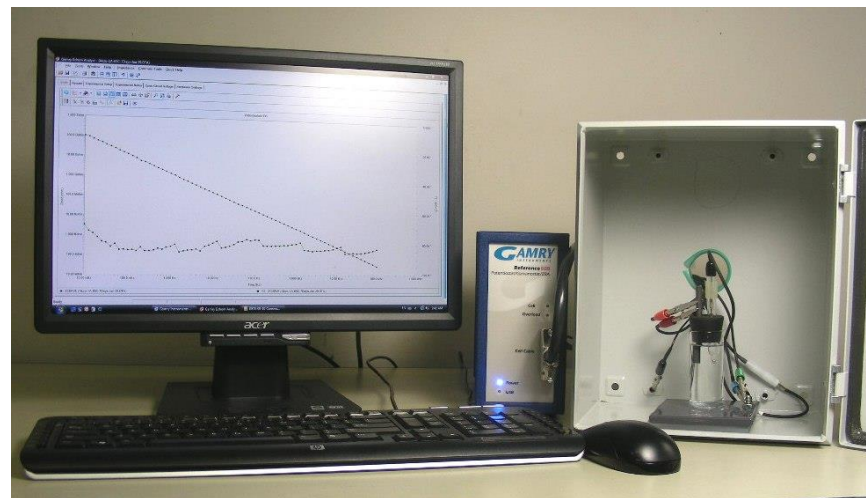
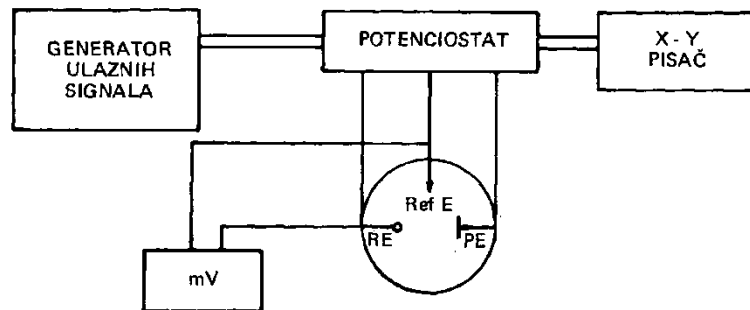
U toku preliminarnih istraživanja elektrohemijskog ponašanja ispitivanog sistema, upravo se koriste voltametrijske tehnike.

Snimljeni voltamogrami predstavljaju svojevrsne “elektrohemijske spektre”.

“Elektrohemijski spektri” pokazuju:

- ✓ potencijale na kojima se dešavaju oksidacioni ili redukcionni procesi,
- ✓ učešće homogenih reakcija u ukupnom elektrohemijskom procesu
- ✓ adsorpciju elektroaktivnih vrsta i slične informacije o ponašanju ispitivanog sistema.

Instrumenti u voltametriji



Aparatura

Potenciostat je elektronski uređaj koji drži konstantan napon između radne i referentne elektrode.

Elektrohemijska ćelija – staklena posuda zapremine 5 – 50 mL koja ima otvore za elektode na poklopcu i kao i dodati otvor za uvođenje gasa. Toelektrodni sistem

Radna elektroda (WE) - vrsta zavisi od tipa reakcije koja se prati (Pt, Au, Ag, C)

Referentna elektroda (RE) Stabilnog potencijala (Ag/AgCl, SCE)

Pomoćna elektroda - Elektroda od inertnog provodnog materijala (Pt žica)



Pomoćni elektrolit

Pomoćni rastvor je inertan koncepcije najčešće od 0.1M do 1 M. Dodaje se u višku u odnosu na ispitivanu supstancu.

Njegov dodatak smanjuje otpornost rastvoru i održava jonsku jačinu konstantnom.

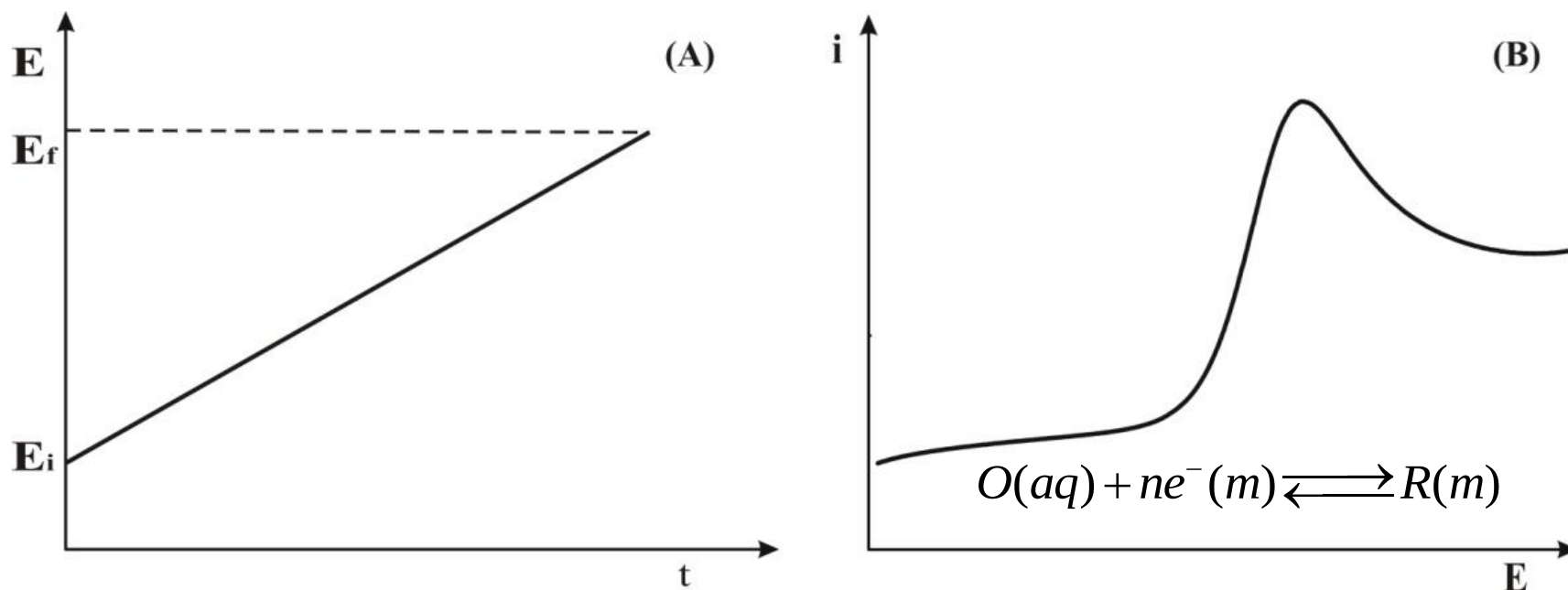
Najčešće se koriste K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NaNO_3$, KNO_3 .

Uklanjanje kiseonika

Ispitivani rastvor se produvava inertnim gasom oko 10 min ili duže. Kao inertni gas se najčešće koristi azot. Neophodno je ako prisutan kiseonik može da zagadi elektrodu i da na taj način oteža ispitivanje prisutnog analita. Najčešće se produvavanje radi kada se koriste voltametrijske tehnike.

Linearna voltametrija

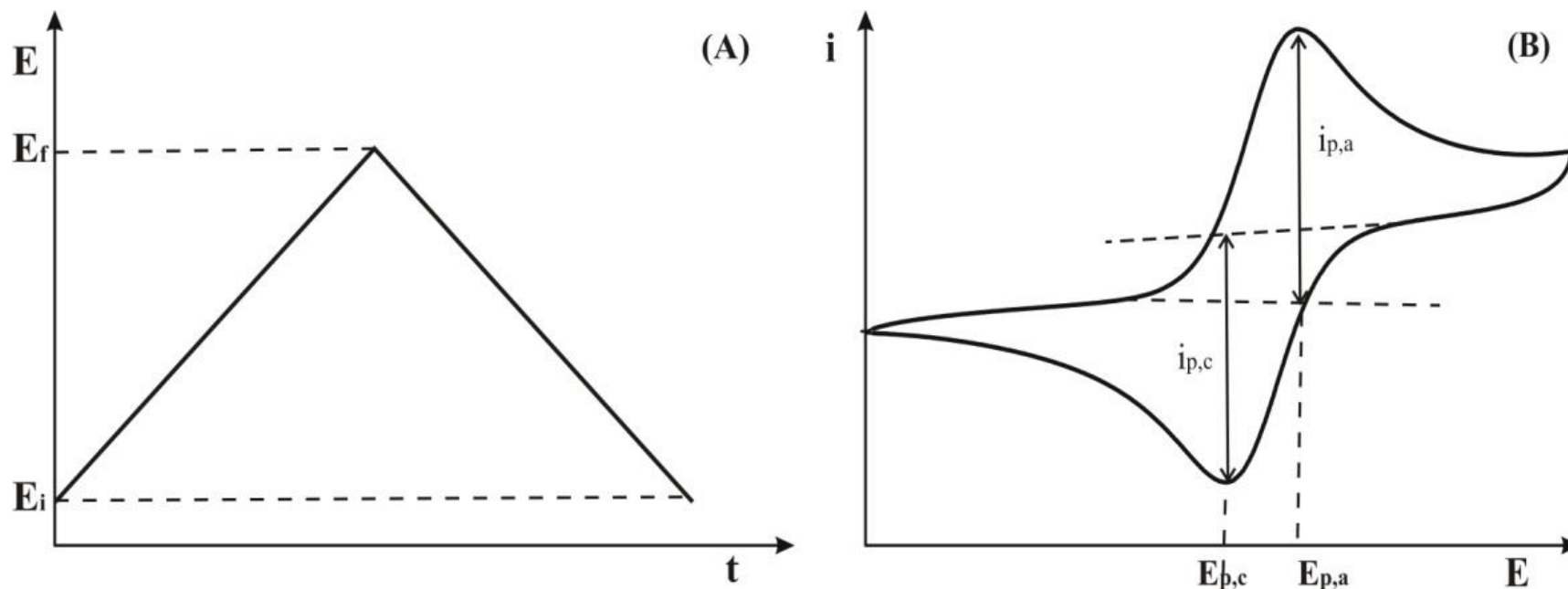
Najjednostavnija od voltametrijska tehnika je voltametrija sa linearnom promenom potencijala “linearna voltametrija (LV)”, kod koje se potencijal menja od početne vrednosti E_1 do vrednosti E_2 određenom brzinom v .



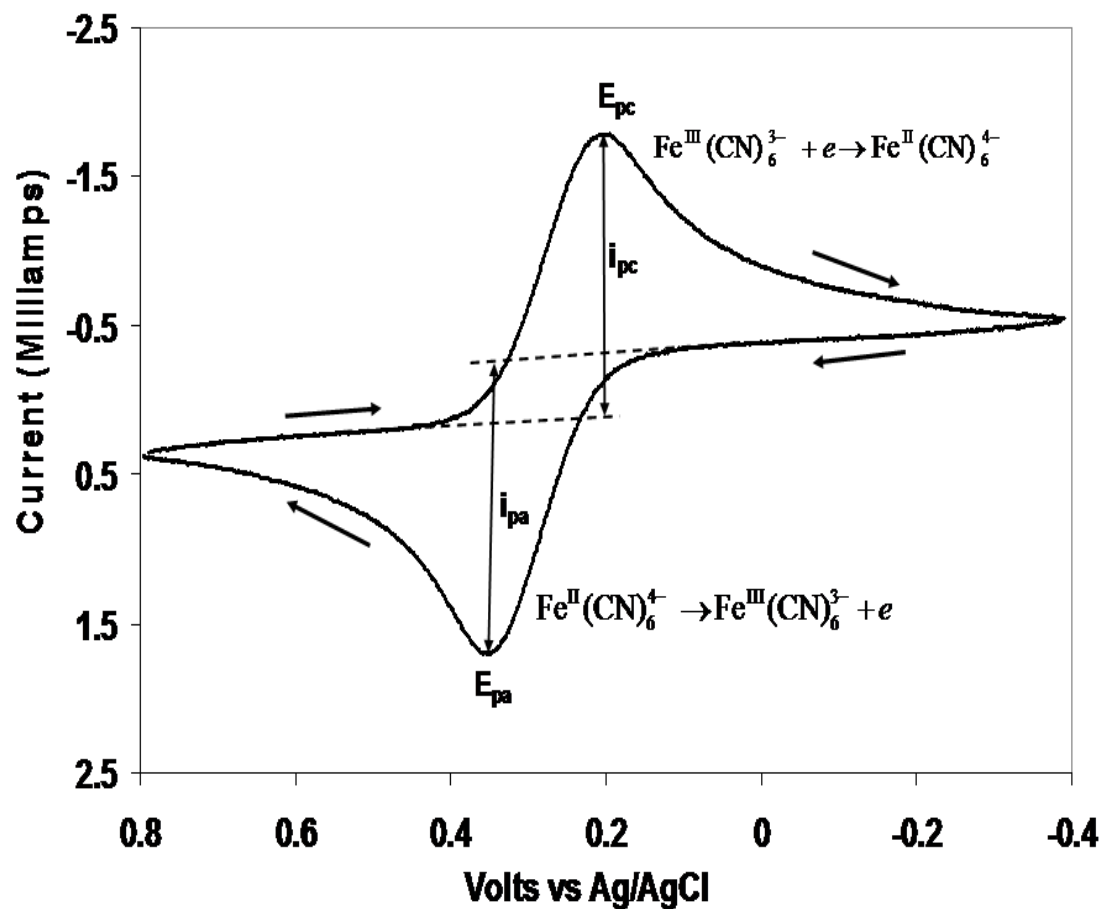
Promena potencijala sa vremenom u linearnoj voltametriji (A) sa tipičnim linearnim voltamogramom za n-elektronski redukcionni proces (B)

Ciklična voltametrija

Nezaobilazna metoda za ispitivanje elektrohemijske kinetike.



Promena potencijala sa vremenom u cikličnoj voltametriji (A) sa tipičnim cikličnim voltamogramom za n -elektronski redukcionni proces (B)



Karakteristični parametri:

- Anodni strujni pik (i_{pa})
- Katodni strujni pik (i_{pc})
- Potencijal anodnog pika (E_{pa})
- Potencijal katodnog pika (E_{pc})

Tipičan ciklični voltamogram reverzibilnog procesa prikazan je na slici, pri čemu je korišćena uobičajena notacija da reduktivnom procesu odgovara pozitivna struja a oksidacionom negativna.

Reverzibilni proces

Randles – Ševčík jednačina na $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

n = broj elektrona

A = površina elektrode (cm^2)

C = koncentracija (mol/cm^3)

D = difuzioni koeficijent (cm^2/s)

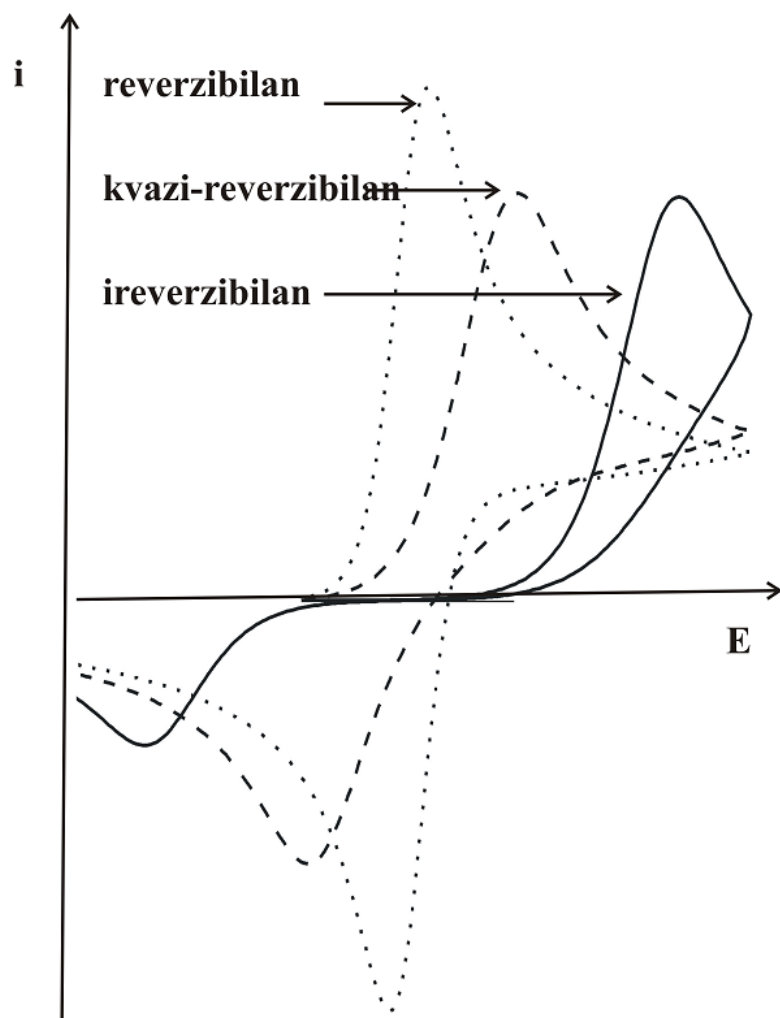
v = brzina polarizacije (V/s)

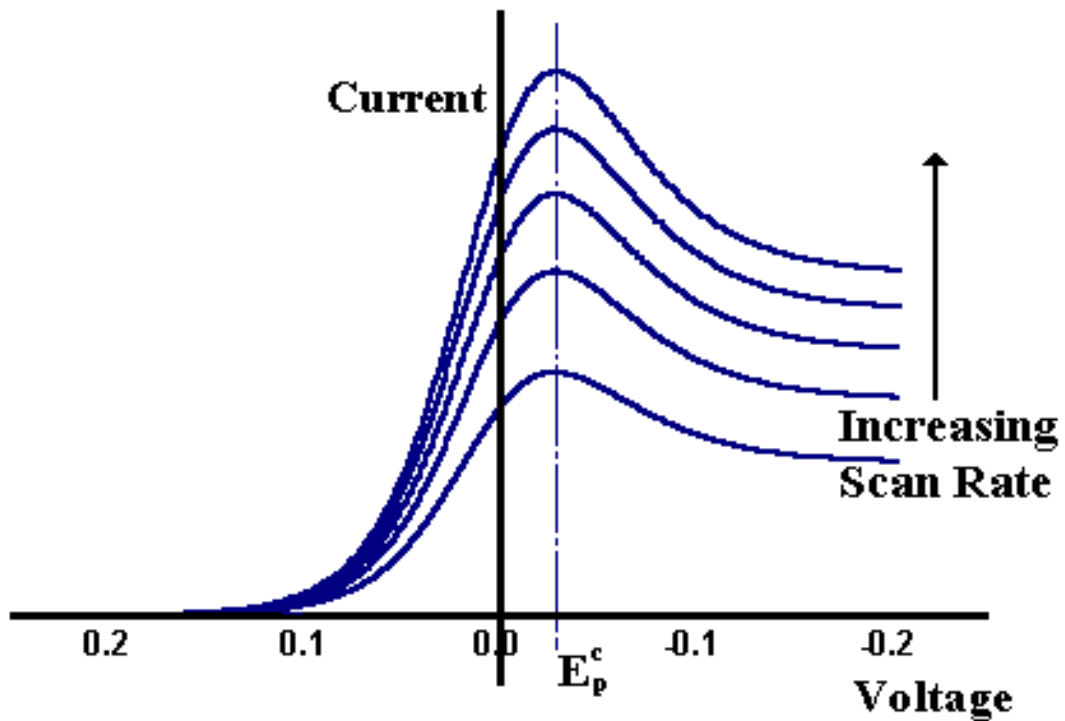
$$i_p \sim C$$
$$i_p \sim v^{1/2}$$

Rastojanje između anodnog i katodnog pika:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} V$$

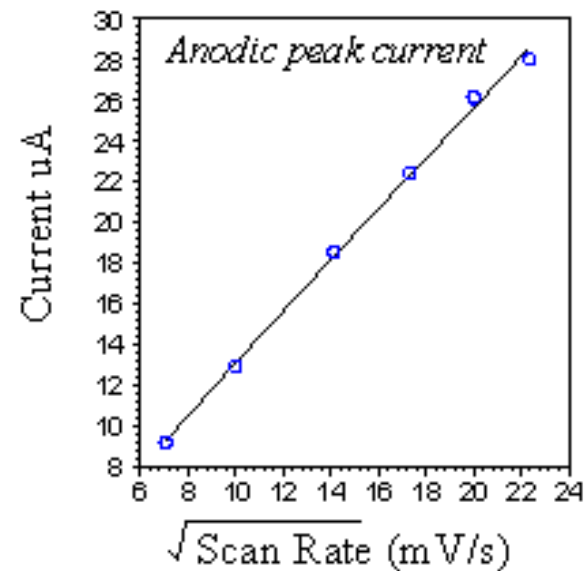
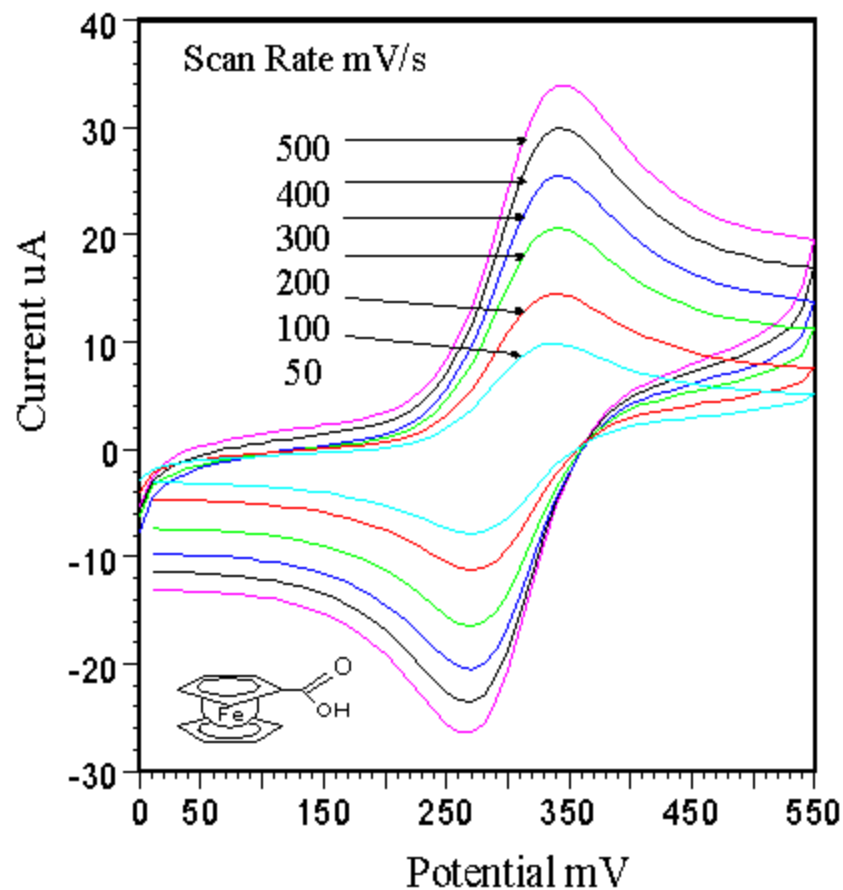
E_{pa} i E_{pc} zavise od brzine polarizacije



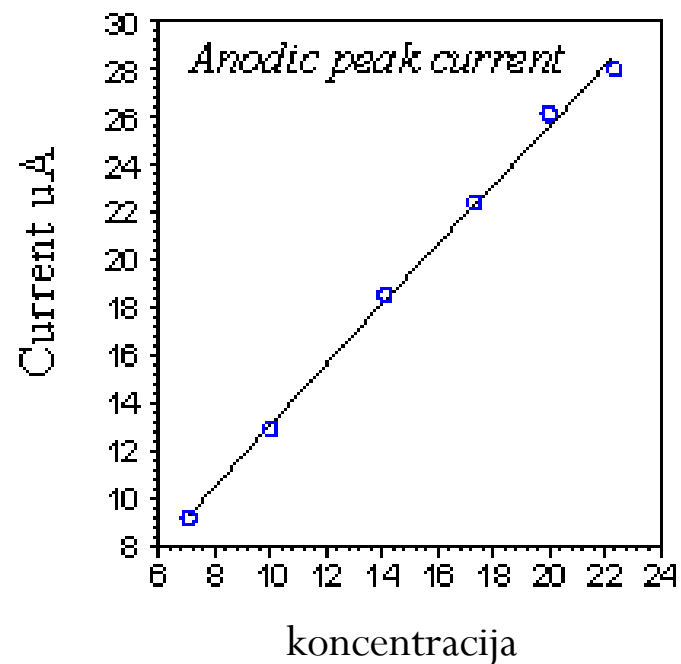
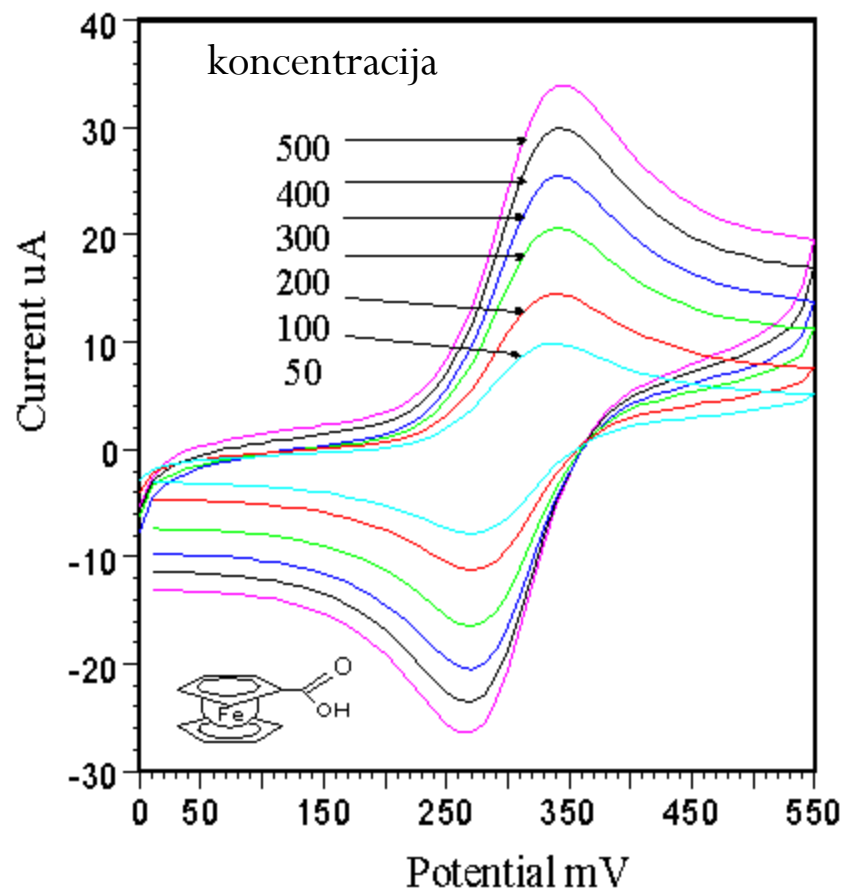


$$i_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2}$$

Sa povećanjem brzine polarizacije elektrode visina pika raste.



$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D_O^{1/2} v^{1/2} C_O$$



$$i_p = 2.69 \times 10^5 \, n^{3/2} A D_O^{1/2} v^{1/2} C_O$$

Ireverzibilni sistemi

U slučaju reverzibilnog sistema brzine prenosa elektrona pri svim potencijalima je znatno veća od brzine masenog transporta elektroaktivnih vrsta i samim tim na površini elektrode stalno postoji Nernst-ovska ravnoteža.

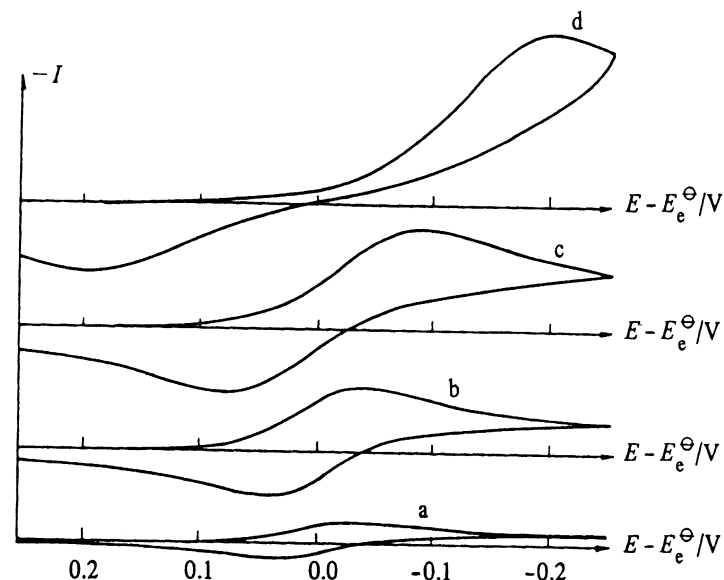
Kada je brzina prenosa elektrona nedovoljna da omogući ovu površinsku ravnotežu i oblik ciklovoltamograma se menja. Pri nižim vrednostima brzine promene elektrodnog potencijala prenos elektrona je brži od masenog transporta elektrodne vrste što se manifestuje dobijanjem reverzibilnog ciklovoltamograma.

Kako brzina promene potencijala raste tako i brzina masenog transporta raste i ove dve veličine postaju uporedljive i dolazi do remećenja ravnoteže na elektrodnoj površini

Najvidljiviji efekat ovakvog nereverzibilnog ponašanja je povećanje razlike potencijala katodnog i anodnog pika sa povećanjem brzine promene potencijala

Najsigurnija identifikacija ireverzibilnosti nekog elektrohemijskog procesa je odsustvo reverznog ciklovoltametrijskog pika.

Međutim, ovakav slučaj može da se javi i kao posledica neke naknadne i vrlo brze hemijske reakcije te ga ne treba odmah i bez drugih provera pripisati ireverzibilnosti elektrohemijskih procesa.



Numerički simulirani
ciklovoltamogram ireverzibilnog
procesa

$A + ne^- \leftrightarrow B$, pri čemu je
 $D = 1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 1 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$
1. Brzine promene potencijala a:
0,13 Vs^{-1} ; b) 1,3 Vs^{-1} ; c) 4 Vs^{-1} ;
d) 13 Vs^{-1}

Matsuda je postavio, danas opšte prihvaćene uslove koje bi morala da ispunjava vrednost standardne konstante brzine prenosa elektrona k^0 izražena u cm^2s^{-1} i brzine promene potencijala v da bi se elektrodni proces svrstao u neku od grupa reverzibilnosti:

-za reverzibilni proces

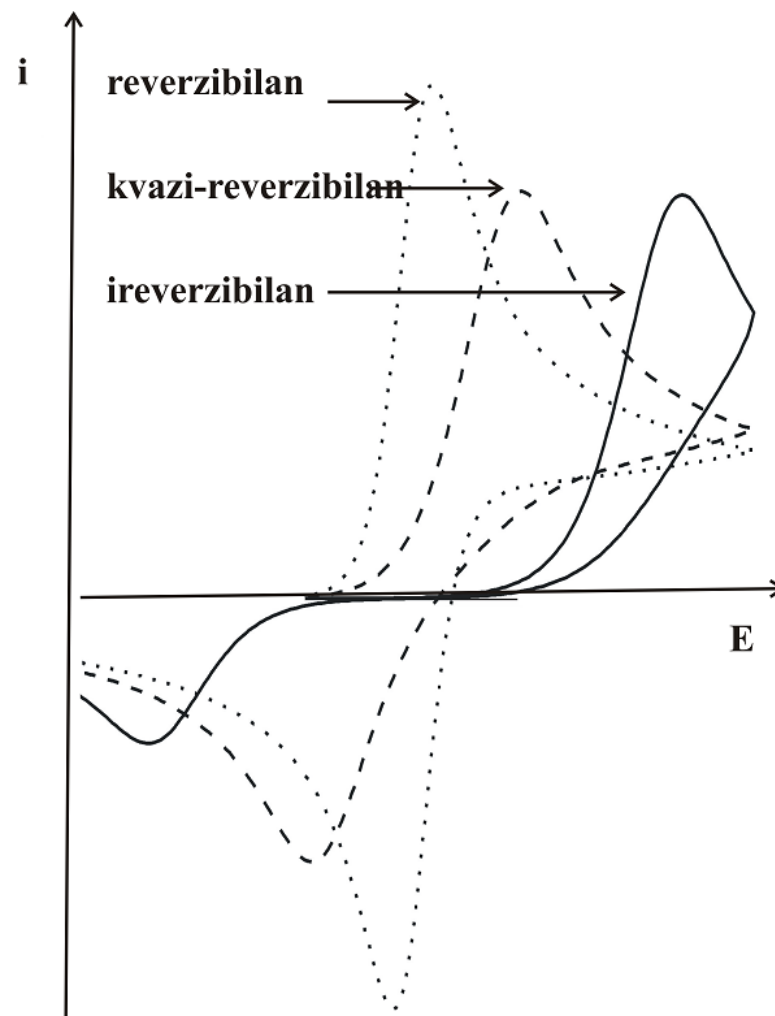
$$k^0 > 0,3v^{1/2}$$

-za kvazireverzibilni proces

$$2 \cdot 10^{-5} v^{1/2} \leq k^0 \leq 0,3v^{1/2}$$

-za ireverzibilni proces

$$k^0 < 2 \cdot 10^{-5} v^{1/2}$$



Polarografija i voltametrija

Polarografija i voltametrija su analitičke metode koje se zasnivaju na merenju zavisnosti struja- potencijal u elektrohemijским ćelijama

Analitički signal kod voltametrije je struja (faradejska) koja protiče kroz ćeliju u toku reakcija analita na radnoj elektrodi male površine.

Analit može biti anjon, katjon ili molekul

Po IUPAC-u polarografija se odnosi na merenja u kojima se koristi tečna radna elektroda čija se površina obnavlja periodično ili kontinualno (npr. kapima) (DME i SMDE)

Voltametrija obuhvata sve metode gde se koriste stacionarne ili fiksne radne elektrode (HMDE, TMFE, GCE, CPE, Pt, Ag, Au i dr.)

Elektrode:

DME - (dropping mercury electrode) – kapajuća živina elektroda

SMDE - (static mercury electrode) - elektroda sa stacionarnom živinom kapi

POLAROGRAFIJA

HMDE - (hanging mercury drop electrode) - viseća živina kap

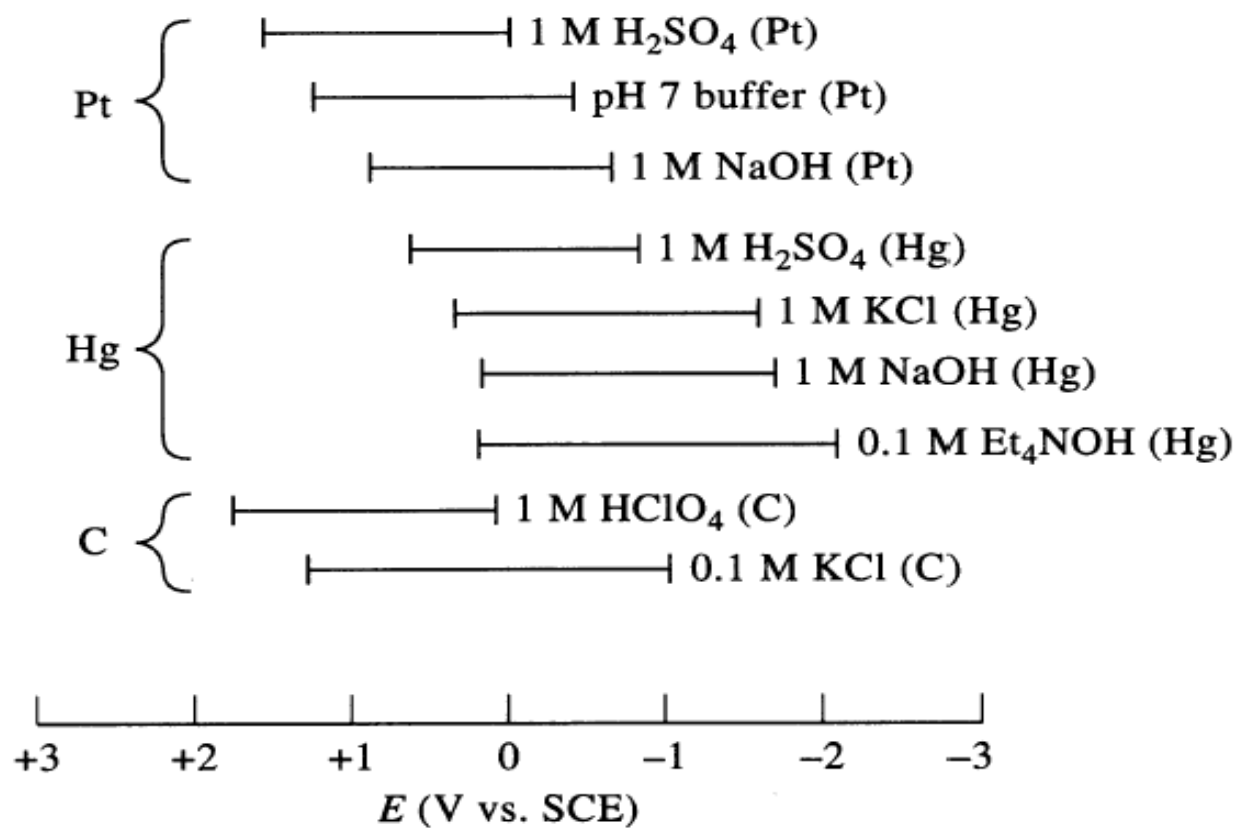
TMFE - (thin mercury film electrode) - elektroda od tankog živinog filma

GCE - (glassy carbon electrodes) - elektroda od staklastog ugljenika

CPE - (carbon paste electrodes) - elektroda od ugljenične paste

RDE- rotating disc electrode – rotaciona disk elektroda (Pt, Au, Ag, GC, DBD itd.)

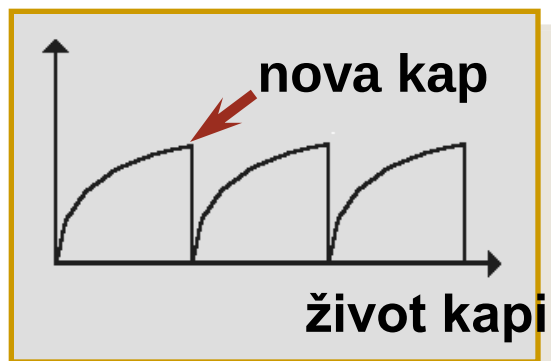
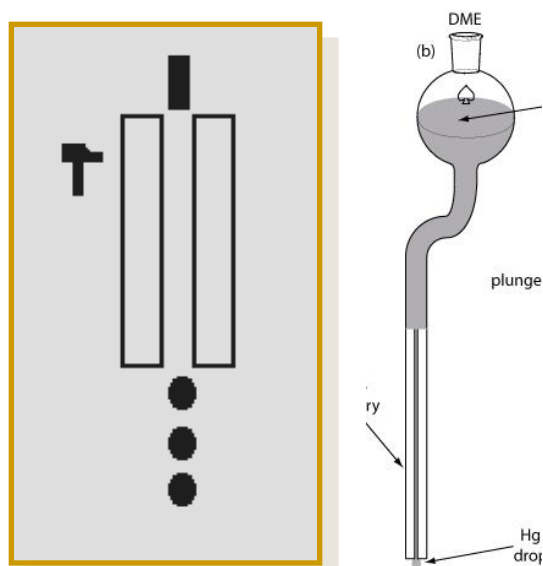
VOLTAMETRIJA



Potencijali primene elektroda

DME

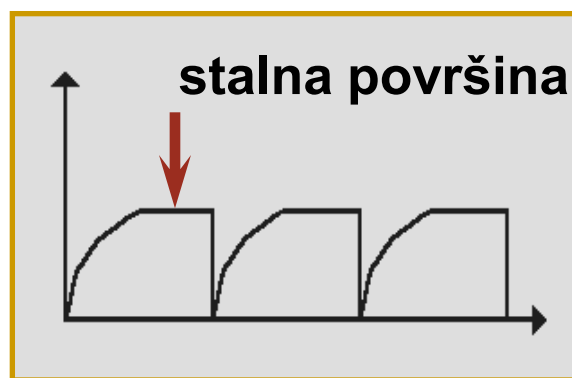
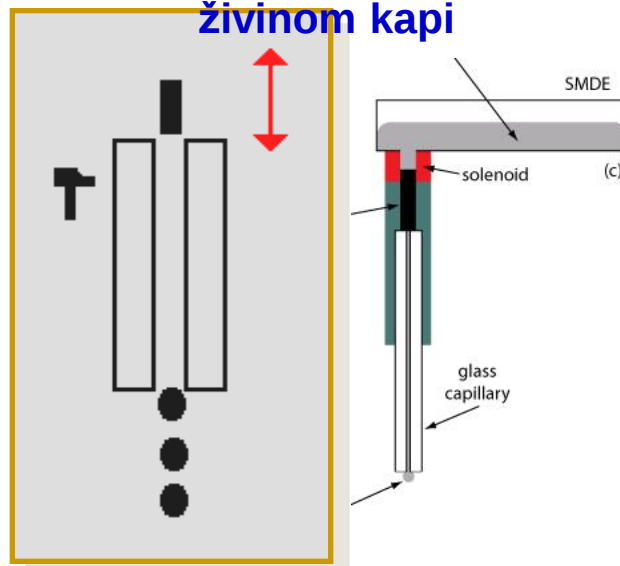
kapajuća živina elektroda



10^{-6}

SMDE

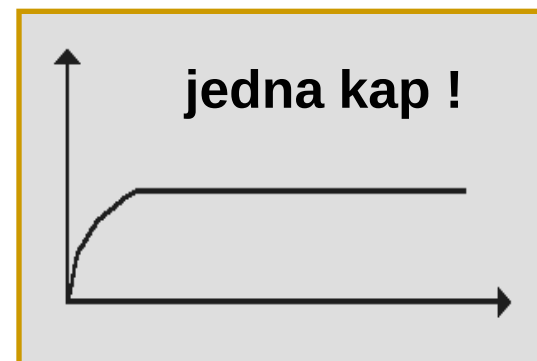
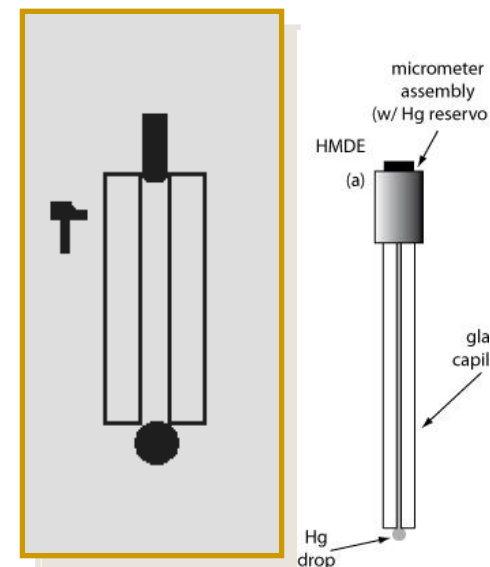
elektroda sa stacionarnom živinom kapi



10^{-6}

HMDE

viseća živina kap



10^{-9} - 10^{-12}

Tehnike:

DCP- (direct current methods)- polarografija sa jednosmernom strujom

SWP- (square-wave polarography) - polarografija sa pravougaonim impulsima

NPP- (normal pulse polarography) - normalna pulsna polarografija

DPP - (differential pulse polarography)- diferencijalna pulsna polarografija

ACP-(alternating current polarography) - polarografija naizmeničnom strujom

ASV- (anodic stripping voltametry)- anodna stripping voltametrija

CSV- (cathodic stripping voltametry) - katodna stripping voltametrija

AdSV - (adsorptive stripping voltametry)- adsorpciona stripping voltametrija

SCP - (stripping chronopotentiometry) - stripping hronopotenciometrija

CV – (cyclic voltammetry)-ciklična voltametrija (CV)

Polarografija sa jednosmernom strujom

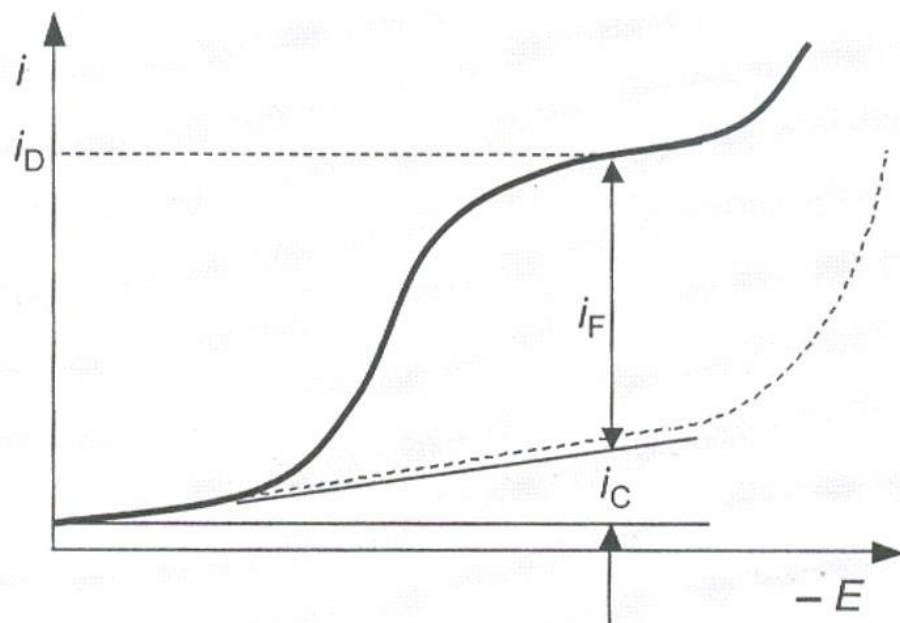
U najprostijem slučaju princip polarografskog merenja zasniva se na registrovanju struje koja protiče kroz kapajuća živina elektroda, kao radnu elektrodu, u toku linearne (jednosmerne) promene potencijala (**klasična polarografija sa jednosmernom strujom, DCP**).

Kod elektrohemijskih ćelija starijeg tipa koristimo radnu i referentnu elektrodu (kalomelovu, srebro-hloridnu, živu sa dna suda).

Kod novijih aparata koristi se troelektrodna ćelija kod koje se uvodi kontra elektroda (pomoćna elektroda) koja ima veliku površinu u odnosu na radnu elektrodu i ne podleže polarizaciji (obično se koristi platinska žica, GCE – staklasti ugljenik).

Koncentracija vrsta koje se mogu odrediti klasičnom polarografijom je do 10^{-5} .

Odnos između faradejske i_F i kapacitivne (kondenzatorske), i_C struje u polarografiji sa jednosmernom strujom ; i_D je granična difuziona struja.



Posmatranje struje koja teče kroz radnu elektrodu pokazuje da se ona sastoji od dve komponente, faradejske struje i_F i kapacitivne ili kondenzatorske struje i_C .

Faradejska struja i_F potiče od redukcije ili oksidacije analita.

Kapacitivna ili kondenzatorska struja i_C potiče od pražnjenja elektrohemijskog dvostrukog sloja na površini radne elektrode.¹

Granična difuziona struja i_D je maksimalna vrednost i_F koja se dobija kada su sve čestice analita transportovane difuzijom do površine Hg kapi, pretvorene tj. redukovane ili oksidovane (reakcije prenosa naelektrisanja).

Kvalitativna polarografska analiza

Polutalasni potencijal se koristi za kvalitativna određivanja.

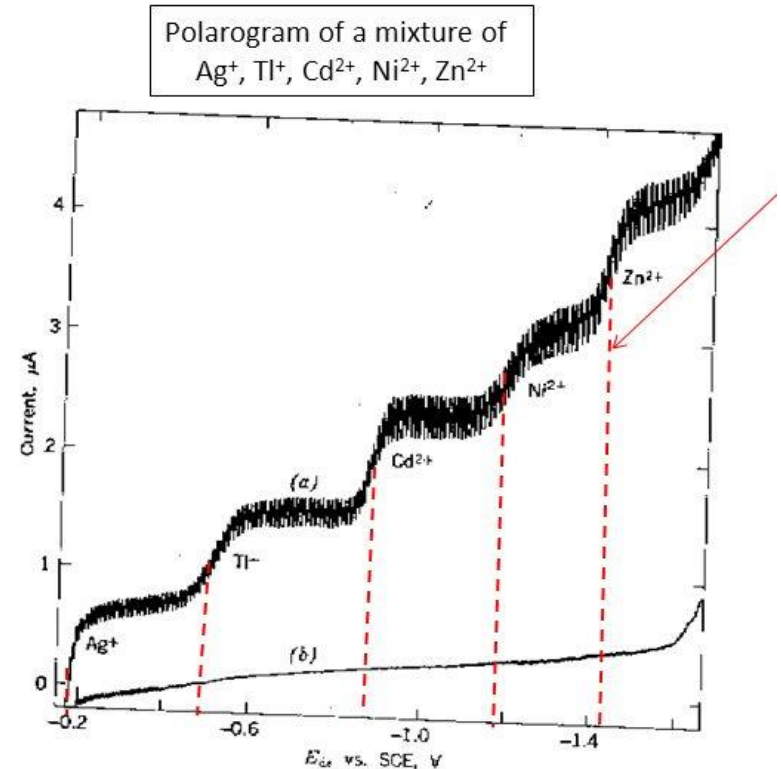
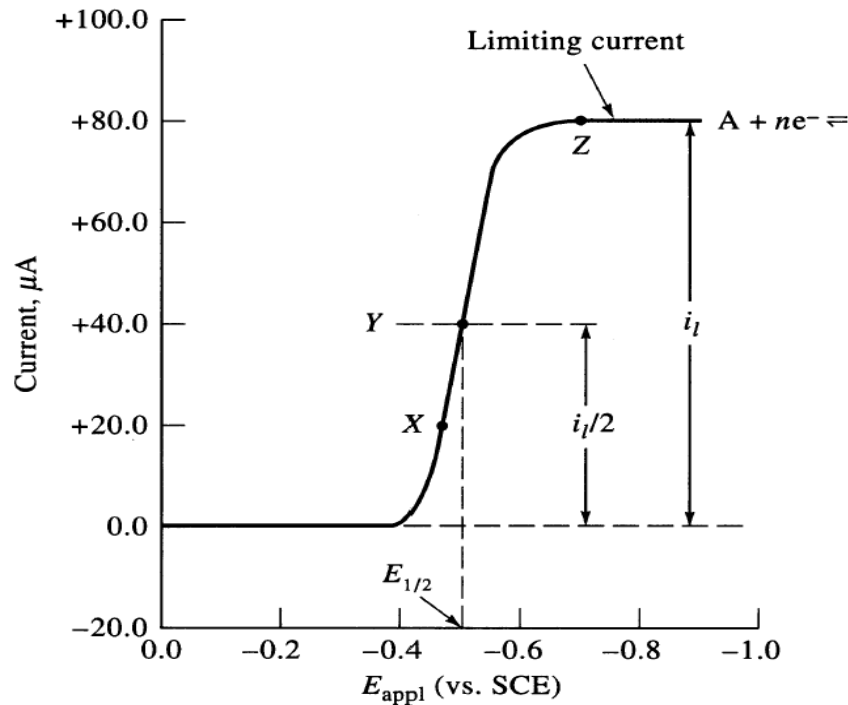


Fig. 15-7 Polarograms of (a) a solution containing 0.1 M each of Ag(I) , Tl(I) , Cd(II) , Ni(II) , and Zn(II) in 1 M NH_4Cl with 0.002 percent Triton X-100, and (b) the supporting electrolyte alone. [Wiley-Interscience (6).]

Kvantitativna analiza

Intenzitet difuzione struje direktno je proporcijonalan koncentraciji analita.

$$i_D = 0,607 n D^{1/2} m^{2/3} t_d^{1/6} C_a$$

i_D – granična difuziona struja

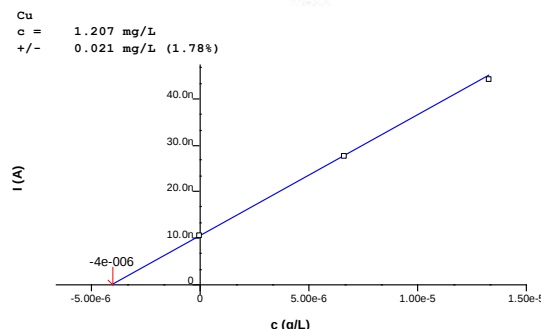
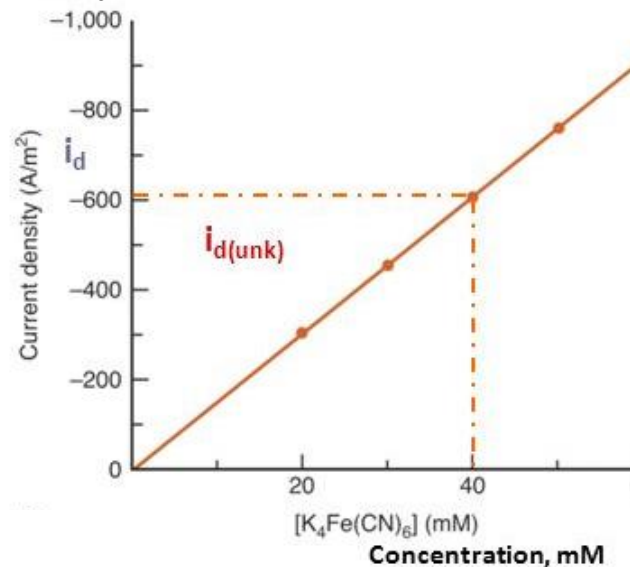
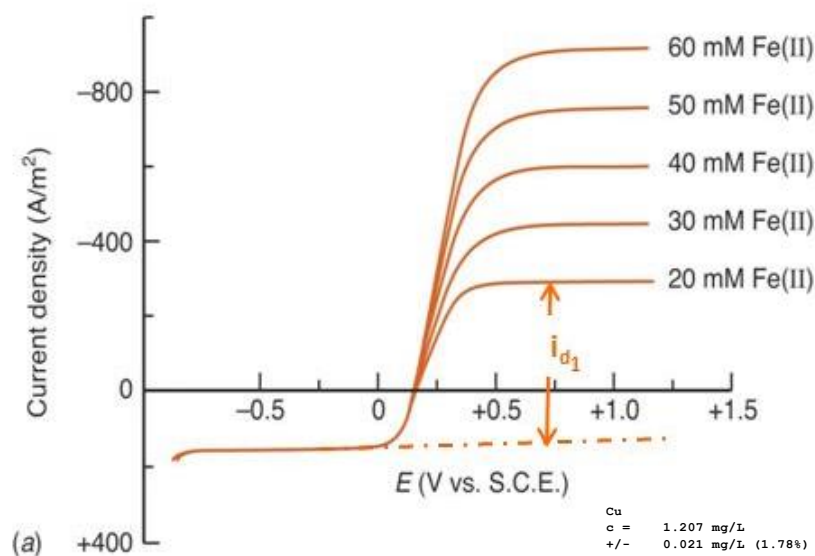
n – broj izmenjenih elektrona u reakciji
prenosa naelektrisanja

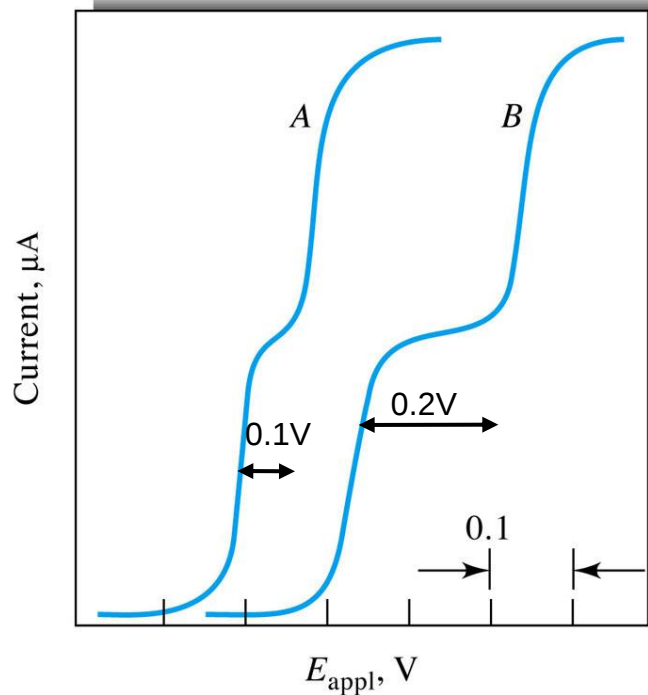
D – difuzioni koeficijent analita

m – brzina isticanja Hg

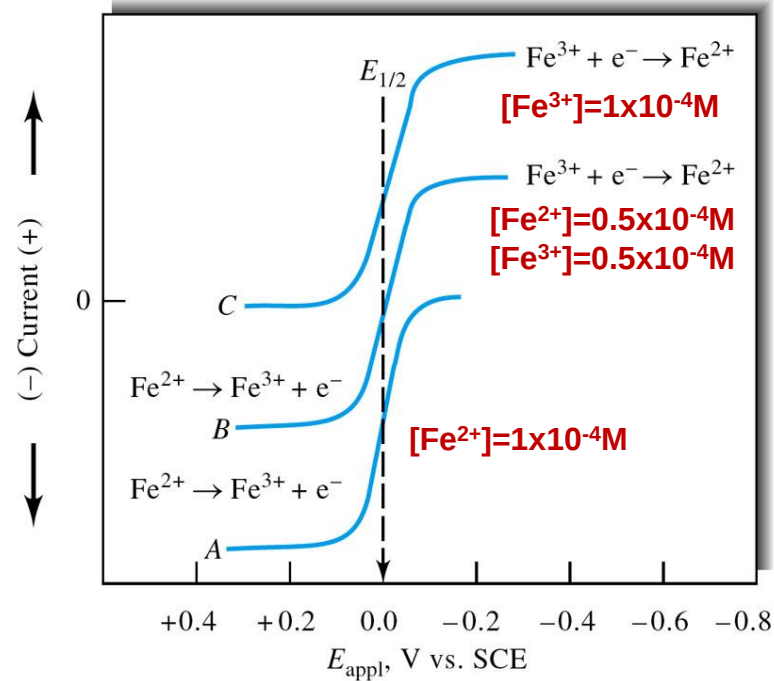
t_d – vreme kapanja Hg

C_a – koncentracija analita





Two or more species are observed in voltammogram if difference in separate half-wave potentials are sufficient



Different concentrations result in different currents, but same potential

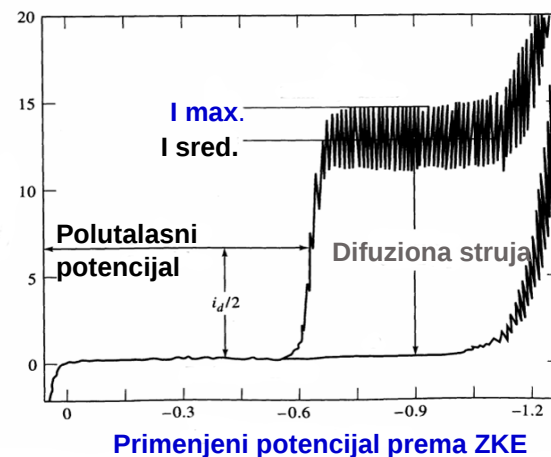
Poboljšanje polarografskih tehnika

Za najveći broj polarografskih određivanja faradejska struja daje merni signal (korisni signal), dok kapacitativna struja daje neželjene ometajuće komponente (ometajući signal, šum).

Pri praktičnim uslovima rada, kapacitativna struja zavisi od potencijala i može da ima vrednost do 10^{-7} A i tada ulazi u opseg faradejske granične difuzione struje i_D koju daje rastvor analita koncentracije 10^{-5} mol/l.

Ako i_C ima istu vrednost kao i_F ($i_F / i_C = 1$), onda se korisni signal ne može dalje odvojiti od smetajućeg signala tj. granice detekcije određivanja sa DCP (klasična polarografija sa jednosmernom strujom) ograničena su odnosom korisnog i smetajućeg signala (signal/šum).

Polarografsko određivanje sa većom osetljivošću jedino je moguće ako odnos i_F / i_C bude poboljšan drugim mernim tehnikama (povećanjem i_F ili smanjenjem i_C).



Delimično eliminisanje kondenzatorske struje je moguće razvojem novih metoda: **metoda sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem** i **impulsnih metoda**.

Pokušaji da se poveća faradejska struja rezultovala su u voltametriju sa obogaćivanjem (stripping voltametrija), kod koje se analit akumulira elektrolitički na stacionarnoj radnoj elektrodi pre voltametrijskog određivanja.

Karakteristike polarografskih i voltametrijskih metoda su poboljšane uvođenjem digitalnih instrumenata i korišćenjem SMDE (elektroda sa stacionarnom živinom kapi) umesto DME (kapajuć živina elektroda) elektrode. Kada se struja meri na kraju života kapi, onda je i_C najmanja u odnosu na i_F , jer u toku vremena kapanja difuziona struja raste sa $t^{1/6}$, a kondenzatorska opada sa $t^{-1/3}$

Kod digitalnih instrumenata polarogrami jednosmerne struje ne snimaju se više sa linearnom promenom potencijala nego korišćenjem stepenastih porasta kao ekscitacionog signala.

Impulsne metode

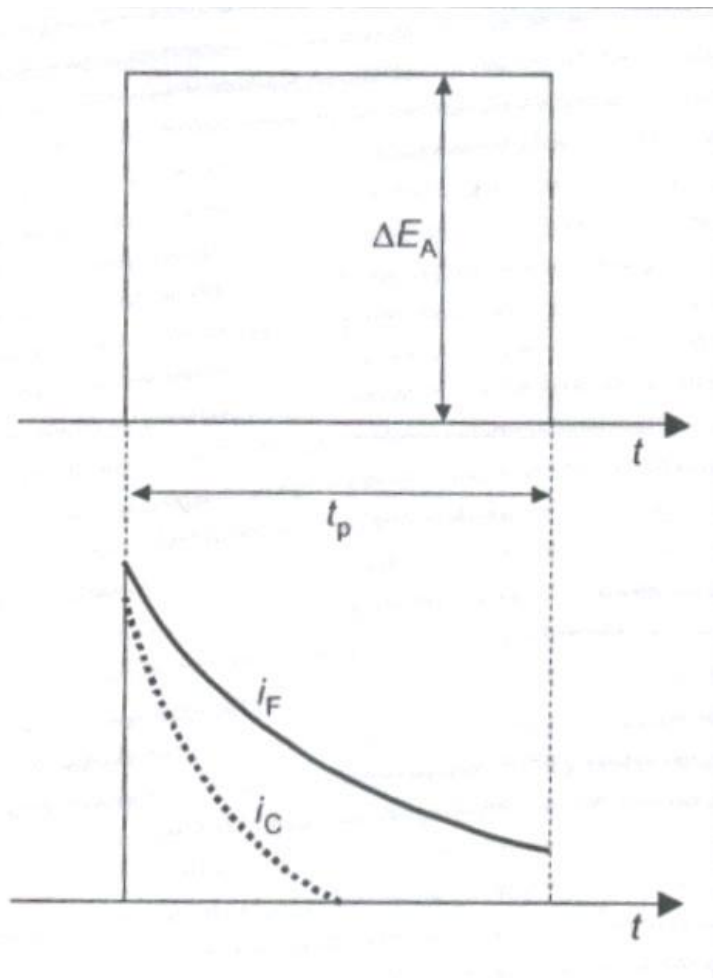
Impulsne metode obuhvataju *polarografiju sa pravougaonim talasima* (SWP), *normalnu pulsnu polarografije* (NPP) i *diferencijalnu pulsnu polarografiju* (DPP).

Opšta karakteristika ovih metoda je da se elektrodni procesi pobuđuju na različite načine pri **periodičnim promenama potencijala pravougaonih talasa**, sa konstantnom ili rastućom amplitudom ΔE_A .

Na ovaj način u toku vremena impulsa, faradejska struja, i_F se smanjuje sa $t^{1/2}$, a kapacitivna i_C sa e^{-kt}

Rezultat toga je da se pri kraju vremena trajanja impulsa t_p , uglavnom meri faradejski doprinos dok je istovremeno kapacitivna struja skoro potpuno isčezla.

Smanjenje kapacitivne struje tokom trajanja impulsa



$$i_C = \frac{\Delta E_A}{R} \cdot e^{-\frac{t}{R \cdot C_D}}$$

i_C -kapacitivna struja

ΔE_A -amplituda impulsa

R -otpor pražnjenja

t - vreme posle primene impulsa

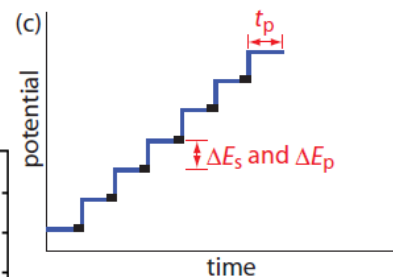
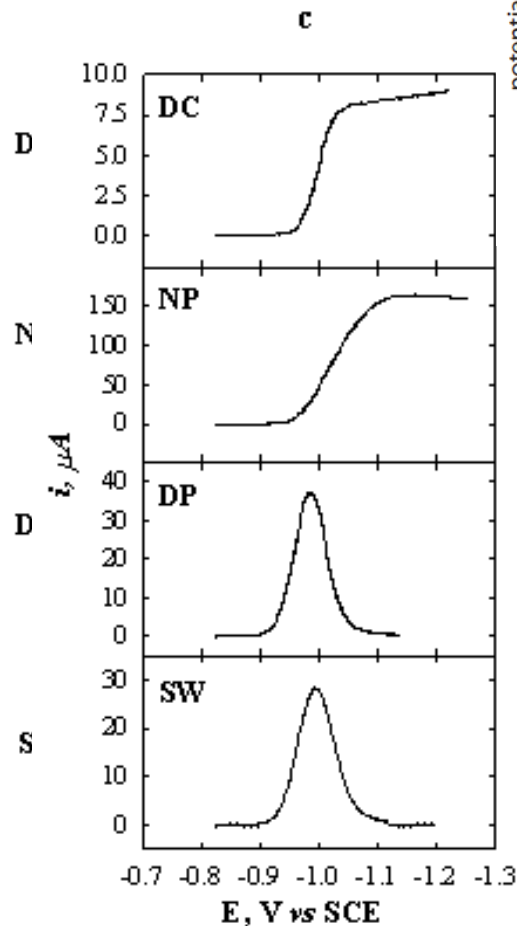
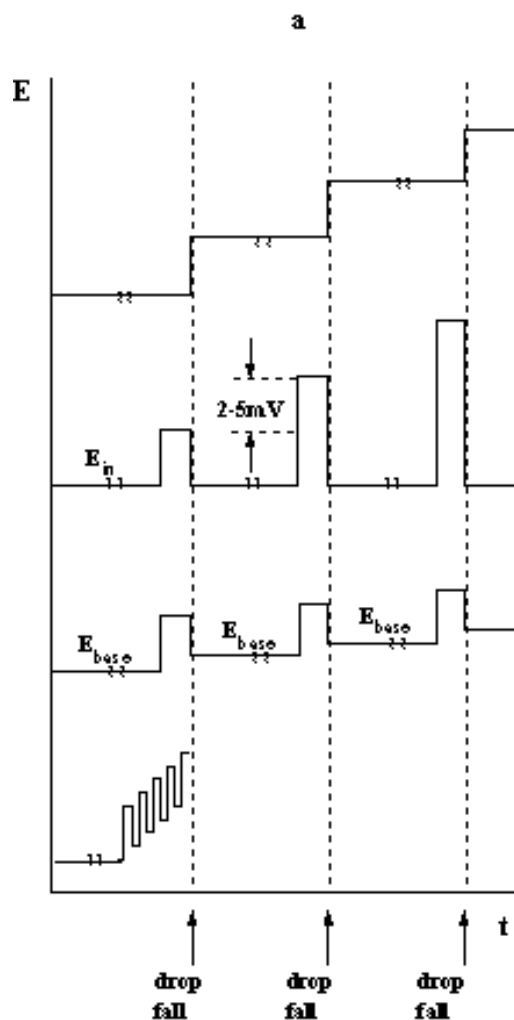
C_D -kapacitet dvostrukog sloja radne elektrode

Metode sa impulsima potencijala pravougaonih talasa razlikuju se po frekvencijama i visinama (amplitudama) primenjenih impulsa kao i u načinu formiranja merene vrednosti. Sve metode mogu se izvesti polarografski ili voltametrijski u zavisnosti od korišćene elektrode.

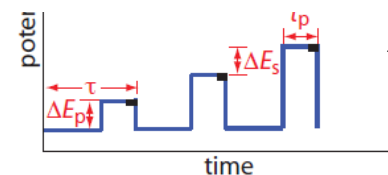
Metoda se bazira na superponiranju pravougaonih talasa naizmeničnog potencijala konstantne veličine na linearno rastući jednosmerni potencijal (amplituda potencijala pravougaonog talasa ΔE_A do 50mV i frekvencije obično 125 Hz).

Svaka stepenica potencijala (skok) superponira bilo jedan impuls potencijala ili nekoliko (do 250) pravougaonih perioda potencijala (oscilacija frekvencije f) sa određenom i konstantnom amplitudom impulsa.

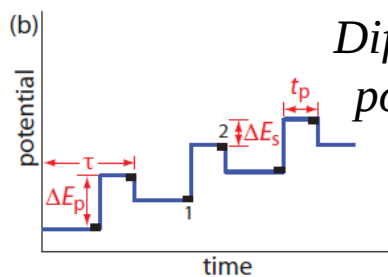
Kod digitalnih instrumenata primenjuje se stepenasto rastući potencijal umesto linearno rastućeg osnovnog potencijala.



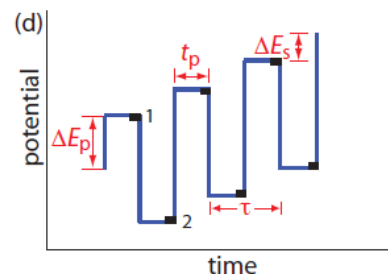
Polarografija sa stepeničastom promenom potencijala (SCP)



Normalna pulsna polarografija (NPP)



Diferencijalna pulsna polarografija (DPP)



Polarografija sa pravougaonim talasima (SWP)

Normalna pulsna polarografija (NPP)

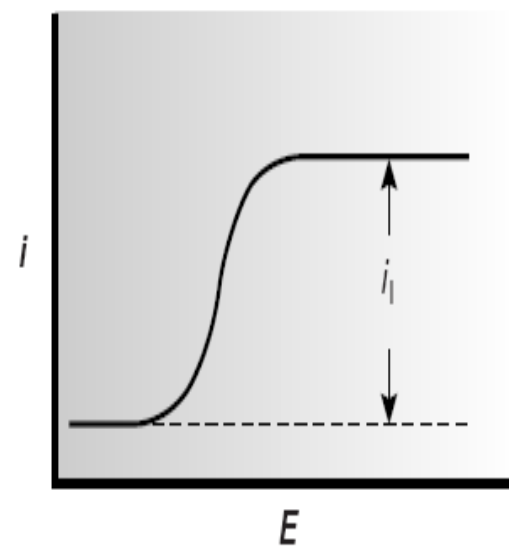
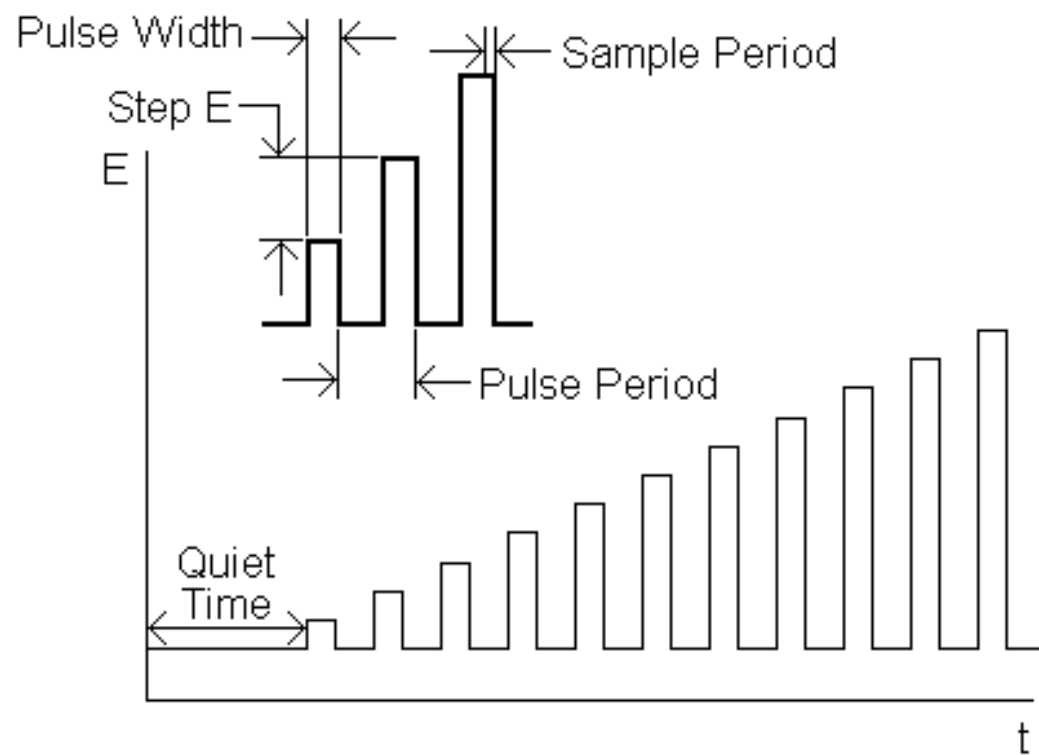
Potencijal se ne menja kontinualno rastućim potencijalnim usponom nego sa impulsima potencijala pravougaonih talasa sa rastućom visinom (amplituda impulsa ΔE_A) superponiranim na konstantan početni potencijal.

Superponiranje impulsa je sinhronizovano sa nastajanjem kapi pri čemu svaka kap ima jedan impuls potencijala sa vremenom impulsa od oko 50 ms primenjen na nju.

Kod (NPP) struja se meri na kraju života kapi oko 10 do 15 ms pre završetka vremena impulsa.

Kako je promena potencijala na svakoj kapi relativno velika, a vreme impulsa vrlo kratko nastaje veliki koncentracioni gradijent i kao rezultat, velika faradejska struja.

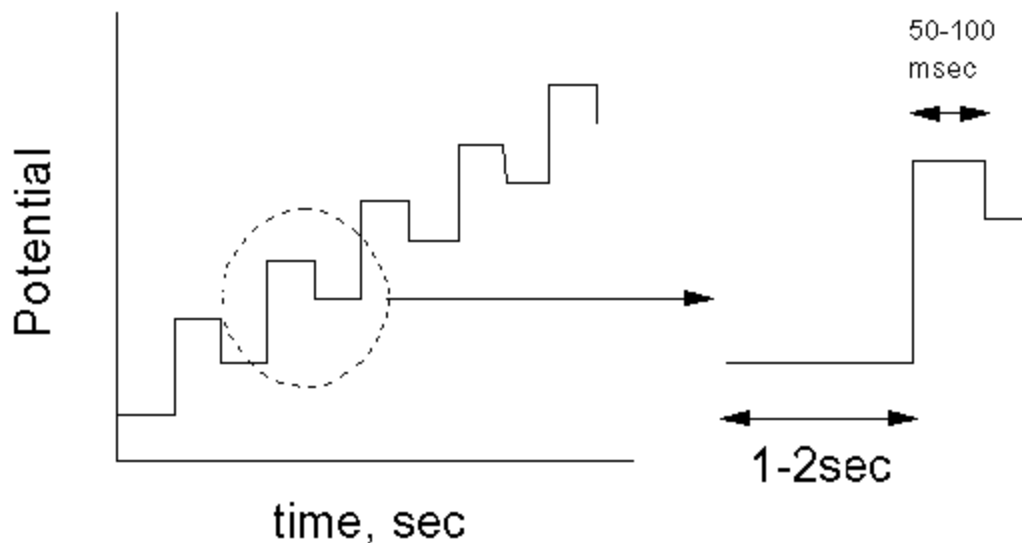
Obrnuto, kondenzatorska struja ostaje mala jer se merenje izvodi kada je površina živine kapi konstantna i iC praktično nestaje za vreme merenja.



Diferencijalna Pulsna Polarografija (DPP)

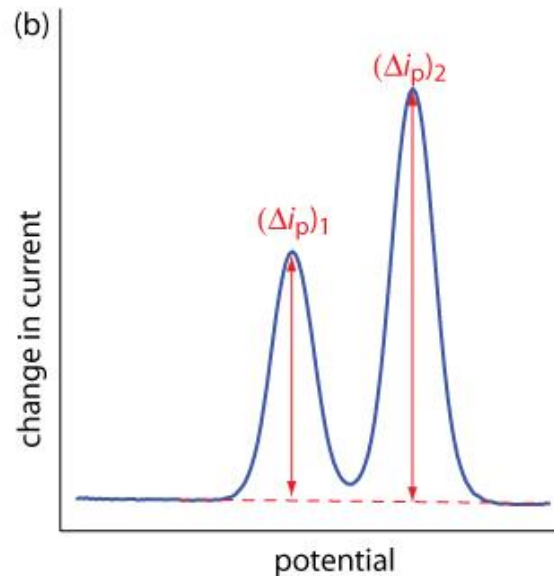
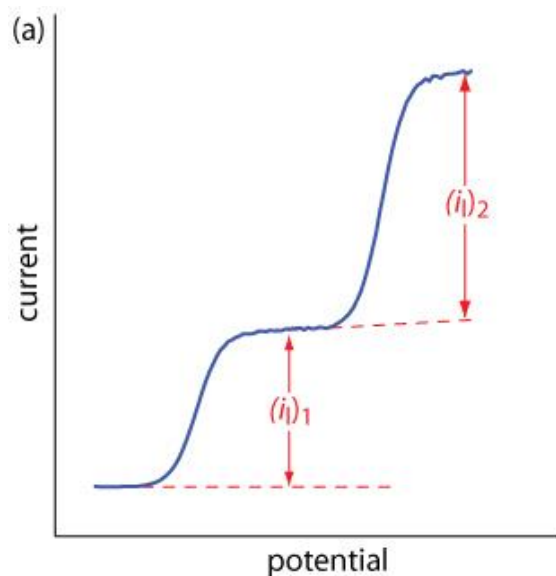
Najefikasnija impulsna metoda je DPP- Diferencijalna Pulsna Polarografija. Osetljivost 10^{-7} do 10^{-8}

Kod digitalnih instrumenata pobuđujući signal se sastoji od stepenastog povećanja jednosmernog potencijala (potencijal stepenice ΔE_{step}) na koji se primenjuju periodičnim dodavanjem mali impulsi pravougaonog talasa konstantnog potencijala (amplituda impulsa ΔE_A).



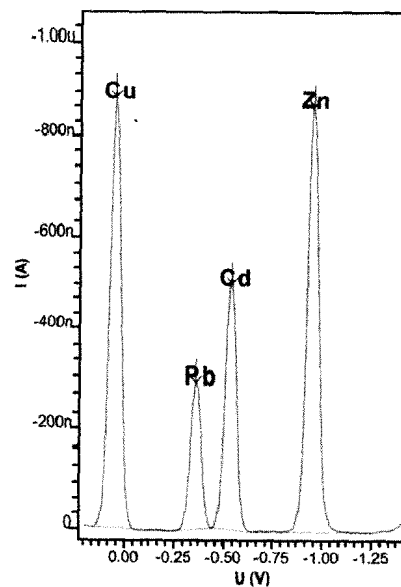
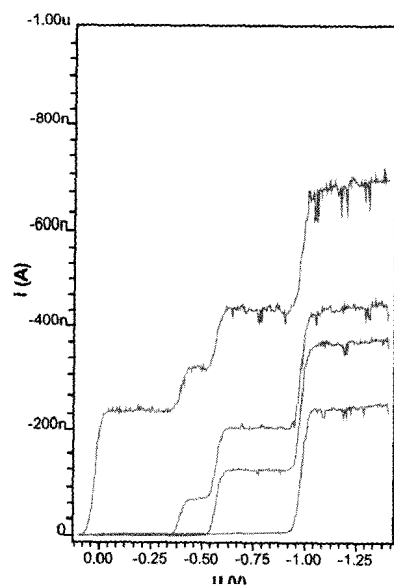
Normalna pulsna polarografija

Diferencijalna pulsna polarografija



(a) Normalna pulsna polarografija: razlika dva polutalasna potencijala mora biti najmanje ± 0.2 – 0.3 V;

(b) Diferencijalna pulsna polarografija razlika položaja pikova potencijala je najmanje ± 0.04 – 0.05 V



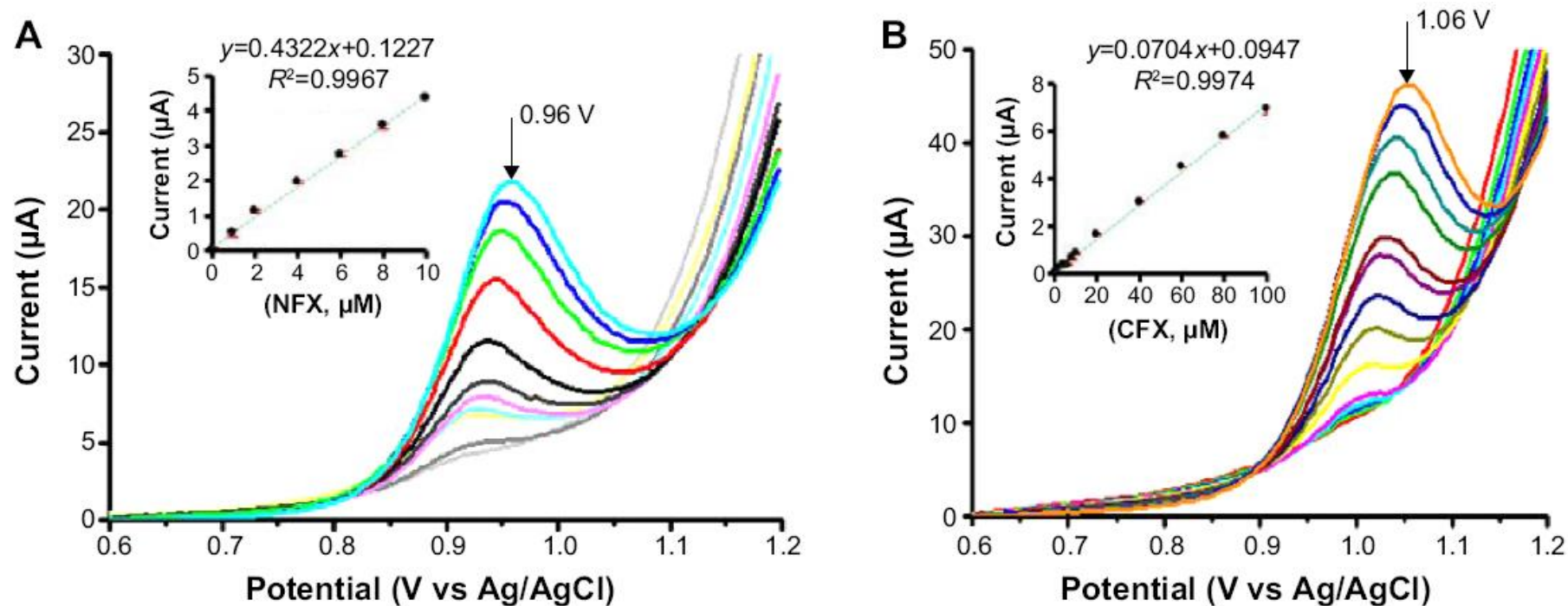


Figure 7 NFX (**A**) and CFX (**B**) differential pulse voltammograms from robotic calibration measurement in a 24-well microtiter plate.

Notes: The insets are plots of the peak currents as a function of antibiotic concentration. Electrolyte for in-well DPV was a 0.1 M acetate (pH 4.5)/0.1 M KCl buffer for NFX and a 0.1 M phosphate (pH 4)/0.1 M KCl buffer for CFX. DPV parameters were as follows: pulse height and width 25 mV and 25 ms; scan range and speed 0.4–1.2 V vs. RE and 20 mV/s; waiting time before DPV scan initiation 300 s (NFX) and 180 s (CFX) at 0.4 V vs RE; 25°C. Errors bars in the insets of (**A**) and (**B**) represent the standard deviation of three measurements; however, the bars are smaller in width than the markers used for data point presentation and thus do not appear clearly. The peak potentials for the highest concentrations of NFX and CFX are 0.96 and 1.06 V vs Ag/AgCl, respectively.

Abbreviations: CFX, ciprofloxacin; NFX, norfloxacin; DPV, differential pulse voltammetry; RE, reference electrode.

Metode sa obogaćivanjem i sukcesivnim rastvaranjem - “Striping” voltametrija

Ove voltametrijske metode su najefikasnije elektrohemijske tehnike za analizu tragova.

Neuobičajeno visoka osetljivost i selektivnost se baziraju na činjenici da se analit akumulira pre svog određivanja (složena metoda) i da su i akumulacija i određivanje elektrohemijski procesi čije se odigravanje može kontrolisati.

U poređenju sa konvencionalnom polarografijom, određivanja voltametrijskim rastvaranjem su generalno osetljivija za faktor 10^3 do 10^5 , tako da su granice detekcije između 10^{-9} – 10^{-11} mol/l, a u nekim slučajevima čak i 10^{-12} mol/l.

To znači da ove metode spadaju među najosetljivije instrumentalne metode analize; one su takođe superiorne u odnosu na druge tehnike analize tragova po korektnosti izmerenih vrednosti.

Kako se i akumulacija i određivanje odigravaju na istoj elektrodi bez promene posude, to znači da se pojava sistematskih grešaka zbog kontaminacije ili isparavanja mogu držati na vrlo niskom nivou.

Rastvaranje u toku određivanja akumuliranih proizvoda je njihovo *uklanjanje* sa radne elektrode; odatle potiče engl. termin stripping – skidanje za ovaj proces.

Ovaj proces se može pratiti voltametrijski ili hronopotenciometrijski i onada nazivi *voltimetrija sa rastvaranjem* SV – stripping voltammetry i *hronopotenciometrija sa rastvaranjem* SC (stripping chronopotentiometry).

Obogaćivanje se uvek odigrava na konstantnom potencijalu (E_{ac} – potencijal akumulacije) na stacionarnoj živinoj elektrodi, filmu žive ili elektrodi od plemenitog metala i u kontrolisanom vremenskom periodu (t_{ac} akumulaciono vreme).

Analit se taloži elektrolitički kao metal, kao slabo rastvorno Hg (I) jedinjenje ili adsorptivno kao kompleksno jedinjenje. *Uklanjanje* akumuliranog analita sa radne elektrode – stvarni stupanj određivanja – *bazira se na procesu oksidacije ili redukcije*.

“Striping” analiza se sastoji iz dva koraka:

1. Depozicioni korak : depozicija analita na elektrodi od žive redukcijom (anodni striping) ili oksidacijom (katodni striping)
2. “Striping” korak: brza oksidacija ili redukcija izdvojenog produkta , u ovom koraku se vrši merenje

Parametri depozicionog i “striping” procesa:

- Depoziciono vreme
- Depozicioni potencijal
- Transport mase analita ka elektrodi

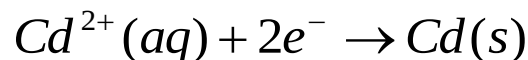
Prednosti

- Može 4 do 6 metalada se određuje istovremeno
- Granica detekcije reda veličine 10^{-11} M
- Niska cena
- Veoma osetljiva metoda za analizu teških metala

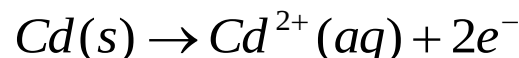
Anodna “striking” voltametrija

ASV – voltametrija sa obogaćivanjem i anodnim rastvaranjem.

Depozicija:



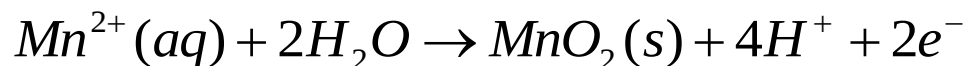
“Striking” – potencijal se menja ka pozitivnijim vrednostima



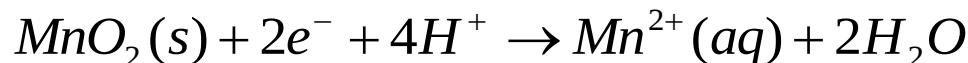
Katodna “striking” voltametrija

voltametrija sa obogaćivanjem i katodnim rastvaranjem (CSV)

Depozicija:



“Striking” – potencijal se menja ka negativnijim vrednostima

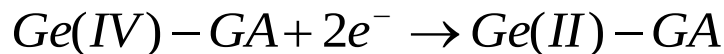


Adsorptivna “striking” voltametrija

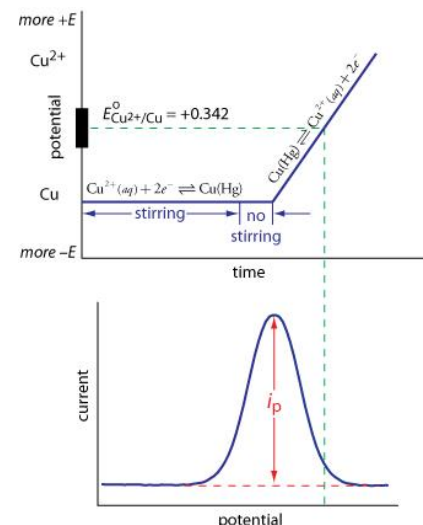
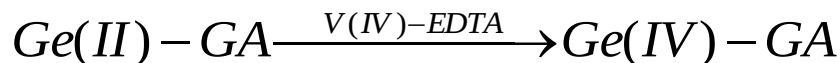
voltametrija sa adsorptivnim obogaćenjem i rastvaranjem (AdSV)

Primer germanijum

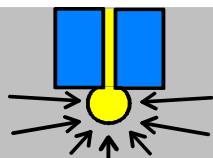
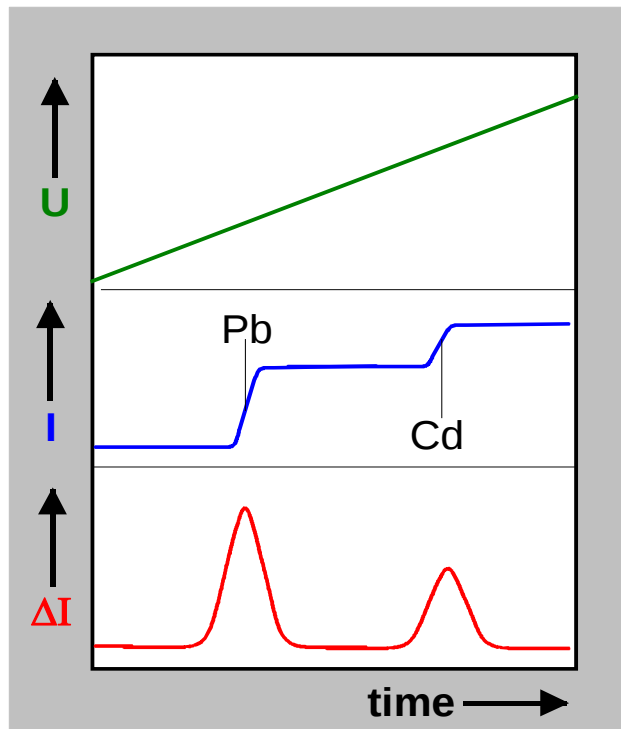
Depozicija:



“Striking” – potencijal se menja ka negativnijim vrednostima

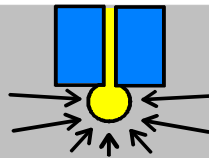
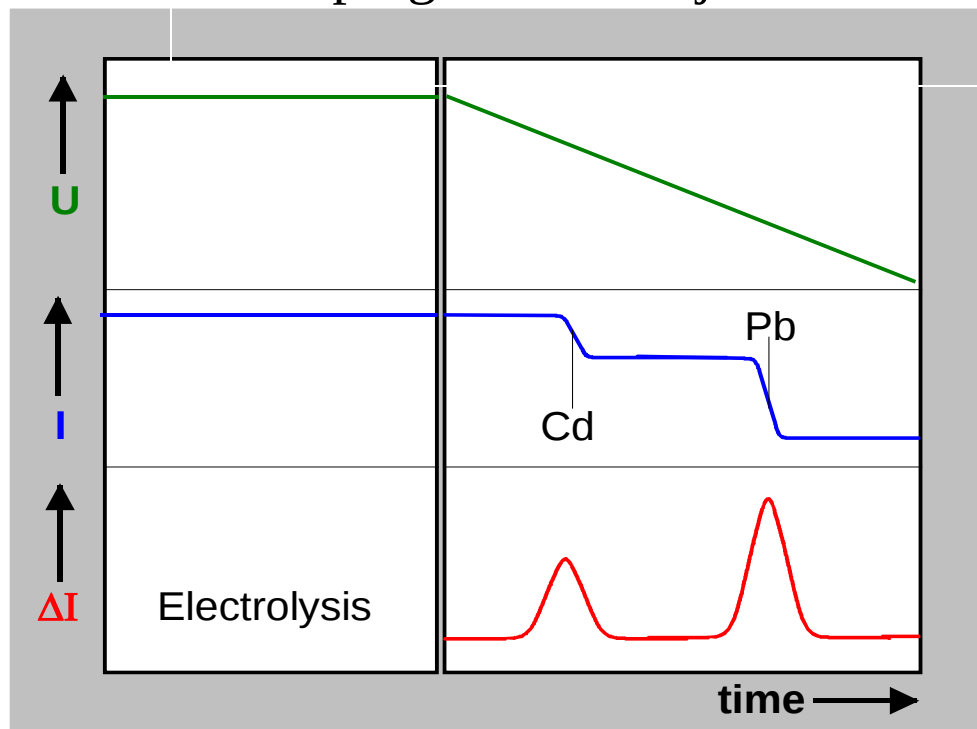


Polarografija

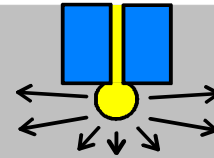


**Reduction to metal
(amalgam formation)**

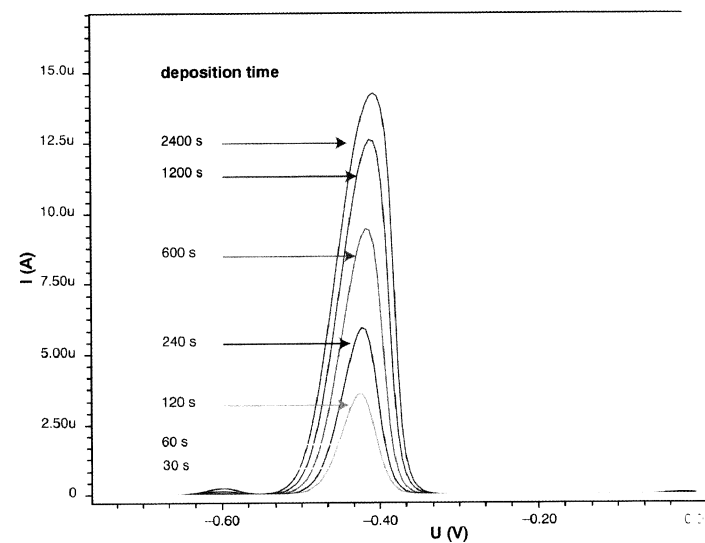
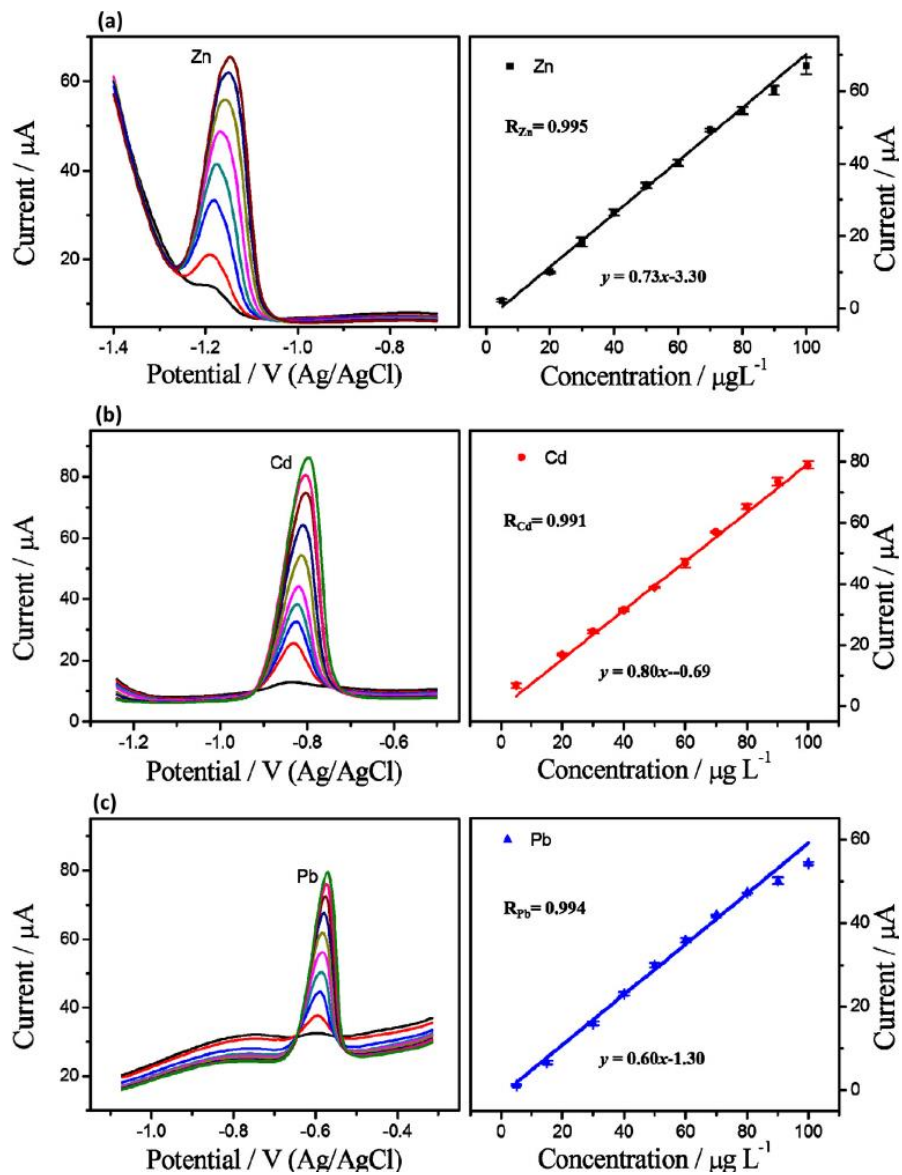
Stripping Voltametrija



**Reduction to metal
(amalgam formation)**

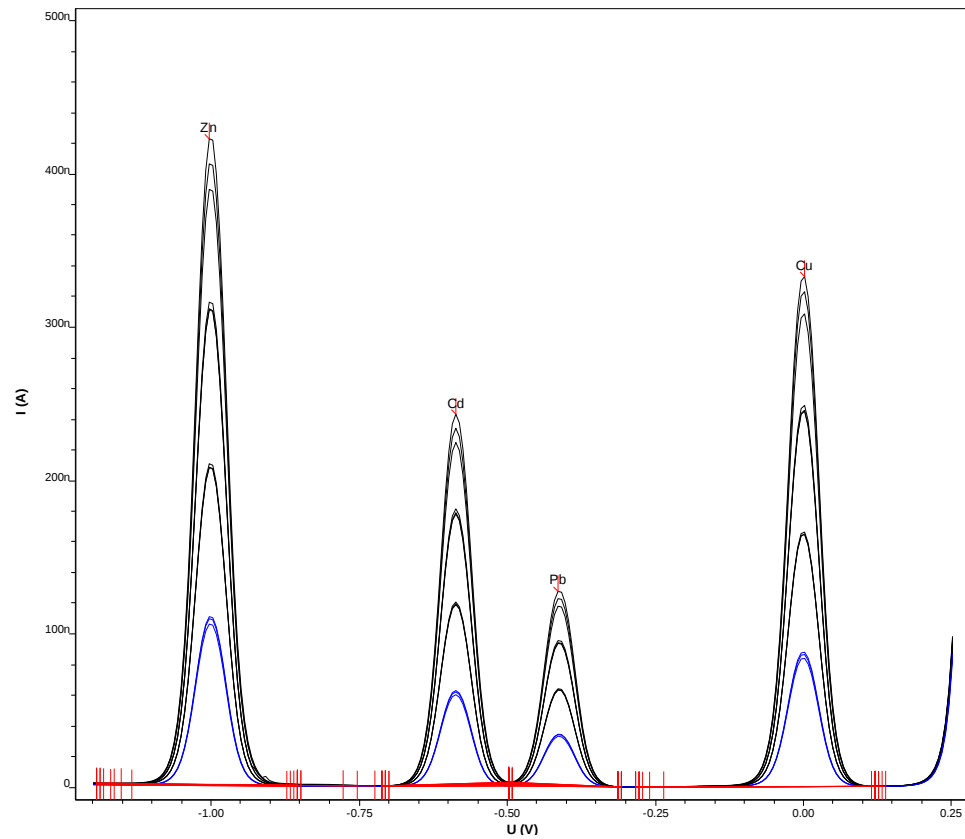


**Oxidation to ion
(determination)**

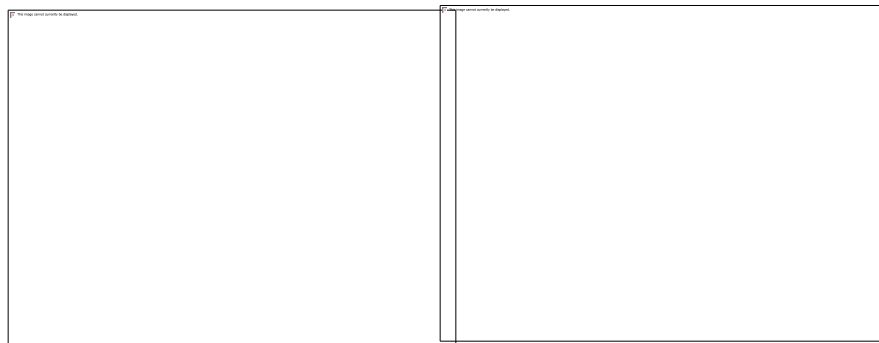
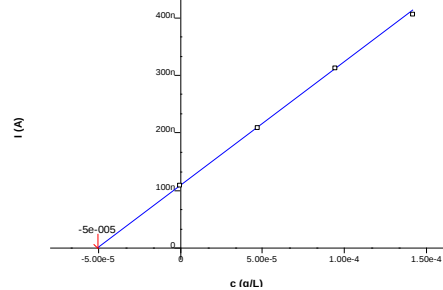


Signal olova za različita vremena depozicije

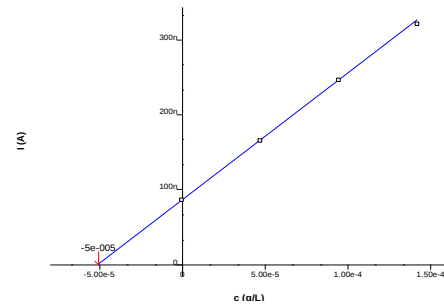
Anodna stripping voltametrija



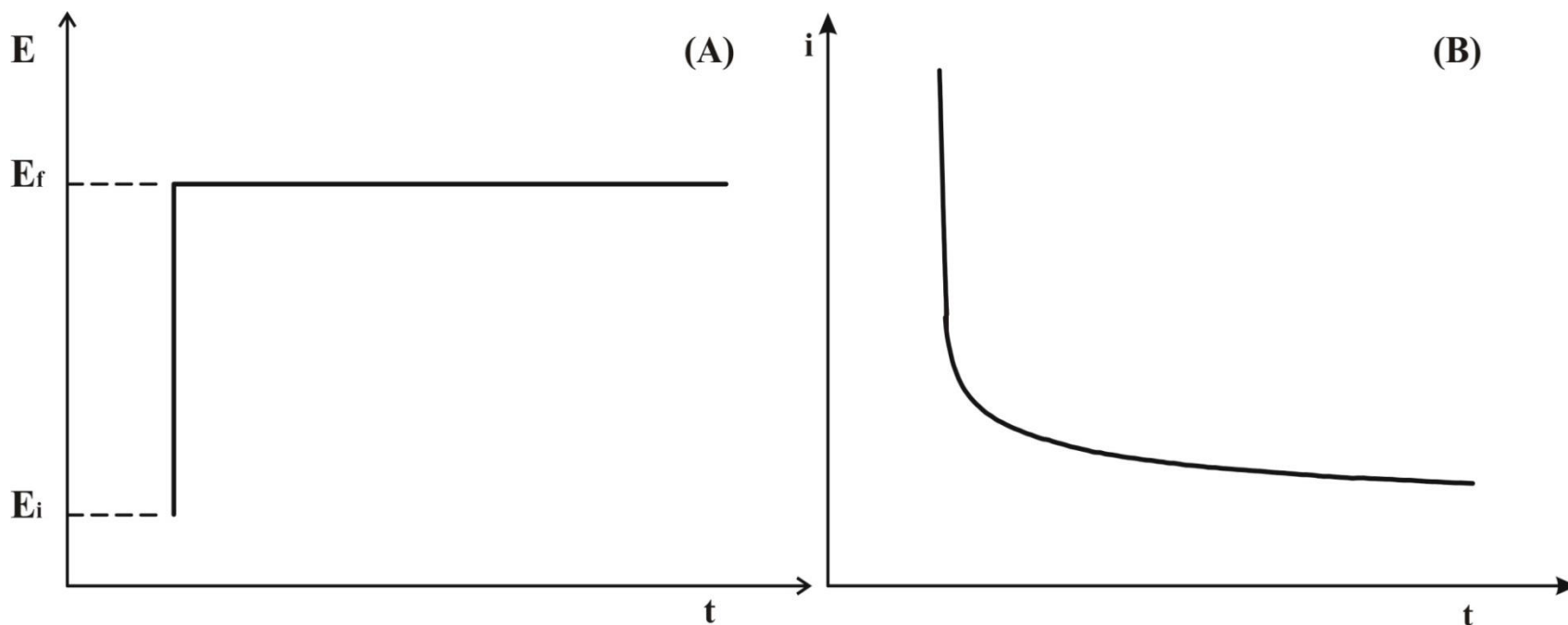
Zn
c = 53.167 µg/L
+/- 0.697 µg/L (1.31%)



Cu
c = 53.277 µg/L
+/- 0.639 µg/L (1.20%)



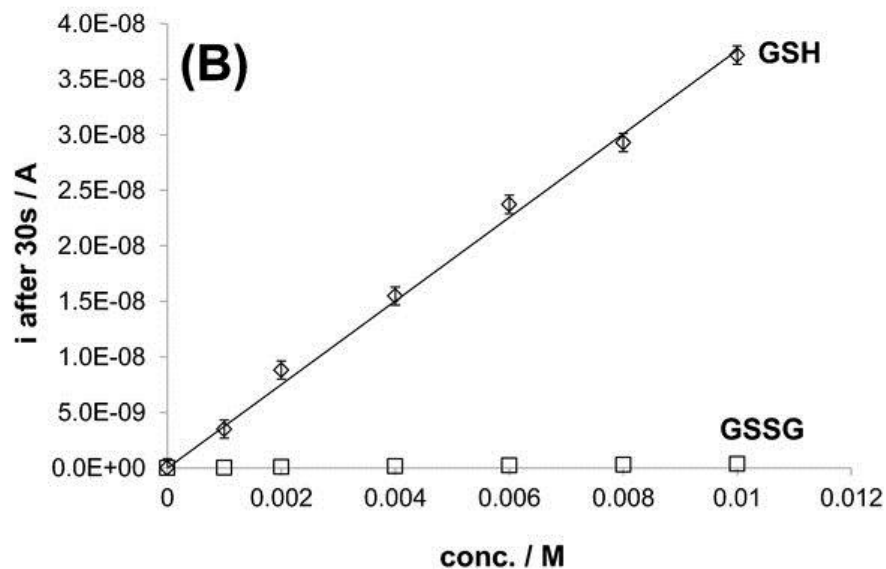
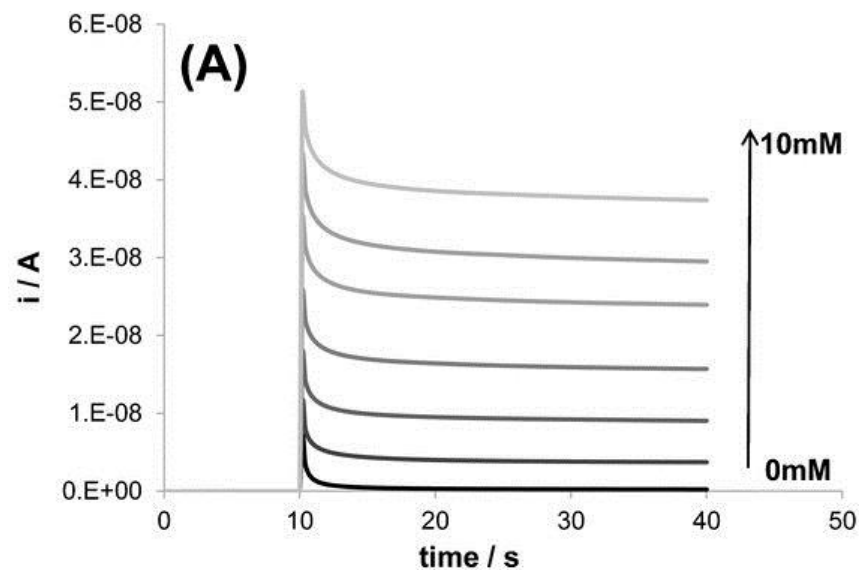
Hronoampermetrija



Promena potencijala sa vremenom u hronoampermetriji (A) sa struja vs. vreme odgovorom (B)

Kotrelova (Cottrell) jednačina

$$\underline{i} = \underline{nFACD}^{1/2} \pi^{-1/2} \underline{t^{-1/2}}$$



Primena

- Za određivanje difuzionog koeficijenta elektroaktivnih vrsta
- Za merenje elektroanalitičke površine radne elektrode
- Određivanje glukoze u krvi
- Proučavanje mehanizma reakcije

Literatura

1. I. Stojković Simatović, B. Šljukić Paunković, *Elektrohemija – teorija i primena*, Fakultete za fizičku hemiju, 2018
2. D. Manojlović, J. Mutić, D. Šegan: *Osnove elektroanalitičke hemije*, Hemijski fakultet, Beograd 2010.
3. Mirjane Medenice i Nataše Pejić, *Instrumentalne metode*, Farmaceutski fakultet, 2018.