

6. seminář

Polarografie

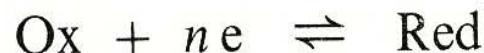
Analytické využití difuzního proudu

Otázky:

1. Logaritmická analýza polarografické vlny
2. Vliv pH na posun $E_{1/2}$
3. Konstanta stability z posunu $E_{1/2}$
4. Metody kvantity v polarografii

17.4 Analytické využití polarografické vlny

Rovnice polarizační křivky, udávající závislost I na E , se získá dosazením rovnovážných koncentrací na povrchu elektrody c^0 z Ilkovičovy rovnice (17.9) do rovnice Petersovy. Pro vratnou elektrodovou reakci



kde obě formy, Ox i Red, jsou rozpustné, se získá rovnice anodicko-katodické vlny ve tvaru

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{y_{\text{Red}}}{y_{\text{Ox}}} \sqrt{\left(\frac{D_{\text{Ox}}}{D_{\text{Red}}} \right)} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{I} - \bar{I}_{\text{da}}}{\bar{I}_{\text{dk}} - \bar{I}} \quad (17.14)$$

Její první dva členy tvoří konstantu pro danou reakci, tzv. půlvlnový potenciál $E_{\frac{1}{2}}$, který je ve zředěných roztocích téměř shodný se standardním potenciálem E° ; \bar{I}_{dk} a \bar{I}_{da} jsou katodický a anodický limitní difúzní proud.

Rovnice vlny pro katodickou redukci iontu kovu podle rovnice $M^{z+} + ze = M$, kdy redukovaná forma není v roztoku přítomna ($c_{\text{Red}}^0 = 0$), má tvar (pro 25 °C)

$$E = E_{\frac{1}{2}} - (0,059/z) \log \bar{I}/(\bar{I}_{\text{dk}} - \bar{I}) \quad (17.15)$$

Z rovn. (17.14) i (17.15) lze vypočítat počet elektronů účastnících se dané elektrodové reakce.

Zúčastňují se reakce protony, $\text{Ox} + m\text{H}^+ + ne = \text{Red}$, má rovnice vlny tvar (při 25 °C):

$$E = E^\circ - (0,059/n) m \text{ pH} - (0,059/n) \log \bar{I}/(\bar{I}_d - \bar{I}) \quad (17.16)$$

Půlsvnový potenciál, zahrnující první dva členy rovnice, je přímo závislý na pH roztoku a lze z něho vypočítat počet protonů m .

Při vratné redukci iontu kovu vázaného do komplexu ($\text{M}^{z+} + p\text{L}^- = \text{ML}_p^{(p-z)-}$) se na kapkové elektrodě redukuje pouze volné ionty M^{z+} , vzniklé rozpadem komplexního iontu, a pro vratnou vlnu se získá zjednodušená rovnice (při 25 °C)

$$E = E^\circ - \frac{0,059}{z} (\log \beta_p + p \log c_L y_L) - \frac{0,059}{z} \log \frac{\bar{I}}{\bar{I}_d - \bar{I}} \quad (17.17)$$

kde β_p je konstanta stability komplexu,

p – počet ligandů.

Z rozdílu půlsvnových potenciálů volného a komplexně vázaného iontu kovu lze vypočítat p :

$$E_{\frac{1}{2}} - E_{\frac{1}{2}, \text{kompl.}} = (0,059/z) (\log \beta_p + p \log c_L y_L) \quad (17.18)$$

Rovnice (17.16) až (17.18) jsou zjednodušeny předpokladem, že aktivitní a difúzní koeficienty oxidované i redukované formy jsou shodné.

Příklad 17.11 Při záznamu vratné katodické vlny byly naměřeny tyto hodnoty:

| | | | | | | |
|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $E_k(\text{SKE})/\text{V}:$ | -0,587 | -0,598 | -0,607 | -0,614 | -0,623 | -0,367 |
| $\bar{I}/\mu\text{A}$: | 0,82 | 1,65 | 2,48 | 3,30 | 4,13 | 4,96 |

Střední difúzní proud I_d je $5,51 \mu\text{A}$ (25°C). Vypočítejte počet vyměněných elektronů v elektrodové reakci. Vypočítejte standardní potenciál (proti SVE) redoxního páru elektrodové reakce za předpokladu, že aktivitní a difúzní koeficienty oxidované i redukované formy jsou shodné a $E_{\text{SKE}} = 0,241 \text{ V}$. SVE je standardní vodíková elektroda.

Řešení: Ze dvou bodů na polarografické vlně se vypočítá n , např.

$$-0,598 = E_{\frac{1}{2}} - (0,059/n) \log 1,65 / (5,51 - 1,65)$$

$$-0,614 = E_{\frac{1}{2}} - (0,059/n) \log 3,30 / (5,51 - 3,30)$$

Odečtením

$$0,016 = (0,059/n) \log 3,30 \cdot 3,86 / (2,21 \cdot 1,65)$$

Z toho

$$n = 0,543 \cdot 0,059 / 0,016 = 2$$

Z rovn. (17.15) se dosazením kterékoliv dvojice naměřených dat vypočítá $E_{\frac{1}{2}}$ (vs. SKE). Srovnáním se standardní vodíkovou elektrodou vypočítáme E° :

$$E_{\frac{1}{2}} (\text{vs. SKE}) = -0,598 - (0,059/2) \log 3,86 / 1,65 = -0,609 \text{ V}$$

$$E^\circ (\text{vs. SVE}) = -0,609 + 0,241 = -0,368 \text{ V}$$

Elektrodové reakce se účastní dva elektrony. Standardní potenciál elektrodové reakce je $-0,368 \text{ V}$.

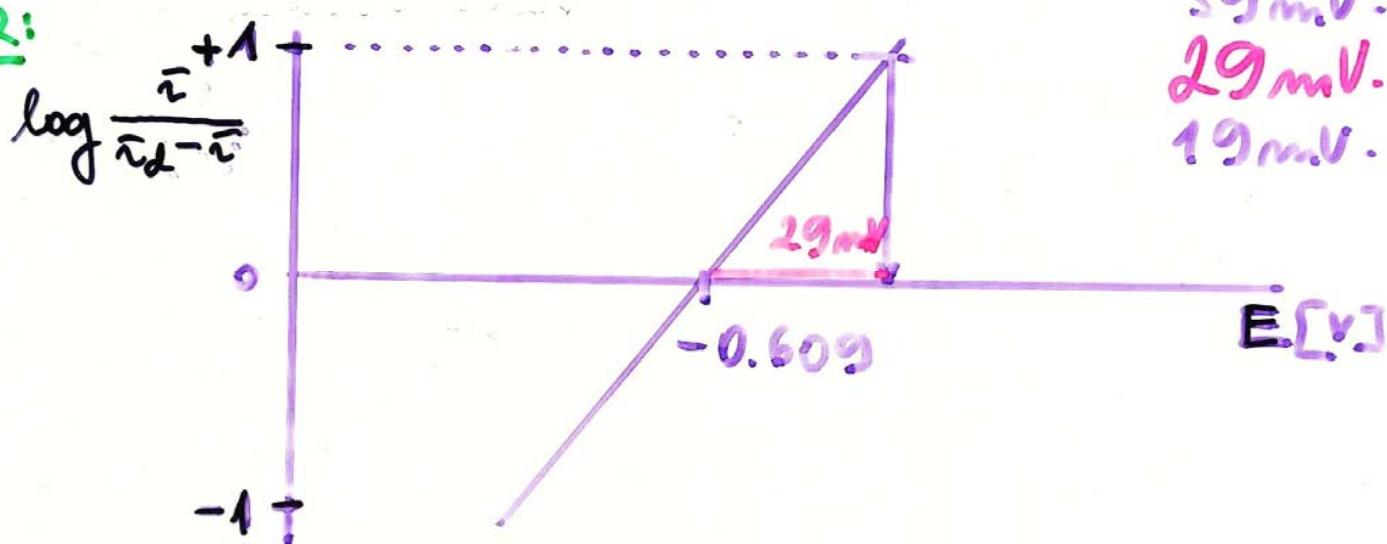
LOGARITMICKA ANALÝZA KATODICKÉ VLNY

17.11. $\bar{i}_d = 5,51 \mu A$, $E_{SKE} = 0.241 V$, $n = ?$, $E_{1/2} = ?$

ZADÁNÍ:

| $-E [V]$ vs SKE | $\bar{i} [\mu A]$ | $\bar{i}_d - \bar{i}$ [μA] | $\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}}$ |
|-----------------|-------------------|-----------------------------------|--|
| 0.587 | 0.82 | 4.69 | -0.757 |
| 0.598 | 1.05 | 3.86 | -0.369 |
| 0.607 | 2.48 | 3.03 | -0.087 |
| 0.614 | 3.30 | 2.21 | +0.144 |
| 0.623 | 4.13 | 1.38 | +0.446 |
| 0.667 | 4.96 | 0.55 | +0.955 |

ROZBOR:



$$59 \text{ mV} \dots n=1$$

$$29 \text{ mV} \dots n=2$$

$$19 \text{ mV} \dots n=3$$

ŘEŠENÍ: (numericky pouze pouze 2 body)

$$\begin{aligned} -0,598 &= E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \log \frac{1,65}{5,81 - 1,65} \\ -0,614 &= E_{1/2} - \frac{0,059}{n} \log \frac{3,30}{5,81 - 3,30} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{odečít}$$

$$n = \frac{0,593 \cdot 0,059}{0,016} = 2$$

$$E_{1/2} = -0,598 - \frac{0,059}{2} \cdot \log \frac{3,36}{1,65} = \underline{\underline{-0,609 \text{ V vs. SKE}}}$$

$$E_{1/2} = -0,609 + 0,241 = \underline{\underline{-0,368 \text{ V vs. SVE}}}$$

Odpověď: $-0,368 \text{ V}$ ve rodičové stupni a dvouelektronová redukce.

PŘÍKLAD: LOGARITMICKÁ ANALÝZA VLNY Tl^+ iontu

ZADÁNÍ: Analyzujte katodickou vlnu Tl^+ -iontu a určete $E_{1/2}$ v prostředí chelatoru 3 z těchto dat, když $i_d = 45 \mu A$.

$$E [V] \text{ vs. SKE: } -0,650 \quad -0,645 \quad -0,600 \quad -0,525 \quad -0,450 \quad -0,445 \quad -0,800$$

$$\bar{i} [\mu A]: \quad 1.1 \quad 3.6 \quad 6.9 \quad 15.0 \quad 26.8 \quad 35.8 \quad 41.0$$

$$\bar{i}_d - \bar{i}: \quad 43.9 \quad 41.4 \quad 38.1 \quad 30.0 \quad 18.2 \quad 9.2 \quad 4.0$$

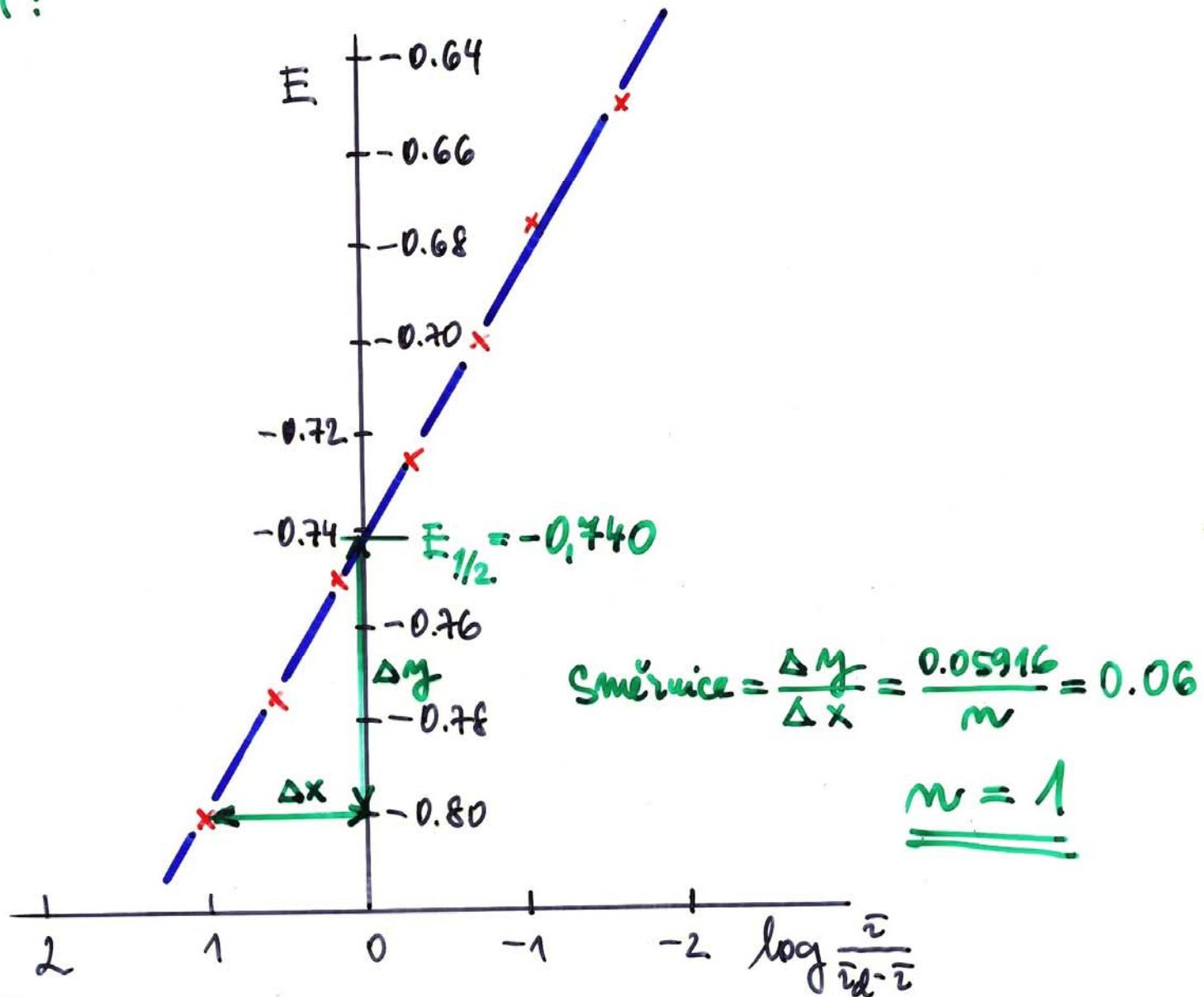
$$\log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}}: \quad -1,6011 \quad -1,0604 \quad -0,7421 \quad -0,3010 \quad 0,1681 \quad 0,5901 \quad 1,0107$$

určete $E_{1/2}$ a m !

Rozbor:

$$y = E_{1/2} - \frac{0.05916}{m} \log \frac{\bar{i}}{\bar{i}_d - \bar{i}}$$

REŠENÍ:



ODPOVĚĎ:

$$E_{1/2} = -0.740 \text{ V vs. SKE a } m = 1.$$

Příklad 17.12 Při redukci nitrobenzenu v tlumivých roztocích uvedených hodnot pH byly pro vratnou vlnu zaznamenány tyto hodnoty půlvalnových potenciálů

| | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|
| pH | 0,5 | 2,5 | 7,4 | 9,2 |
| $E_{\frac{1}{2}}/V$ | -0,16 | -0,30 | -0,58 | -0,70 |

Určete počet iontů vodíku v rovnici elektrodové reakce, je-li $n = 6$. Vypočítejte standardní potenciál elektrodové reakce, jestliže hodnoty aktivitního a difúzního koeficientu oxidované a redukované formy jsou shodné a $E_{SKE} = 0,241$ V.

$$n = 6, +0,10 \text{ V}$$

PŘÍKLAD 17.12 VLIV pH NA $E_{\frac{1}{2}}$ POLARG. VLNY

ZADÁNÍ: Redukce nitrobenzenu poskytla polarografické vlny.

Poskytla polarografické vlny o těchto $E_{\frac{1}{2}} [V]$ vs SKE při:

užívající pH: $n = 6, 25^\circ C,$

$\mu H : 0,5 \quad 2,5 \quad 7,4 \quad 9,2$

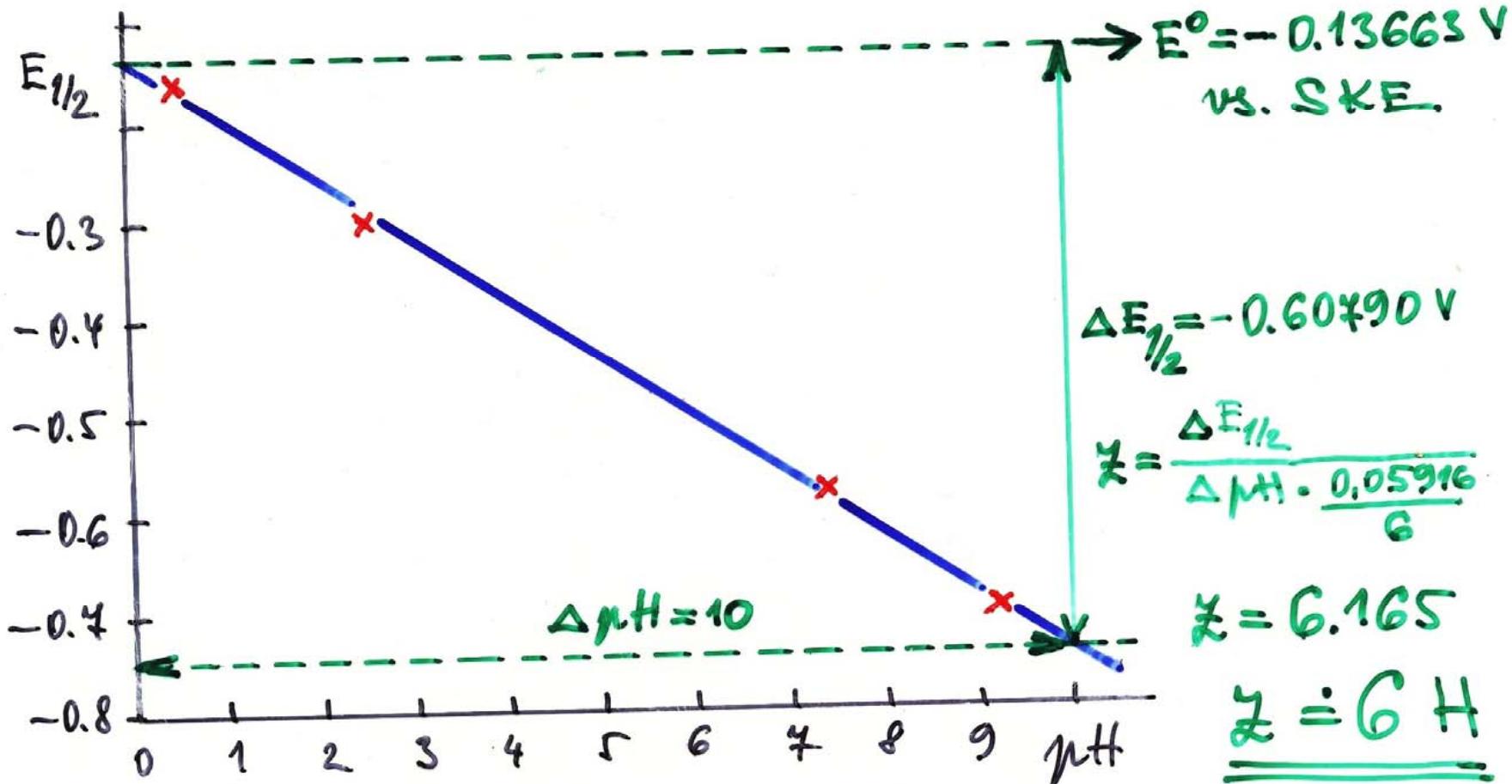
$E_{\frac{1}{2}} [V] : -0,16 \quad -0,30 \quad -0,58 \quad -0,70$

Určete počet vodíků elektrodové reakce a vypočítejte E° , když $E(SKE) = 0,241$ V.

ROZBOR:

$$E = E^\circ - \underbrace{\frac{0,05916 \cdot 2 \cdot \mu H}{n}}_{E_{\frac{1}{2}}} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{i}{i_2 - i}$$

REŠENÍ:



ODPOVĚD: Ve vodíkové stupnici je $E^\circ = 0.241 - 0.13663 = +0.104 \text{ V}$
vs NVE.



Příklad 17.13 Při redukci kademnatého iontu, komplexně vázaného s ethylenediaminem (en), byla z vln reverzibilní elektrodové reakce získána tato data (při 25 °C):

| | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| $c_{\text{en}}/\text{mol l}^{-1}$ | 0 | 0,100 | 0,500 | 1,00 | 2,00 |
| $E_{\frac{1}{2}} \text{ (vs. SKE)}/\text{V}$ | -0,578 | -0,842 | -0,901 | -0,934 | -0,964 |

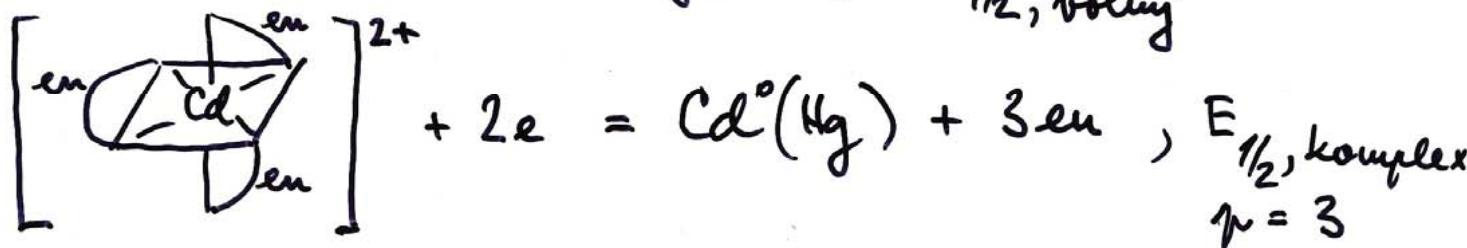
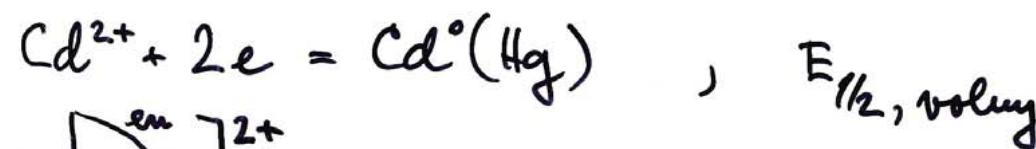
Vypočítejte koordinační číslo komplexu a konstantu stability komplexu z uvedených údajů, je-li $z = 2$, za předpokladu, že aktivitní koeficienty látek reagujících na elektrodě jsou rovny jedné. [Pro $c_{\text{en}} = 0,1$ až $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ je $p = 3$; $\beta_3 = 1,32 \cdot 10^{12}$]

NÁZEV: KONSTANTA STABILITY A KOORDINAČNÍ ČÍSLO KOMPLEXU

ZADÁNÍ: 14.13, REDUKCE Cd^{2+} s en, URČETE β a μ ; $n = 2$,

| DATA: | $c_{\text{en}} [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$ | 0 | 0.100 | 0.500 | 1.00 | 2.00 |
|--|--|--------|--------|--------|---------|------|
| $\log c_{\text{en}}$ | - | -1,0 | -0,3 | 0 | 0,30103 | |
| $E_{1/2} [\text{V}] \text{ vs. SKE}$ | -0,578 | -0,842 | -0,901 | -0,934 | -0,964 | |
| $\Delta E_{1/2}$ | - | 0,264 | 0,323 | 0,356 | 0,386 | |
| $\Delta E_{1/2} \cdot \frac{2}{0,05916}$ | - | 8,95 | 10,93 | 12,05 | 13,05 | |

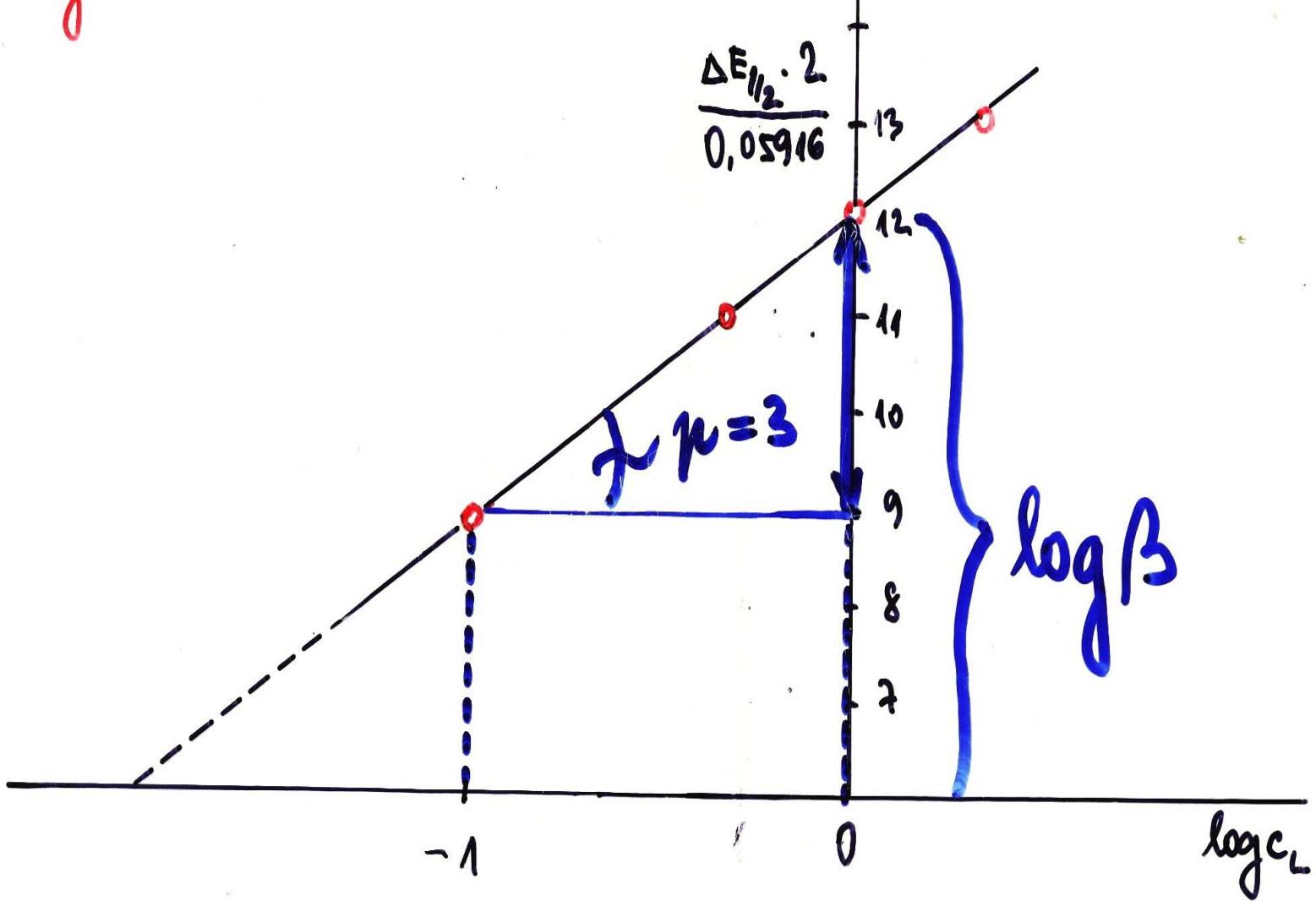
ROZBOR:



$$\Delta E_{1/2} = (E_{1/2, \text{volný}} - E_{1/2, \text{komplex}}) = \frac{0,05916}{n} (\log \beta + \mu \cdot \log c_L)$$

$$\underbrace{\Delta E_{1/2} \cdot \frac{n}{0,05916}}_y = \underbrace{\log \beta}_\text{nisek} + \underbrace{\mu \cdot \log c_L}_\text{směrnice} \times$$

ŘEŠENÍ:



ODPOVĚD: Konstanta stability je $\log \beta = 12$, $\beta = 1 \cdot 10^{12}$ a $\mu = 3$.

17.5 Analytické využití difúzního proudu (limitního)

Základem kvantitativního polarografického stanovení je přímá závislost difúzního proudu, tj. výšky polarografické vlny, na koncentraci elektroaktivní látky. Podle způsobu zpracování lze koncentraci určit z absolutní hodnoty difúzního proudu nebo metodami srovnávacími.

Metoda absolutní. Změřením difúzního proudu \bar{I}_{ds} roztoku látky o známé koncentraci c_s , hmotnostního průtoku rtuti a doby kapky se určí konstanta difúzního proudu J :

$$J = \bar{I}_{ds}/c_s m_h^{2/3} \tau^{1/6} \quad (17.19)$$

Ta se pak použije při výpočtu neznámé koncentrace c_x téže látky v roztoku stejného složení:

$$c_x = \bar{I}_{dx}/J m_h^{2/3} \tau^{1/6}$$

Metoda standardního vzorku. Za zcela stejných podmínek se analyzují roztoky připravené ze standardu obsahujícího p_n procent látky a vzorku s neznámým obsahem p_x téže látky. Při stejné navázce standardu i vzorku se obsah v procentech vypočítá podle vztahu

$$p_x = h_x p_n / h_n$$

kde h_n a h_x jsou výšky vln.

Metoda přídavku standardu s jedním roztokem. Ke známému objemu V_x roztoku s neznámou koncentrací látky c_x , která dává vlnu výšky h_1 , se přidá odměřený objem V_s standardního roztoku téže látky, známé koncentrace c_s , a změří se výška vlny h_2 . Koncentrace c_x je dána výrazem

$$c_x = c_s h_1 V_s / [(h_2 - h_1) V_x + h_2 V_s]$$

Metoda přídavku standardu se dvěma roztoky. K jednomu ze dvou stejných objemů V_x analyzovaných roztoků se přidá známé množství standardního roztoku V_s koncentrace c_s , oba roztoky se doplní na stejný objem a podrobí se elektrolýze. Rozdíl ve výškách vln odpovídá přídavku standardu, takže platí vztah

$$c_x = [h_1 V_s / (h_2 - h_1) V_x] c_s$$

kde h_1 je výška vlny vzorku,

h_2 – výška vlny vzorku s přídavkem standardu.

Metoda kalibrační křivky. Z čistých chemikálií se připraví roztoky o známé koncentraci látky, které mají stejné složení jako roztok vzorku. Závislost výšky vln (h_1, h_2, h_3, \dots) na koncentraci (c_1, c_2, c_3, \dots) má mít tvar přímky procházející počátkem. Neznámá koncentrace c_x se určí z h_x graficky nebo početně, k čemuž stačí dva údaje pro roztoky standardu:

$$c_x = [(c_2 - c_1) / (h_2 - h_1)] h_x$$

Příklad 17.14 Polarograficky byl stanoven obsah kadmia v zinkové rudě absolutní metodou. Při analýze byl rozpuštěn 1,000 g vzorku a po doplnění na 50 ml se změřila hodnota difúzního proudu $\bar{I}_d = 11,0 \mu\text{A}$. Byla použita kapilára, jejíž konstanty jsou: $m_h = 1,50 \text{ mg s}^{-1}$, $\tau = 4,0 \text{ s}$. Ke stanovení konstanty difúzního proudu J se použilo roztoku síranu kademnatého, $c(\text{CdSO}_4) = 3,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$. Difúzní proud tohoto roztoku je $8,3 \mu\text{A}$ při použití kapiláry, jejíž konstanty jsou $m_h = 1,37 \text{ mg s}^{-1}$, $\tau = 3,9 \text{ s}$. Vypočítejte obsah kadmia v rudě v procentech.

NÁZEV: KVANTITA POLAROGRAFICKY METODOU ABSOLUTNÍ (17.14) [0,21 %]

ZADÁNÍ: 17.14 $\bar{I}_{d,x} = 11,0 \mu\text{A}$, $m_x = 1,5 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$, $t_{1,x} = 4 \text{ s}$,
 $\bar{I}_{d,s} = 8,3 \mu\text{A}$, $m_s = 1,37 \text{ mg} \cdot \text{s}^{-1}$, $t_{1,s} = 3,9 \text{ s}$,
 $m = 1 \text{ g}$, $M(\text{Cd}) = 112,4$, $c = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

ROZBOR: $K = \frac{\bar{I}_{d,s}}{c_s \cdot m_s^{2/3} \cdot t_{1,s}^{1/6}}$ a pak $c_x = \frac{\bar{I}_{d,x}}{K \cdot m_x^{2/3} \cdot t_{1,x}^{1/6}}$

ŘEŠENÍ: $c_x = \frac{8,3 \cdot 0,0003}{11} \cdot \left(\frac{1,37}{1,5}\right)^{2/3} \cdot \left(\frac{3,9}{4,0}\right)^{-1/6} = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

$$[\text{Cd}\%] = 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot 0,05 \cdot 112,4 \cdot \frac{100}{1} = \underline{\underline{0,21\%}}$$

ODPOVĚD: Ruda obsahuje 0,21% Cd.

Příklad 17.15 Obsah manganu v kyzových výpalcích byl stanoven polarograficky metodou normálního vzorku. Do roztoku upraveného pro polarografické měření bylo převedeno 2,500 g vzorku a objem doplněn na 250 ml. Výška vlny manganatých iontů činila 36 mm. Stejným způsobem byl ze stejně velké navážky připraven roztok normálního vzorku s obsahem 0,53 % manganu, dávající vlnu výšky 43 mm. Vypočítejte obsah manganu. [0,44 %]

NÁZEV: KUANTITA POLAROGRAFICKY METODOU STAND. VZORKU

ZADÁNÍ: 17.15, $G_1 = 2,5 \text{ g}$; $V = 250 \text{ ml}$; $\bar{i}_x = 36 \text{ mm}$; $c_x = ?$,
 $\bar{i}_s = 43 \text{ mm}$; $c_s = 0,53\%$

ROZBOR: $c_x = \frac{\bar{i}_x}{\bar{i}_s} \cdot c_s$

RJEŠENÍ: $c_x = \frac{36 \cdot 0,53}{43} = 0,443\%$

ODPOVĚĎ: Obsah manganu činí 0,443 %.

Příklad 17.16 Při polarografickém stanovení zinku ve slitině hořčíku byla použita metoda přídavku standardu s jedním roztokem. Vzorek slitiny o hmotnosti 1,0000 g byl rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové a roztok byl upraven a doplněn na 250 ml. K 10 ml roztoku, poskytujícího vlnu výšky 37,0 mm, byly přidány 2,00 ml standardního roztoku síranu zinečnatého, $c(\text{ZnSO}_4) = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ a po provedení elektrolýzy byla naměřena výška vlny 63,0 mm. Vypočítejte obsah zinku v procentech. [1,57 %]

NÁZEV: KVANTITA POLAROGRAFICKY METODOU STANDARDNÍHO PŘÍDAVKU S 1 ROZTOKEM

ZADÁNÍ: 17.16, $G_1 = 1,000 \text{ g}$, $V_x = 10 \text{ ml}$, $h_x = 37 \text{ mm}$, $c_x = ?$
 $V_s = 2 \text{ ml}$, $h_s = 63 \text{ mm}$, $c_s = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
 $M(\text{Zn}) = 63,37$; řešení do 250 ml

ROZBOR:

$$c_x = \frac{V_s \cdot c_s \cdot h_x}{(V_x + V_s) \cdot h_s - V_x \cdot h_x}$$

$$h_x = h_1$$

$$h_{s+x} = h_2$$

ŘEŠENÍ:

$$c_x = \frac{2 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 37}{(10+2) \cdot 63 - 10 \cdot 37} = 9,585 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$c_x [\%] = \frac{9,585 \cdot 10^{-4} \cdot 63,37 \cdot 250}{1,000 \cdot 1000} = 1,56\%$$

ODPOVEĎ: Obsah zinku je 1,56 %

Příklad 17.17 Obsah niklu v hliníkové slitině byl stanoven polarograficky metodou přídavku standardu se dvěma roztoky. K jednomu ze dvou roztoků připravených souběžně rozpuštěním 1,0000 g slitiny bylo přidáno 20 ml roztoku síranu nikelnatého, $c(\text{NiSO}_4) = 0,01 \text{ mol l}^{-1}$. Po úpravě roztoku k polarografování byly objemy doplněny na 100 ml. Vlna nikelnatých iontů ve vzorku měla výšku 37,5 mm, vlna s přídavkem byla 60,0 mm vysoká. Vypočítejte obsah niklu v procentech.

14.14

[1,95 %]

NÁZEV: KVANTITA POLAROGRAFICKÝ METODOU STANDARDNÍHO PŘÍDAVKU SE 2 ROZTOKY

ZADÁNÍ:

$$V_x = 100 \text{ ml} ; h_x = 37,5 \text{ mm} ; c_x = ?$$

$$V_s = 20 \text{ ml} ; h_s = 60 \text{ mm} ; c_s = 0,01 \text{ M} ; M(\text{Ni}) = 58,41$$

Rozbor:

$$c_x = c_s \frac{h_s V_s}{(h_s - h_x) V_x}$$

Rешení:

$$c_x = \frac{20 \cdot 0,01 \cdot 37,5}{(60 - 37,5) \cdot 100} = 3,33 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$c_x [\%] = \frac{3,33 \cdot 10^{-3} \text{ M} \cdot 58,71 \cdot 100\%}{1000} = 1,95\%$$

Odpověď: Obsah niklu ve slitině je 1,95%

Příklad 17.18 Obsah zinku v hliníku byl stanoven polarograficky metodou kalibrační křivky. Roztok připravený rozpuštěním 1,0000 g hliníku po úpravě doplněn na 100 ml. Z tohoto roztoku byl odpipedován 1,00 ml k 5,00 ml základního elektrolytu a po doplnění na 10 ml se směs elektrolyzovala. Výška vlny zinečnatého iontu činí 54,0 mm. Kalibrační křivka byla sestavena pomocí roztoků připravených přídavkem 1, 2 a 3 ml roztoku síranu zinečnatého, $c(\text{ZnSO}_4) = 0,001 \text{ mol l}^{-1}$ k 5,00 ml základního elektrolytu a doplněním na 10 ml. Výšky vln odpovídající těmto koncentracím:

| | | | |
|---|------|------|------|
| h/mm | 22,0 | 44,0 | 66,0 |
| $c_{\text{Zn}^{2+}} \cdot 10^4 / \text{mol l}^{-1}$ | 1 | 2 | 3 |
| $m_{\text{Zn}^{2+}} \cdot 10^3 / \text{g l}^{-1}$ | 6,54 | 13,1 | 19,6 |

Vypočítejte obsah zinku v procentech.

[1,60 %]

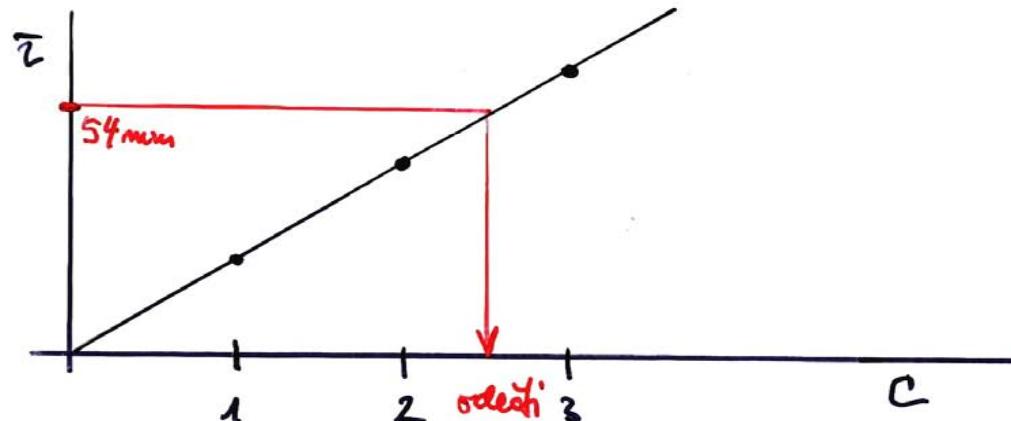
NÁZEV: KVANTITA POLAROGRAFICKY METODOU KALIBRACNÍ KRIVKY

ZADÁNÍ: 14.18) $G_i = 1,000 \text{ g Al}$, doplněn na 100 ml
odpipetováno 1,00 ml ke 5,00 ml zell. el. doplněno
10 ml a polarografováno; $\bar{z}_x = 54,0 \text{ mm}$.

Kalibrace:

| | | | |
|--|------|------|------|
| $\bar{z}_s [\text{mm}]$ | 22,0 | 44,0 | 66,0 |
| $C_{\text{Zn}^{2+}} \cdot 10^4 [\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}]$ | 1 | 2 | 3 |
| $m_{\text{Zn}^{2+}} \cdot 10^3 [\text{g} \cdot \text{l}]$ | 6,54 | 13,1 | 19,6 |

Rozbor:



ŘEŠENÍ: $c[\%] = \frac{54}{22} \cdot 6,54 \cdot \frac{100}{1000} = 1,605\%$

Odpověď: Obsah živku je 1,605%

Příklad 17.19 Při stanovení stopových množství olova v roztoku vzorku diferenčně pulsní polarografií byla na polarogramu změřena výška píku 75 mm. K 10 ml tohoto vzorku bylo přidáno 500 μl standardního roztoku Pb^{2+} o koncentraci $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ a výška píku se zvětšila na 163 mm. Základní elektrolyt ($0,1\text{M}$ dusičnan draselný) vykazoval výšku píku 11 mm. Kolik miligramů olova obsahuje 1 l vzorku? [1,387 mg l^{-1}]

Příklad 17.20 Zvýšení citlivosti stanovení malých koncentrací o několik růdů lze dosáhnout anodickou rozpouštěcí voltamperometrií, po zkonzentrování kovu elektrolýzou ve formě amalgamu na visící rtuťové kapkové elektrodě nebo na rotující diskové elektrodě se rtuťovým filmem. Limitní proud (v A) rotující diskové elektrody (RDE) je dán rovnicí

$$I_1 = 6,20 \cdot 10^{-4} nFAD^{2/3} \omega^{1/2} v^{-1/6} c$$

kde je ω kruhová frekvence (s^{-1}) ($\omega = 2\pi f$, f – frekvence otáčení), v kinematická viskozita roztoku ($cm^2 s^{-1}$) a c ($mol l^{-1}$) je koncentrace. Vypočítejte: a) limitní proud při obohacovacím cyklu; b) koncentraci kovu v amalgamu na RDE, průměru 0,3 cm, $f = 1500 min^{-1}$ a tloušťce rtuťového filmu 18 μm . Obohacování se provádí z roztoku iontu kovu ($n = 2$, $D = 7,0 \cdot 10^{-6} cm^2 s^{-1}$), koncentrace $c = 1 \cdot 10^{-6} mol l^{-1}$ a viskozity $v = 1 \cdot 10^{-2} cm^2 s^{-1}$; c) účinnost obohacení (c_{amalg}/c); d) údaje pro b) a c) při použití visící kapkové elektrody, poloměru $r = 0,5 mm$, byl-li v míchaném roztoku změřen limitní proud $I_{1,k} = 2,6 \cdot 10^{-8} A$.
 [a) $8,36 \cdot 10^{-8} A$; b) $1,020 \cdot 10^{-3} mol l^{-1}$; c) 1020; d) $7,72 \cdot 10^{-5} mol l^{-1}$, 77]

PŘÍKLAD: METODA STANDARDNÍHO PŘÍDAVKU S JEDNÍM ROZT.

ZADÁNÍ: Výška polar. vlny byla 20,5 mm. K původnímu objemu 15 ml v pol. několikrát byly přidány 2,0 ml 0,0265 M Cd²⁺. Výška vlny hadrová vzrostla na 24,3 mm. Určete molaritu Cd²⁺ v původním vzorku!

Rozbor:

$V_x = 15,0 \text{ ml}$

$c_x = ?$

$h_1 = 20,5 \text{ mm}$

$V_s = 2,0 \text{ ml}$

$c_s = 2,65 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

$h_2 = 24,3 \text{ mm}$

$$c_x = c_s \frac{V_s \cdot h_1}{(V_x + V_s)h_2 - V_x h_1}$$

ŘEŠENÍ:

$$c_x = 2,65 \cdot 10^{-2} \frac{2,0 \cdot 20,5}{(15,0 + 2,0)24,3 - 15,0 \cdot 20,5} = 0,0103 \text{ M} \text{ Cd}^{2+}$$

Odpověď: Molarita koncentrace Cd²⁺-iontů v původním vzorku je 0,0103 M.

PŘÍKLAD: METODA STANDARDNÍHO PŘÍDAVKU SE 2 ROZTOKY

ZADÁNÍ: 100 ml odměrka č. 1: 10 ml vzorku z 0,1g nevážející ložiskové kovy + 5,0 ml 0,01M $\text{SbCl}_3 + \text{KCN} + \text{elektrolyt} + \text{želatinu}$. Výška vlny 84 mm.

100 ml odměrka č. 2: 10 ml vzorku + $\text{KCN} + \text{elektrolyt} + \text{želatinu}$.

Výška vlny 42 mm. Vyřešíte % obsahu Sb v 0,1g vzorku. A.t. 121,75.

ROZBOR:

$$\begin{aligned} \text{č. 1: } h_1 &= 84 \text{ mm} \\ V_s^2 &= 5 \text{ ml} \\ c_s &= 0,01 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{č. 2: } h_2 &= 42 \text{ mm} \\ V_x &= 10 \text{ ml} \\ c_x &= ? \end{aligned}$$

$$c_x = c_s \frac{h_1 V_s}{(h_2 - h_1) V_x}$$

REŠENÍ:

$$c_x = 0,01 \frac{42 \cdot 5 \text{ ml}}{(84 - 42) \cdot 10 \text{ ml}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \quad t.j.: 0,005 \cdot 121,75 = 6,0875 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

v 10 ml bude $6,0875 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ odpovidající nevážce 0,1g kovu

$$[\%] \text{ Sb} = \frac{6,0875 \cdot 10^{-3} \text{ g}}{0,1 \text{ g}} \cdot 100\% = \underline{\underline{6,087\%}}$$

ODPOVĚĎ: V ložiskovém kovu je 6,087% Sb.

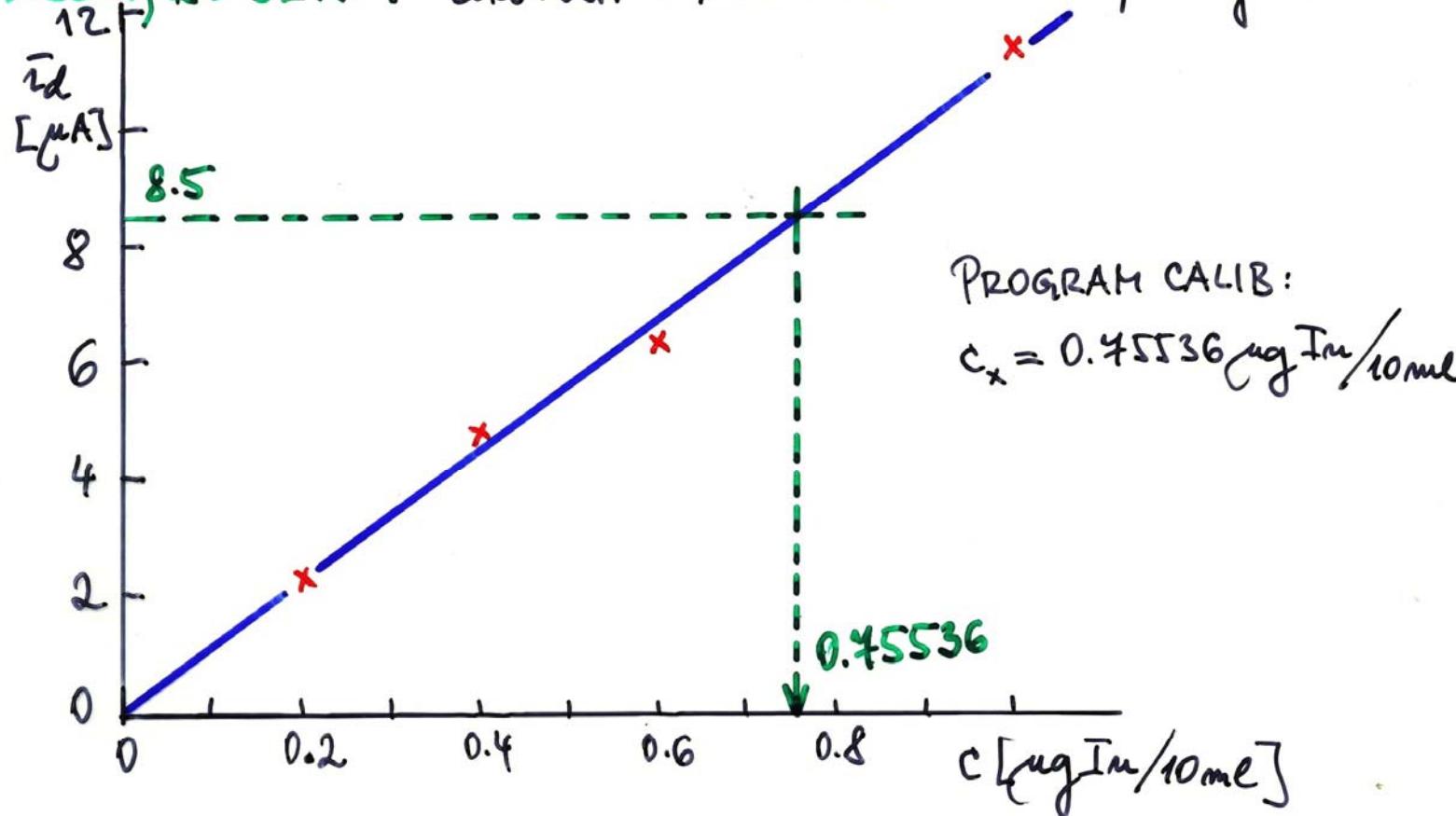
PŘÍKLAD: METODA KALIBRAČNÍ KRIVKY

ZADÁNÍ: Kalibrační krivka In^{3+} v galliovém polovodiči byly v $\mu g/10\text{ ml}$ a v μA při citlivosti $1/25$:

| | | | | |
|---------------------------|-----|-----|-----|------|
| $\mu g In/10\text{ ml}$: | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 1.0 |
| $i_d [\mu A]$: | 2.3 | 4.8 | 6.3 | 11.4 |

Mavážka 0.2 g vzorku rozpuštěna a doplněna do 25 ml zákl. elektrolytu. limitní difuzní proud při citlivosti $1/10$ byl $8.5 \mu A$. ($1/10$ pramená citlivější přístroj (míssi stupen zesílení) než $1/25$). Stanovte procentuální obsah In , když z. h. In je 114.82.

ROZBOR) ŘEŠENÍ: citlivost a ředání se zde kompenzuje!



0,200 g vzorku 100%

$0.45536 \cdot 10^6 \text{ ug In} \dots \dots x\%$

$$x = \frac{0.45536 \cdot 10^6}{0.2} \cdot 100\% = \underline{\underline{3.777 \times 10^4 \%}}$$

ODPOVĚĎ: Ve vzorku je obsaženo 0,0003777% In.

