

COULOMETRIE

Gabriela Broncová, Pavel Řezanka a Tat'jana V. Šiškanova

Obecné základy

Coulometrie je elektroanalytická metoda, při níž dochází k úplné přeměně stanovované látky na elektrodě. Při coulometrii se ke stanovení množství látky používá přesné **měření velikosti prošlého náboje**, potřebného k úplnému průběhu příslušné reakce. Elektrodová reakce musí na pracovní elektrodě probíhat vždy se 100 % proudovým výtěžkem, tedy na elektrodě smí probíhat pouze jediná reakce. Rušivou vedlejší reakcí může být rozklad rozpouštědla (např. vody), materiál elektrody (např. rozpouštění rtuťové elektrody v silně kyselém roztoku), látky přítomné v základním elektrolytu apod.

Podle **Faradayových zákonů** je množství látky vyloučené na elektrodě přímo úměrné elektrickému náboji, který prošel článkem podle vztahu:

$$Q = z n F \quad (1)$$

kde Q je náboj [C], z - počet vyměňovaných elektronů při elektrodové reakci, n - počet molů připravovaného činidla, F - Faradayova konstanta ($F = 96\,485,31 \text{ C mol}^{-1}$). Hmotnost stanovované látky pak vypočteme ze vztahu:

$$m = \frac{Q M}{z F} \quad (2)$$

kde m je hmotnost stanovované látky [g], M - molární hmotnost látky [g mol^{-1}].

Náboj je definován součinem proudu I [A] a času t [s] a lze jej obecně vyjádřit jako integrál proudu podle času:

$$Q = \int_0^t I_t dt \quad (3)$$

Grafickou představou je pak plocha pod křivkou v grafu, kde je vynesena proud v čase. Coulometrická analýza může probíhat **za konstantního potenciálu** pracovní elektrody (potenciostaticky) nebo **za konstantního proudu** (galvanostaticky) [1].

Coulometrie za konstantního potenciálu

Při coulometrické analýze za konstantního potenciálu se stanovovaná látka redukuje nebo oxiduje na pracovní elektrodě, jejíž potenciál je udržován vhodným zařízením na konstantní hodnotě vzhledem k referenční elektrodě. Náboj potřebný k úplné reakci se měří coulometrem zařazeným do série s článkem a vypočítá se integrací křivky závislosti proudu na čase nebo elektrolytickým integrátorem. Souhlasně s ubýváním stanovované látky z analyzovaného roztoku klesá i proud, a to exponenciálně s časem podle rovnice:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kt} \quad (4)$$

kde I_0 je počáteční proud, I_t - proud v čase t , k - koeficient přenosu hmoty v daném uspořádání, závisící na povrchu elektrody, difúzním koeficientu, objemu analyzovaného roztoku a tloušťce difúzní vrstvy.

Velikost proudu se blíží asymptoticky k nule a dosáhne ji v nekonečném čase. Mezi hodnotami proudu a koncentrací analyzované látky je přímá úměrnost, takže poměr $I_t : I_0$ se rovná poměru $c_t : c_0$, kde c_0 je počáteční koncentrace a c_t je koncentrace zbylé nezreagované látky v čase t . V praxi analýzu přerušíme, pokud poměr klesne na požadovanou hodnotu, např. na 0,1.

Potenciostatickou coulometrii lze použít ke stanovení počtu vyměňovaných elektronů, ke stanovení koncentrace elektrochemicky aktivních látek, při sledování rychlosti a mechanismu elektrodových reakcí [1].

Coulometrie za konstantního proudu

Coulometrie za konstantního proudu se nazývá **coulometrická titrace**. Při stanovení látky coulometrickou titrací se elektrolýza (generace) provádí za konstantního generačního proudu. V praxi se využívají dva druhy coulometrických titrací – primární a **sekundární coulometrická titrace**. Při primární coulometrické titraci reaguje látka elektrochemicky přímo na jedné generační elektrodě – tímto způsobem lze stanovit například kyseliny. Při sekundární coulometrické titraci reaguje stanovovaná látka s činidlem vzniklým generací na jedné z elektrod z vhodného základního elektrolytu. Tento typ coulometrické titrace je nejrozšířenější a uplatňuje se u všech typů odměrných stanovení (tab. I). Celkem lze generovat na 60 titračních činidel a nezbytnou podmínkou je, aby látka, ze které se činidlo generuje, byla v roztoku rozpuštěna v dostatečném přebytku.

Tabulka I: Vybrané příklady různých stanovení coulometrickou titrací

titrační činidlo	elektroda / základní elektrolyt	reakce na generační elektrodě	stanovovaná látka
neutralizační stanovení			
H^+	Pt / Na_2SO_4 nebo KCl	$H_2O \leftrightarrow 2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$	slabé zásady, aminy
OH^-	Pt / Na_2SO_4 nebo KCl	$2H_2O + 2e^- \leftrightarrow 2OH^- + H_2$	HCl, H_2SO_4 , organické kyseliny
srážecí stanovení			
Ag^+	Ag / KNO_3	$Ag \leftrightarrow Ag^+ + e^-$ (stříbrná elektroda se rozpouští)	Cl^- , Br^- , I^- , thioly, močovina, proteiny, cystein
komplexotvorné stanovení			
EDTA* (Y)	Hg / chelatonát kademnatý	$CdY^{2-} + 2e^- \leftrightarrow Cd + Y^{4-}$	Ca^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}
redoxní stanovení - oxidimetrie			
Mn^{3+}	Pt / $MnSO_4$	$Mn^{2+} \leftrightarrow Mn^{3+} + e^-$	Fe^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+} , I^-
Br_2	Pt / KBr	$2Br^- \leftrightarrow Br_2 + 2e^-$	As^{3+} , Sb^{3+} , I^- , SO_2 , NO_2^- , fenoly, anilin, aminy, hydrochinon

I_2	Pt / KI	$2I^- \leftrightarrow I_2 + 2e^-$	$S_2O_3^{2-}$, As^{3+} , Sb^{3+} , H_2S , SO_2 , askorbová kyselina
redoxní stanovení - reduktometrie			
Fe^{2+}	Pt / $Fe_2(SO_4)_3$	$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	Cl_2 , Ce^{4+} , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^- , NO_3^-
Ti^{3+}	Pt / $TiCl_4$	$Ti^{4+} + e^- \leftrightarrow Ti^{3+}$	Fe^{3+} , MoO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, Ce^{4+}

* EDTA...ethyldiamintetraoctová kyselina označena Y

Titrační činidlo se může vyvíjet přímo v titrovaném roztoku (*vnitřní vylučování – interní generace*). Pokud se reakční podmínky pro přípravu titračního činidla liší od podmínek vlastní chemické reakce, provádí se generace mimo titrační nádobku (*vnější vylučování – externí generace*) a elektrolyt se pak kontinuálně přivádí do titrovaného roztoku. Titrační činidlo má se stanovovanou látkou reagovat rychle, kvantitativně ve známém stechiometrickém poměru.

Náboj potřebný k výpočtu obsahu látky podle vztahu (2) je při amperostatickém zapojení dán součinem proudu a času podle vztahu:

$$Q = It \quad (5)$$

Coulometrické titrace jsou velmi výhodné oproti klasickým volumetrickým titracím zejména z těchto důvodů:

- činidla není třeba standardizovat (odpadá stanovení jejich přesné koncentrace), což ale platí pouze při 100 % proudovém výtěžku;
- lze generovat látky, které jsou ve formě odměrných roztoků nestálé nebo těkavé (Cu^+ , Mn^{3+} , Ti^{3+} , Cl_2 , Br_2);
- objem roztoku se během titrace nemění (nedochází ke zředování roztoků, což usnadňuje indikaci bodu ekvivalence);
- čas lze měřit přesněji než objem;
- titrace mohou být snadno automatizovány;
- lze dosáhnout nižších mezí detekce než při klasických titracích (10 μg – 100 mg).

Jako nevýhodu je nutno uvést neselektivnost jako u klasických metod odměrných a poměrně nákladnější a složitější zařízení.

Určení bodu ekvivalence

Bod ekvivalence, tj. doba generace titračního činidla potřebného k vytitrování stanovované látky, lze určovat vizuálně s využitím barevných indikátorů nebo sledováním časové závislosti vhodné fyzikální veličiny (potenciálu, proudu, absorbance apod.). V praxi se nejvíce používá potenciometrická, amperometrická a biamperometrická indikace bodu ekvivalence. Velmi omezenou použitelnost má vodivostní indikace vzhledem k malým změnám vodivosti v průběhu titrace v porovnání s velkou vodivostí základního elektrolytu.

Při potenciometrickém způsobu indikace se do analyzovaného roztoku vloží vhodná indikační (skleněná, Pt nebo iontově-selektivní elektroda) a referentní (kalomelová nebo argentchloridová) elektroda a činidlo se vyvíjí tak dlouho, až potenciál indikační elektrody dosáhne hodnoty odpovídající bodu ekvivalence. Při potenciometrické titraci se měří elektromotorické napětí článku.

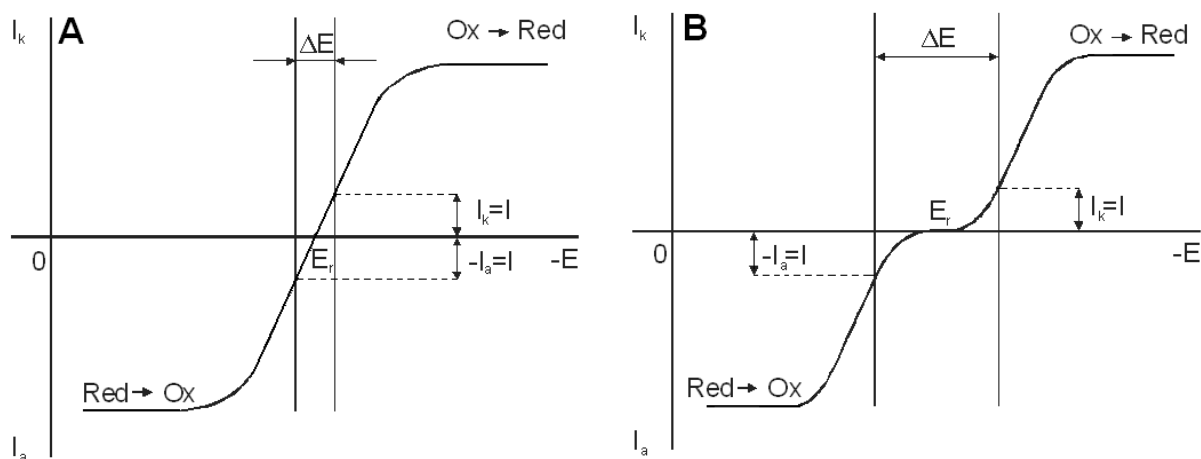
Při amperometrickém způsobu indikace se do titrovaného roztoku ponoří dvě indikační elektrody (jedna polarizovatelná elektroda (Pt) a jedna nepolarizovatelná elektroda (kalomelová))* , při biamperometrickém způsobu jsou v roztoku obě elektrody polarizovatelné (Pt). Při amperometrickém a biamperometrickém způsobu indikace se měří velikost proudu.

Potenciometrická indikace je vhodnější pro automatizaci, potenciál není závislý ani na umístění indikačních elektrod v nádobce, ani na míchání a velikost generačního proudu nemá vliv na potenciometrickou indikaci. Pro amperometrickou indikaci platí přesně opačné podmínky a to potenciál je závislý na umístění elektrod v nádobce, je nutné zajistit intenzivní míchání a generační proud nemůže překročit desítky mA.

Biamperometrická indikace

Biamperometrická indikace bodu ekvivalence je použitelná tehdy, pokud titrační činidlo nebo stanovovaná látka tvoří **vratný (=reverzibilní) redoxní pár**. Ponoříme-li do roztoku obsahujícího oxidačně-redukční systém dvě totožné inertní platinové elektrody, nabudou obě elektrody rovnovážného potenciálu E_r , který je v případě reverzibilního redoxního systému určen průsečíkem polarizační křivky* (závislost proudu procházejícího elektrodou na jejím potenciálu) s osou potenciálu (obr. 1A). V případě ireverzibilního systému bude E_r ležet mezi katodovou a anodovou vlnou (obr. 1B).

Vložíme-li na elektrody **polarizační napětí** z vnějšího zdroje, posunou se potenciály elektrod a dojde k průchodu proudu, kterým se na katodě mění původní koncentrační poměr ve prospěch *Red* formy a na anodě ve prospěch *Ox* formy tak, aby tyto koncentrační poměry byly v souladu s okamžitým potenciálem příslušných elektrod. Celková koncentrační změna je nulová (nulový proudový výtěžek). Velikost proudu $I = I_a = -I_k$ (anodického respektive katodického) je limitována rychlostí difúze příslušné částice k elektrodě a tedy její koncentrací. V případě ireverzibilního systému proud nemůže protékat, pokud je vložené napětí menší než prodleva na polarizační křivce.



Obr. 1: Polarizační křivky reverzibilního (A) a ireverzibilního (B) redoxního systému. E_r ...rovnovážný potenciál, ΔE ...vložené vnější napětí, I_k ...katodický proud, I_a ...anodický proud, I ...měřený proud.

* Elektrody, jejichž potenciál je silně ovlivňován procházejícím proudem, jsou **polarizovatelné**. Pokud jejich potenciál téměř nezávisí na procházejícím proudem, jsou **nepolarizovatelné**.

* Negativní potenciál se podle konvence vynáší na vodorovné ose směrem doprava a pozitivní doleva. Katodický proud na svislé ose se vynáší směrem nahoru, anodický dolů.

Podmínkou pro **průchod proudem** při biamperometrické titraci tedy je, aby **v roztoku** byly **obě formy redoxního systému**. Klesá-li v roztoku při titraci koncentrace látky, která způsobuje katodický nebo anodický proud, vede to automaticky i k poklesu měřeného proudu. Zůstane-li v roztoku pouze jedna složka uvažovaného redoxního systému, nemohou na elektrodách při malém vložení napětí probíhat elektrochemické reakce a proud neprochází.

Tvar biamperometrických titračních křivek (obr. 2) závisí na povaze oxidačně-redukčního systému, který při daném stanovení vzniká, tj. na reverzibilitě systému a poměrech *Ox* a *Red* formy. V těsné blízkosti bodu ekvivalence dojde k náhlému poklesu proudu až téměř na nulovou hodnotu. Z toho vyplývá, že konec titrace na titračních křivkách určujeme jako průsečík sestupné (případně vzestupné) části křivky s osou X ($I=0$). Na základě těchto skutečností lze vysvětlit průběh titračních křivek. Mohou nastat tři případy:

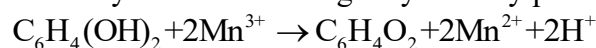
- **stanovovaná látka i titrační činidlo tvoří vratný (reverzibilní) redoxní pár** (obr. 2A).

Příkladem může být:

titrace hydrochinonu bromem podle reakce:



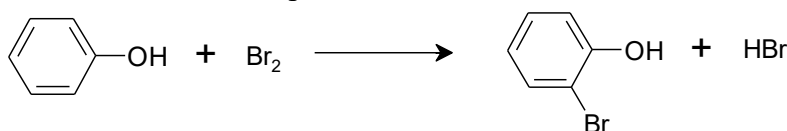
titrace hydrochinonu manganitými ionty podle reakce:



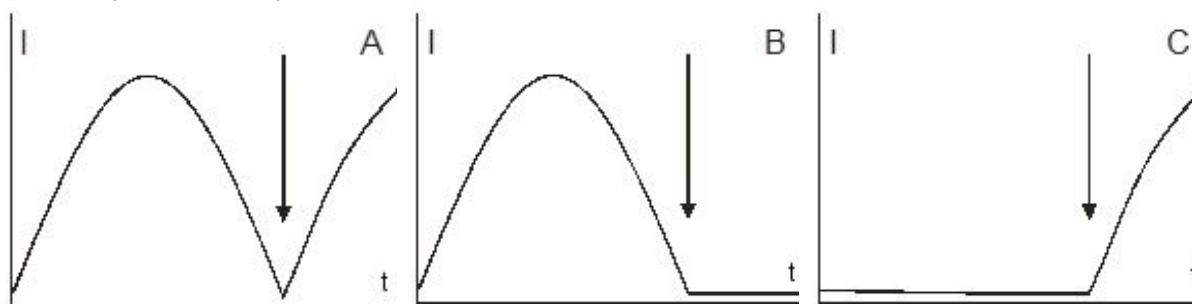
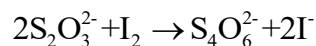
- **pouze stanovovaná látka tvoří vratný redoxní pár** (obr. 2B), tento typ titrace není běžný.

- **pouze titrační činidlo tvoří vratný redoxní pár** (obr. 2C). Příkladem může být:

titrace fenolu bromem podle reakce:



titrace thiosíranu sodného jódem podle reakce:



Obr. 2: Záznam coulometrické titrace s biamperometrickou indikací, kde na ose Y je vynesena indikační proud (I) a na ose X je vynesena čas (t). Vyhodnocení konce titrace (bodů ekvivalence) je naznačeno šipkou. Jednotlivé případy coulometrické titrace:

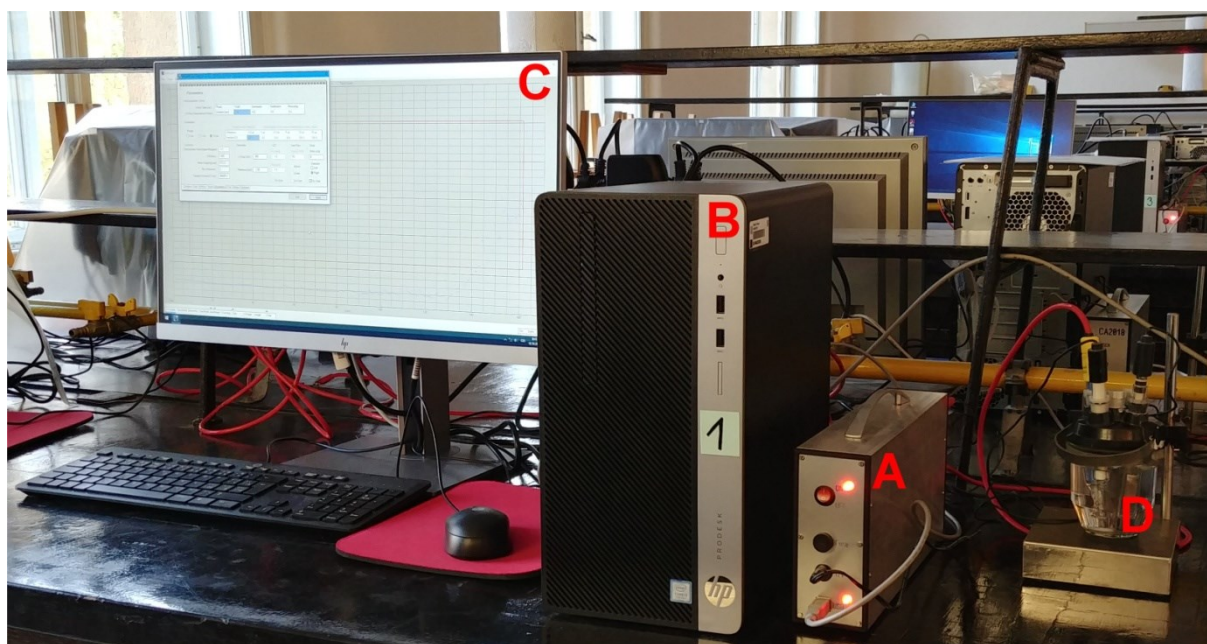
- A:** titrace reverzibilního systému (stanovovaná látka) reverzibilním (titrační činidlo),
B: titrace reverzibilního systému (stanovovaná látka) ireverzibilním (titrační činidlo),
C: titrace ireverzibilního systému (stanovovaná látka) reverzibilním (titrační činidlo).

Kritickým faktorem při biamperometrické indikaci je **volba polarizačního napětí** vkládaného na indikační elektrody. Optimální polarizační napětí se pohybuje obvykle

v rozmezí od 100 do 350 mV, jeho hodnotu je třeba zjistit experimentálně. V případě, že polarizační napětí bude *příliš nízké*, tak bude mezi elektrodami procházet *velmi malý indikační proud* a jeho změny budou *obtížně měřitelné* a v extrémním případě se *ztratí v šumu*. Naopak volba *příliš vysokého napětí* povede k tomu, že bude překročeno rozkladné napětí základního elektrolytu a na indikačních elektrodách *začne probíhat vedlejší elektrodová reakce* (např. rozklad základního elektrolytu). Elektrodová reakce tedy bude probíhat jednak na generačních elektrodách (správně) a zároveň i na indikačních elektrodách (špatně) a *výsledek stanovení bude nižší* o neznámé množství zreagované na indikačních elektrodách (*zkrátí se doba analýzy*).

Technické zařízení pro coulometrickou titraci

Coulometrický systém Unicoulo („NightFly systems s.r.o.“ v zastoupení Ing. I. Pavelky, ČR) je určen pro **coulometrii za konstantního proudu s biamperometrickou**, amperometrickou či potenciometrickou **indikací** (Obr. 3). Zařízení je realizováno jako samostatná měřicí jednotka (A), která je kompletně řízena pomocí programu (B a C). Elektrodový systém (D) je kompatibilní s vybavením dodávaným firmou Metrohm (Švýcarsko).



Obr. 3: Kompletní měřicí aparatura pro coulometrickou titraci: (měřicí jednotka obsahující měřicí desku (A), počítač (B), monitor (C) a cela s elektrodami (D)).

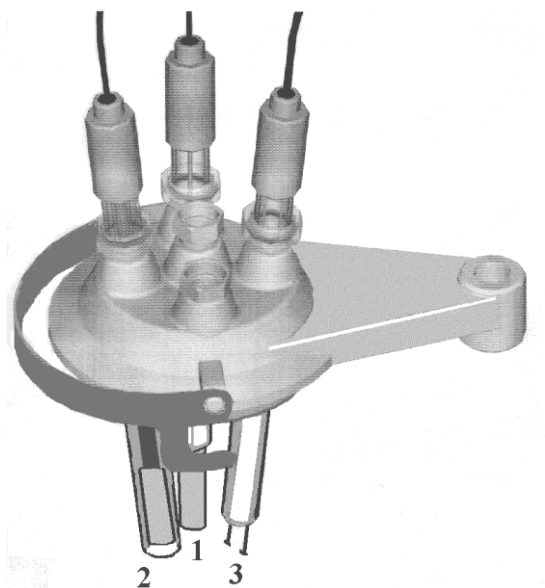
Měřicí jednotka (A) je samostatný box o rozměrech asi 30x10x5 cm komunikující s PC pomocí USB rozhraní, který obsahuje řídicí jednotku složenou z desky rozhraní, měřicí desku, napájecí zdroj a zdroj napětí a proudu nezbytný pro coulometrické měření, konektory pro připojení generačních a indikačních elektrod a USB port pro připojení k počítači.

Na desce měřicí jednotky je **zdroj konstantního proudu** přepínatelný z 1 mA na 10 mA. Přesný proud je rozdílný pro každý přístroj a jeho nakalibrovaná hodnota, se kterou je nutné provádět veškeré výpočty, je indikována na obrazovce řídicího počítače (v případě nejasností se zeptejte vyučujícího, kde ji najdete). Tento proud je vkládán na **generační elektrody**. V případě, že přístroj není schopen zajistit požadovanou hodnotu proudu kvůli vysokému elektrickému odporu v měřicí cele, indikuje to rozsvícením červené kontrolky u položky I_{Gen}

v okně řídicího programu. Nejčastější příčinou je chybějící roztok (např. síranu sodného) v prostoru frity, zanesená fritka či odpojená elektroda od přístroje.

Titrační nádobka pro coulometrickou titraci uvedená na obr. 4 obsahuje generační a indikační články. **Generační článek** tvoří dvě velkoploché platinové elektrody: **anoda** (pracovní elektroda, kde se vytváří titrační činidlo) a **katoda** (která slouží jako pomocná elektroda). Pomocná elektroda je od titrovaného roztoku oddělena trubicí opatřenou skleněnou fritou, aby nedocházelo k míšení produktů elektrolýzy a tím k nežádoucím vedlejším reakcím. Trubice se plní roztokem síranu sodného.

Vznik analytického signálu registrují **dvě indikační platinové elektrody** (drátkové nebo terčíkové) upevněné ve společném stonku.



Obr. 4: Elektrodotový systém:

- 1 – pracovní elektroda – generační (anoda)
- 2 – pomocná elektroda – generační (katoda)
- 3 – indikační elektrody – (drátkové nebo terčíkové)

Indikační systém je realizovaný zdrojem napětí, které je vkládáno na indikační elektrody. Indikační elektrody jsou mechanicky spojeny v jediný celek a nesmí se navzájem dotýkat. Tato chyba nastane v případě neopatrné manipulace s celou, neboť platina, ze které jsou elektrody vyrobeny, je měkký materiál, který se snadno ohne.

Elektrodotová soustava umístěna do titrační nádoby je zkonstruována tak, aby:

- nedocházelo k míšení produktů anodové a katodové reakce (katoda je umístěna ve fritě),
- elektrické pole generačních elektrod neovlivňovalo indikační článek,
- zaručovala intenzivní míchání roztoku a tedy rychlou odezvu indikačního článku, čímž se zabrání „přetitrování“.

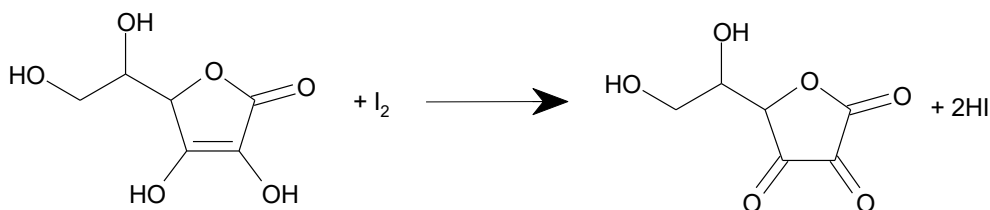
COULOMETRICKÁ TITRACE KYSELINY ASKORBOVÉ JÓDEM

Úvod

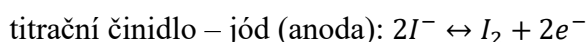
Kyselina askorbová (vitamín C) je látka ve vodě snadno rozpustná. Je důležitou antioxidační látkou pro lidské tělo, neboť chrání buňky před poškozením volnými radikály, a je součástí řady dějů při látkové výměně v organismu. Má význam při syntéze kolagenu v pojivové tkáni, při přeměně aminokyselin v játrech, při syntéze steroidů v nadledvinkách, při stimulaci dějů, které probíhají v mozku a při skladování železa v těle. Člověk si, na rozdíl od většiny ostatních savců (mimo lidoopů a morčat), nedovede kyselinu askorbovou v těle vytvořit, proto je závislý na jejím příjmu potravou. Vitamín C je obsažen v řadě druhů ovoce a zeleniny, avšak skladováním se jeho obsah zmenšuje. Chceme-li proto organismu dodat potřebnou dávku vitamínu C, musíme jej použít v koncentrovanější formě a to prostřednictvím synteticky vyráběných preparátů (vitamínů). Doporučený denní příjem je 80 mg, ale závisí také na věku, pohlaví a životním stylu. Obsah vitamínu C v některých složkách potravy je uveden v **příloze 1**. Nedostatek vitamínu C se projeví únavou, podrážděností a sklonem k infekcím, naopak nadměrný příjem vitamínu C způsobuje zvýšení hladiny kyseliny močové a šťavelové v moči, snižuje hladinu cukrů v krvi a způsobuje nadměrné vstřebávání železa.

Princip

Stanovení obsahu kyseliny askorbové ve vyráběných vitamínech v této úloze je prováděno metodou coulometrické titrace, založené na oxidaci kyseliny askorbové jódem podle reakce:

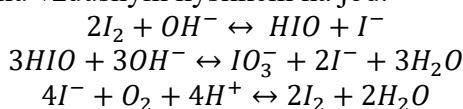


Elektrolýzou roztoku NaI se na pracovních elektrodách generuje:



Generovaný jód (titrační činidlo) se spotřebovává kyselinou askorbovou (stanovovaná látka), která je přidána do titrační nádoby a chová se ireverzibilně, proto indikační systém bude ukazovat prakticky nulovou hodnotu proudu až do bodu ekvivalence. Za bodem ekvivalence bude koncentrace jódu narůstat a s ní bude narůstat i indikační proud, protože systém I_2/I^- se chová reverzibilně. Elementární jód je ve vodě jen nepatrně rozpustný. V přítomnosti nadbytku jodidu se snadno rozpouští za vzniku trijodidového aniontu I_3^- (červenohnědého zbarvení, ve zředěném roztoku je pak žlutý).

Při reakci jódu se stanovovanou látkou nesmí být pH roztoku vyšší než 8, aby nedocházelo k rozkladu jódu na jodid a jodnan, popř. až na jodičnan. V silně kyselých roztocích zase dochází k pozvolné oxidaci jodovodíku vzdušným kyslíkem na jód.



Jelikož kyselina askorbová není stabilní, to znamená, že se rozkládá za zvýšené teploty, v přítomnosti kyslíku nebo kovů (zejména mědi), je důležité zajistit takové podmínky stanovení, aby nedocházelo k jejímu rozkladu. Kyselina askorbová je stabilní při nízkém pH, v přítomnosti komplexotvorných či redukujících látek. Těmto podmínkám vyhovuje kyselina šťavelová, která udržuje nízké pH a má i slabé komplexotvorné vlastnosti. Vzdušný kyslík je možno odstranit probubláváním roztoku dusíkem. K omezení vlivu přítomných těžkých kovů je používána EDTA (ethylendiamintetraoctová kyselina) nebo je kyselina askorbová extrahována do organických rozpouštědel [2]. Z dalších extrakčních roztoků a stabilizátorů je možné jmenovat zředěnou kyselinu chloristou [3], kyselinu fosforečnou za přítomnosti EDTA a siřičitan sodný [4].

V případě analýzy všech vzorků v úloze je pH roztoků během titrace kolem 4, takže jej není třeba upravovat. Komerčně dostupné preparáty vitamínu C analyzované v rámci úlohy neobsahují měď a železo, takže není nutno přidávat žádné komplexotvorné činidlo.

Úkoly

1. Zjistěte vhodné polarizační napětí pro stanovení kyseliny askorbové.
2. Proved'te stanovení obsahu nečistot v použitých chemikáliích na základě slepého pokusu.
3. Stanovte obsah kyseliny askorbové v zadaných vzorcích.
4. Zpracujte naměřené výsledky do formy protokolu.

Pracovní návod

Potřebná činidla

roztok	použití	c (mol l ⁻¹)	připravované množství (ml)
Na ₂ SO ₄	plnění katodového prostoru	0,5	*
NaI	příprava základního elektrolytu	0,2	*
kyselina šťavelová	příprava základního elektrolytu	0,5	*
kyselina askorbová – standard	pro analýzu	0,01	50
vzorek B (šumivá tableta) <i>pro každého studenta</i>	pro analýzu		100
vzorek C (citrón) <i>pro dvojici studentů</i>	pro analýzu		50

* roztok je připraven v laboratoři

Ovládání programu UniCoulo

Většina funkcí programu je dostupná z menu a jejich význam je zřejmý z názvu. Ovládání programu používá konvence operačního systému MS Windows (viz předmět výpočetní technika v prvním a druhém semestru).

- Nastavení parametrů měření: **Analyze > Parameters** případně **Setup > Parameters**

Nejprve je třeba nastavit tři okna parametrů podle tabulek a obrázků v *příloze 2* a *3*:

1. metoda (**Method/Mode**),
2. parametry (**Parameters**) a
3. záznam (**Chart Setting**).

Dále nejčastěji používané funkce po nastavení jsou:

- Nastavení parametrů měření: **Analyze > Parameters** případně **Setup > Parameters** (nastavení pro tuto úlohu je pak shrnuto i v *příloze 2* a *3*)
- Zapnutí míchání: **Monitor > Stirrer on**
- Spuštění analýzy: **Analyze > Start**
- Vypnutí míchání: **Monitor > Stirrer off**
- Ukončení analýzy: **Analyze > Stop**
- Úprava záznamu: **Chart > Setting** umožní nastavit rozsahy os, jejich měřítka apod., **Chart > Auto** provede „autoranging“ os s ohledem na zobrazená data. Tuto funkci není vhodné používat v průběhu analýzy, neboť při pokračování měření budou data mimo rozsah osy X a nebudou zobrazena.
- Vyhodnocování bodu ekvivalence: **Process > Two Lines**. Metoda dvou přímek určuje bod ekvivalence (čas, náboj) jako průsečík dvou přímek proložených úseky naměřených dat ohraničených vždy dvěma červenými kolmicemi.
- Ukládání výsledků analýzy: **File > Save As**.

1. Čištění elektrod

Během měření je nezbytné **elektrochemicky čistit povrch** platinových **elektrod** z důvodu usazování některých složek vzorků na jejich povrchu nebo z důvodu vylučování hnědého povlaku nerozpuštěného jódu, který se nestíhá v roztoku jodidu rozpouštět. **Čištění** budete provádět **na začátku práce** po dobu cca 180 s **a po každém měření** po dobu cca 60 s. Po skončení čištění vypněte míchání (použijte funkci **Monitor > Stirrer off**) vylijte obsah elektrochemické cely a celu i elektrody opláchněte destilovanou vodou.

1.1 Čištění povrchu elektrod se na začátku práce provede tak, že do cely připravíte:

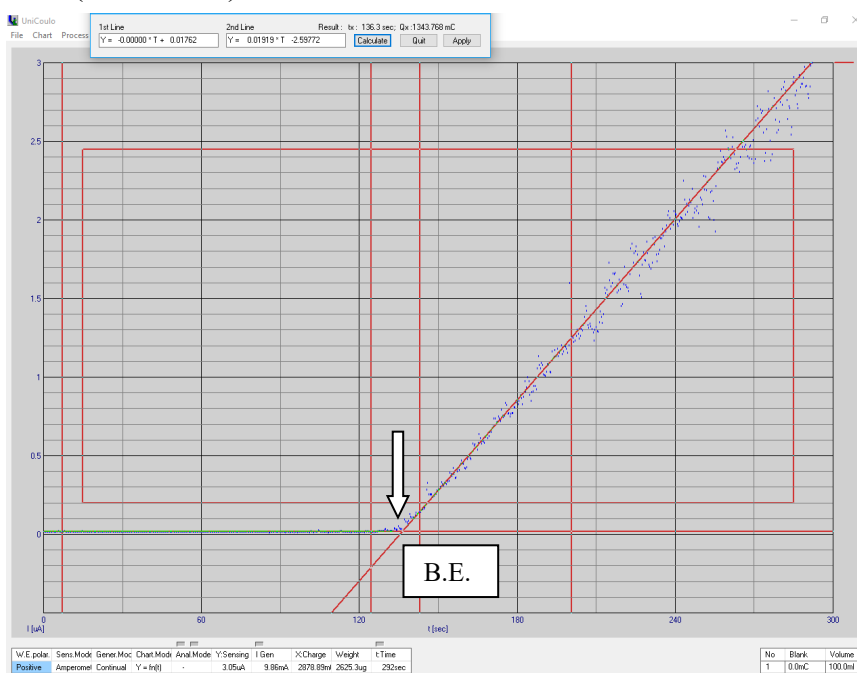
- 10 ml NaI a dostatečný objem vody tak, aby elektrody byly ponořené. Ve výšce hladiny si udělejte lihovým fixem značku a při dalších měřeních přidávejte destilovanou vodu po tuto značku.
- Nasad'te nádobku na držák elektrod a umístěte doprostřed na míchačku. **Důležité upozornění:** *Zacházejte s celou opatrně, cena indikačního článku je 2 500 Kč a při nalomení drátků budete muset tuto částku uhradit!*
- Zkontrolujte, zda se míchadlo plynule otáčí a neskáče v cele, mohlo by poničit elektrody. Použijte funkci **Monitor > Stirrer off** (vypnutí míchání) nebo **Monitor > Stirrer on** (zapnutí míchání).
- Nejprve nastavte všechny parametry metody (**Parameters**) podle *přílohy 2 a 3*, poté změňte polaritu pracovní elektrody v záložce **Method/Mode** z **Positive** na **Negative**, v záložce **Parameters** referenční proud $I_{\text{reference}}$ z 2 na **100 μA** a v záložce **Chart Setting** maximum osy Y rovněž z 2 na **100** (Y: Sensing max).
- Obsah skleněné trubice s fritou vylijte a naplňte ji roztokem Na_2SO_4 pomocí stříkačky.
- Spusťte míchání (**Monitor > Stirrer on**) a čištění (**Analyze > Start**) a nechte běžet asi 180 s. Poté čištění ukončete (**Analyze > Stop**) a vypněte míchání (**Monitor > Stirrer off**).

1.2 Čištění povrchu elektrod po každém měření se provede tak, že nastavíte parametry na čištění: změňte polaritu pracovní elektrody v záložce **Method/Mode** z **Positive** na **Negative**, v záložce **Parameters** referenční proud *Reference* z 2 na **100 μA** a v záložce **Chart Setting** maximum osy Y rovněž z 2 na **100** (Y: Sensing max).

Elektrolyt **NEPŘIPRAVUJTE** nový, ale **čištění provádějte v roztoku po skončení titrace**. Spusťte čištění (**Analyze > Start**) a nechte běžet asi 60 s. Poté čištění ukončete (**Analyze > Stop** a **Monitor > Stirrer off**). Změňte parametry zpět na původní hodnoty.

2. Zjištění vhodného polarizačního napětí pro stanovení kyseliny askorbové

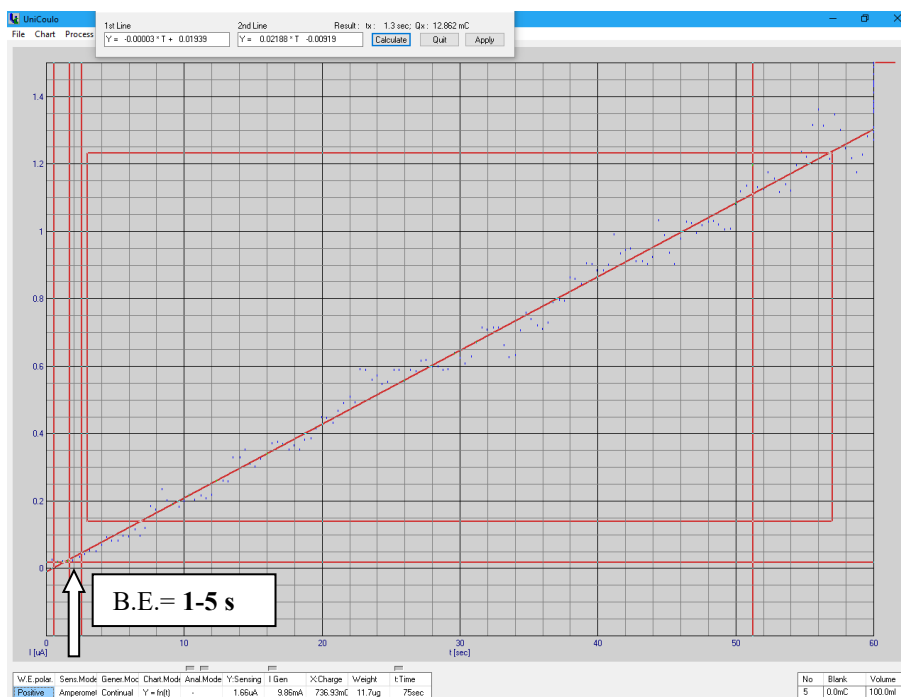
- Připravte si standard – roztok kyseliny askorbové ($M = 176,13 \text{ g/mol}$) o koncentraci $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ do 50 ml odměrné baňky (navažujte přesně do malé čisté a suché kádinky (označené standard)).
- Přidejte do titrační nádoby **základní elektrolyt**:
 - **10 ml NaI** (dávkořač na 10 ml),
 - **10 ml kyseliny řřavelové** (dávkořač na 10 ml),
 - **destilovaná voda**, aby elektrody byly ponořené (z prvního řišření byste už řměli řmít na cele značku).
- Potě do cely odpipetujte přesně 1 ml roztoku kyseliny askorbové.
- Nasadřte nádobku na držák elektrod a umístřte doprostřed na řmířačku.
- Změřte parametry zpět na parametry pro měření, řtj. na původní hodnoty, řtj. polaritu pracovní elektrody: v záložce **Method/Mode** polaritu na **Positive**, v záložce **Parameters** referenční proud **Reference** na **2** a v záložce **Chart Setting** maximum osy Y rovněž na **2**.
- Doplnřte katodový prostor roztokem Na_2SO_4 pomocí řstřřkačky.
- Zapnřte řmíchání (**Monitor > Stirrer on**) a zkontrolujte, zda se řmíchadlo plynule otáčří a neskáče v cele.
- Postupně provedřte analřzu (**Analyze > Start**) při polarizačním napětří **50, 100, 200, 300 a 600 mV**. Při nastavenří polarizačního napětří 600 mV musřte změnit v **Parameters** referenční proud z 2 na **10 μA** a to samě provedřte v seřitu **Chart Setting** s rozsahem osy Y (maximum Y osy). Každě polarizační napětří proměřte řen řednou. Analřzu sami neukončujte, skončří automaticky.
- Měřenř ukládejte do adresáře „Data“ do Vařří vytvořené složky podle data měřenř řulohy např. 14. zářř 2026 bude řmít název 1409_2026, do které pak průběžně ukládejte jednotlivě analřzy **PN50, PN100, PN200, PN300 a PN600**. Např. analřza, která se měřřla při 300 mV, bude řmít název **PN300**.
- Vyhodnořte titrační záznam metodou dvou řřřmek (**Process > Two Lines**). Metoda dvou řřřmek urřčuje bod ekvivalence, zkráceně B.E. (čas, náboj), jako průsečřk dvou řřřmek proložených řseky naměřených dat ohrařených vřždy dvěma řervenými kolmicemi (viz záznam).



- Po skončení každé analýzy proveďte čištění podle bodu **1.2**, pak vylijte roztok z cely, elektrody i celu opláchněte destilovanou vodou a připravte nový základní elektrolyt s 1 ml roztoku kyseliny askorbové.
- Vypočítejte množství kyseliny askorbové v 50 ml baňce (mg) na základě naměřených údajů (prošlý náboj) a porovnejte s navážkou standardu. Vyberte vhodné polarizační napětí, tj. kde se proudový výtěžek blíží 100 %, tj. takové napětí, kde je rozdíl vypočtené a reálné hmotnosti nejmenší. Všechny další úkoly provádějte při této optimální hodnotě polarizačního napětí.

3. Slepý pokus

Hodnota slepého pokusu informuje o obsahu nečistot v použitých chemikáliích. Jelikož jsou používány chemikálie čistoty p.a. (pro analýzu), měl by být čas do bodu ekvivalence u slepého pokusu velice krátký, asi 1 – 5 sekund. **Připravte si základní elektrolyt** (10 ml NaI, 10 ml kys. šťavelové a H₂O) a **při optimální hodnotě polarizačního napětí** zjištěné v bodě 2 **zaznamenejte titrační křivku, uložte ji** (SLx, kde x je pořadové číslo slepého pokusu, např. 2. analýza slepého pokusu bude označena jako SL2) **a vyhodnoťte ji** opět metodou dvou přímek (viz záznam, vzhledem k velmi krátkému času analýzy **změňte maximum na ose x na 60 s** (*Chart Setting, t:time, Max*)). Po skončení každé analýzy proveďte čištění podle bodu **1.2**, vylijte roztok z cely, elektrody i celu opláchněte destilovanou vodou a připravte nový základní elektrolyt. Proveďte celkem 3 stanovení. Průměrnou hodnotu náboje použijete při vyhodnocení všech dalších úkolů, to znamená, že tuto hodnotu budete odečítat od nábojů získaných při měření vzorků B a C.



4. Analýza vzorků

Doba analýzy je dána množstvím stanovené látky. Přesnost stanovení závisí na přesnosti pipetování. Do cely se základním elektrolytem **odpipetujte** nejprve **1,0 ml vzorku B**, po první analýze **upravte pipetované množství** tak, aby **titrace** do bodu ekvivalence trvala **200±25 sekund**. Proveďte **celkem pět titrací**. U **vzorku C** proveďte pouze **dvě stanovení po 10 ml** vzorku. Názvy těchto souborů by měly obsahovat **VZ**, pak písmeno označující vzorek a pořadí analýzy, takže 3. analýza vzorku B bude mít označení **VZB3**. Ze získaných výsledků (hmotnostní procenta kyseliny askorbové) vypočtete průměrnou hodnotu a nejistotu, viz níže. **Nezapomeňte** po každém měření **čistit elektrody** podle bodu 1.2.

4.1 Vzorek B – šumivá tableta



Šumivou tabletu nejprve **zvažte**, poté ji **vložte do kádinky na 100 ml**, kádinku **přikryjte** hodinovým **sklíčkem** a **opatrně přidávejte** odměrným válcem asi **30 ml** destilované **vody**. **Míchejte** krouživými pohyby rukou tak dlouho, dokud se vzorek nerozpustí – dokud nepřestane šumět (roztok ale může zůstat kalný, neboť může obsahovat plnidla, která jsou ve vodě nerozpustná a s jódem nereagují). Potom **opláchněte kapičky ze sklíčka** do kádinky, kvantitativně **převeďte** její obsah do odměrné **baňky** o objemu **100 ml** a doplňte destilovanou vodou po rysku a promíchejte.

4.2 Vzorek C – citrón



Půlku citrónu ve dvojici **zvažte na hodinovém sklíčku**. Vymačkejte citrónovou šťávu pomocí odšťavovače a znovu **zvažte**. Získaný extrakt **zfiltrujte** přes buničinu a **převeďte do** odměrné **baňky** o objemu **50 ml**, doplňte destilovanou vodou po rysku a ihned titrujte. **Pipetujte** rovnou **10 ml vzorku**. **Stanovení** proveďte **celkem dvakrát**.

4. Vyhodnocení výsledků

Ze získaných výsledků (hmotnostní procenta kyseliny askorbové) vypočtete průměrnou hodnotu a pro vzorek B také nejistotu, viz níže.

5. Přebírání a předávání stolů

Zkontrolujte laboratorní vybavení podle přiloženého seznamu.

Po ukončení práce:

- očistěte držák elektrod od zbytků vykrystalizovaného Na_2SO_4 ,
- ponořte elektroodový systém do destilované vody, trubici s fritou vylijte a opláchněte, destilovanou vodou a naplňte ji destilovanou vodou,
- umyjte použité nádoby detergentem, pak opláchněte vodou,
- kovové věci osušte,
- váženky vysypte, vymyjte a otřete do sucha,
- otřete stůl.

6. Statistické výpočty

Výpočet nejistoty u :

$$u = t_{n-1}s / \sqrt{n}$$

kde s je výběrová směrodatná odchylka, n je počet naměřených hodnot a t_{n-1} je kritická hodnota Studentova rozdělení pro $(n-1)$ stupňů volnosti a hladinu významnosti $\alpha = 0,05$

$n-1$	2	3	4	5
t	4,30	3,18	2,78	2,57

Literatura

1. Štulík K., Barek J.: Elektrochemické analytické metody, UK v Praze, Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1985.
2. Woggon H., Köhler V.: Mitt. Lebensmitt. Hyg. 54, 95 (1963).
3. Veazey R.L., Nieman T.A.: J. Chromatogr. 200, 153 (1980).
4. Mason W.D., Amick E.N., Heft W.: Anal. Lett. 13, 813 (1980).

Poděkování

Inovace úlohy a návody vznikly za podpory projektu *Modernizace základní laboratorní úlohy předmětu Laboratoře analytické chemie I*, IGA VŠCHT Praha 2018 (č. C1_VŠCHT_2018_010 (402-17-8641)), řešitel Ing. Gabriela Broncová, Ph.D. (Gabriela.Broncova@vscht.cz). Autoři návodů děkují především DSP studentům Ing. Štěpánovi Strnadovi a Ing. Zuzaně Němečkové za testování nových strojů a měření vzorků. Zvláštní poděkování patří zejména Ing. Ivanovi Pavelkovi (i.pavelka@volny.cz, firma „NightFly systems s.r.o.“, ČR) za sestavení měřicích jednotek.

7. Laboratorní protokol

Protokol bude obsahovat následující náležitosti:

- 1) Hlavičku (jméno a příjmení, studijní skupina, číslo vzorku).
- 2) Název úlohy (Coulometrická titrace kyseliny askorbové jódem).
- 3) Stručný princip metody a reakce probíhající na generačních a indikačních elektrodách.
- 4) Tabulku s časem bodu ekvivalence ($t_{b.e.}$), prošlým nábojem ($Q_{b.e.}$) a vypočtenou hmotností kyseliny askorbové v 50 ml baňce (m) pro daná polarizační napětí ($U_{polarizační}$); vzorový výpočet hmotnosti; srovnání této hodnoty s navážkou.

$U_{polarizační}$ [mV]	$t_{b.e.}$ [s]	$Q_{b.e.}$ [mC]	m (kys. askorbové) [mg]
50			
100			
200			
300			
600			

- 5) Tabulku s daty získanými provedením slepého pokusu (čas a náboj pro 3 stanovení a průměrná hodnota náboje Q_{SP})
- 6) Informace o měření vzorků B a C:
 - a. číslo vzorku, jeho navážka a připravený objem;
 - b. tabulka se získanými údaji.

$V_{pipetovaný}$ [mL]	$t_{b.e.}$ [s]	$Q_{b.e.}$ [mC]	$Q_{b.e.} - Q_{SP}$ [mC]	m (kys. askorbové) ve vzorku (v tabletě, v citrónu) [mg]	m (kys. askorbové) ve 100 g vzorku [g]

- c. vzorový výpočet hmotnosti kyseliny askorbové ve 100 g vzorku pro jedno měření každého vzorku.

7) Závěr

Vzorek číslo xB obsahoval (**průměr ± nejistota**) g kyseliny askorbové ve 100 g vzorku.

Vzorek C obsahoval **průměr mg** kyseliny askorbové ve 100 g vzorku.

Poznámka:

Všechny vypočtené hodnoty uvádějte s přesností na 4 platné cifry.

Pro vzorek B spočítejte kromě průměru i nejistotu podle vztahu v těchto návodech. Pro výpočet výběrové směrodatné odchylky s použijte MS EXCEL s funkcí **smodch.výběr()**.

Šablona protokolu je k dispozici na vyhodnocovacích počítačích v laboratoři.

8. Kontrolní otázky

1. Vyložte princip coulometrické titrace.
2. Který fyzikální zákon se aplikuje při výpočtu obsahu látky při coulometrickém stanovení? Napište vztah a pojmenujte příslušné veličiny.
3. Napište vztah pro látkovou koncentraci a hmotnost stanovované látky při coulometrické titraci.
4. Které metody indikace bodu ekvivalence lze/nelze použít při coulometrické titraci?
5. Vyložte výhody a nevýhody coulometrické titrace ve srovnání s odměrnou analýzou.
6. Vysvětlete princip biamperometrické indikace bodu ekvivalence.
7. Nakreslete teoreticky průběh titrační křivky s vyznačením os pro systémy:
 - a) $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (hydrochinon) + $2 \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ (chinon) + $2 \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}^+$
 - b) $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$
 - c) slepý pokus

Nápověda:

 - a) vratný redox pár tvoří titrační činidlo i stanovovaná látka
 - b) vratný redox pár tvoří pouze titrační činidlo
 - c) vratný redox pár tvoří pouze titrační činidlo
8. Jaké chemické systémy je možno detekovat biamperometricky?
9. Které veličiny zobrazuje titrační křivka u coulometrických titrací s biamperometrickou indikací?
10. Jaké podmínky je třeba dodržet při amperometrické detekci?
11. Jaký proud registruje indikační biamperometrický systém při coulometrické titraci?
12. Výsledek coulometrické titrace je ovlivněn chybným měřením čeho – napětí, indikačního proudu nebo času?
13. Nakreslete průběh generačního proudu při coulometrické titraci.
14. Jaká bude doba analýzy, pokud zvolíte příliš vysoké/nízké polarizační napětí a proč?
15. Jakou roli hraje základní elektrolyt při coulometrickém stanovení kyseliny askorbové?
16. Napište rovnice elektrochemických reakcí probíhajících na generačních elektrodách při stanovení kyseliny askorbové. Co se oxidační a co redukuje na generačních elektrodách v této úloze?
17. V jakém stechiometrickém poměru reaguje kyselina askorbová s jódem?
18. Jaké pH je třeba nastavit, pokud chcete dosáhnout 100% proudového výtěžku při generaci titračního činidla, kterým je jód?
19. Kolik je třeba navážit kyseliny askorbové, aby koncentrace připraveného roztoku o objemu 50 ml, byla $0,01 \text{ mol l}^{-1}$?
20. Vyjmenujte alespoň tři faktory, které ovlivňují přesnost coulometrické titrace.
21. Kolik roztoku kyseliny askorbové o koncentraci $0,01 \text{ mol l}^{-1}$, při intenzitě generačního proudu 10 mA, bychom měli odpipetovat do titrační nádoby, aby titrace jódem trvala 200 s? ($F = 96485,31 \text{ C mol}^{-1}$; $z = ?$)
22. Šumivá tableta vážící 4,0 g byla rozpuštěna v destilované vodě. Takto vzniklý vzorek, který obsahuje kyselinu askorbovou, byl převeden do 100 ml odměrné baňky a doplněn vodou po rysku. Z této baňky byly odpipetovány 2 mL vzorku do coulometrické cely obsahující základní elektrolyt potřebný pro titraci (titrační činidlo, kyselinu upravující pH a destil. vodu) a byl zjištěn náboj o velikosti 1770 mC. Nejprve vypočtete, kolik mg kyseliny askorbové je obsaženo v jedné tabletě a následně vypočtete kolik gramů kyseliny askorbové je obsaženo ve 100 g vzorku. $M_{\text{kys. Askorbová}} = 176,13 \text{ g mol}^{-1}$; $F = 96485,31 \text{ C mol}^{-1}$; $z = ?$ (to odpovídá počtu elektronů potřebných při titraci kyseliny askorbové jódem).

Příloha 1

Doporučený denní příjem vitamínu C:

	děti			muži		ženy			
věk	1-3 roky	4-8 let	9-13 let	14-18 let	nad 19 let	14-18 let	nad 19 let	těhotné	kojící
vitamín C	15 mg	25 mg	45 mg	75 mg	90 mg	75 mg	90 mg	80-85 mg	115-120 mg

Zdroje vitamínu C

Obsah vitamínu v některých složkách potravy (orientační hodnoty):

potravina	obsah v mg
pomerančový džus 200 ml	88
grapefruitový džus 200 ml	70
pomeranč	70
grapefruit	88
jahody 200 ml	82
rajče	23
červená paprika	141
brambor (vařený), 1 kus	26

Příloha 2

Správné nastavení je vyznačeno tučně, ostatní hodnoty neměňte ani nic nemažte a nedoplňujte.

Setup > Parameters > Method/Mode

W.E. Polarity	Sensing	Generation	AZC	Stirrer
Negative ^a	Amperometry	Continual	On	On
Positive^a	Potenciometry	Constant Discontinual	Off	Off
	pH measuring	Controlled Discontinual		

W.E. Polarity je polarita kladné generační elektrody (generace jódu), kladná polarita je vybrána při analýze a záporná při elektrochemickém čištění elektrod.

^a Pro čištění nastavte Negative, pro analýzu/měření Positive.

Setup > Parameters > Parameters

Data acquisition timing (sec)	Phase	Wait 1	Generation	Stabilization	Measuring	Wait 2
(of basic measurement period)	Duration [sec]	3.0	0.2	0.0	0.2	0.0

Wait2 je poslední parametr horní tabulky, která zahrnuje časování jednotlivých kroků během měření. Tento parametr je třeba zkontrolovat po kliknutí do horní tabulky.

I Generation			Constants		Electrodes		Stirrer	
Auto	1 mA	10 mA	Stoichiometric Ratio		U Polar [mV]	*	RPMx100	8
			Efficiency		Reference [μA]^b	2	Direction:	left
			Molar Weight [g/mol]					right
			No of Electrons					On Start
			Faraday Constant [C/mol]					

* Polarizační napětí **U Polar** se mění. Při zjišťování jeho optimální hodnoty budete nastavovat postupně hodnoty 50, 100, 200 a 300 mV. Po zjištění a nastavení optimální hodnoty již tuto hodnotu měnit nebudete.

^b **Reference** - pro čištění nastavte 100 μA, pro měření 2 μA.

Setup > Parameters > Chart Setting

Chart Mode	Plot Mode	Points Style	Scrolling
Y = f(t)	dots	.	
X = f(t)	dots+lines	x	
Y = f(X)		o	

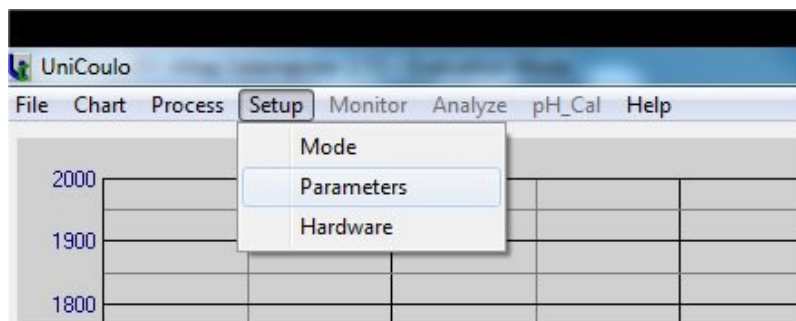
Axes Setup and Titles	Axe	Title	Min	Max ^c	Crosses	Tick Marks
	Y: Sensing	I [μA]	-0.5	2	100	50
	X: Charge	Q [mC]				
	t: time	t [sec]	0	300	60	30

V tabulce hodnot pro nastavení záznamu-grafu analýzy ignorujte prostřední řádek X Charge (Prosím, **nic nemažte**).

^c Pro čištění nastavte **maximum Y: Sensing** 100, pro měření 2.

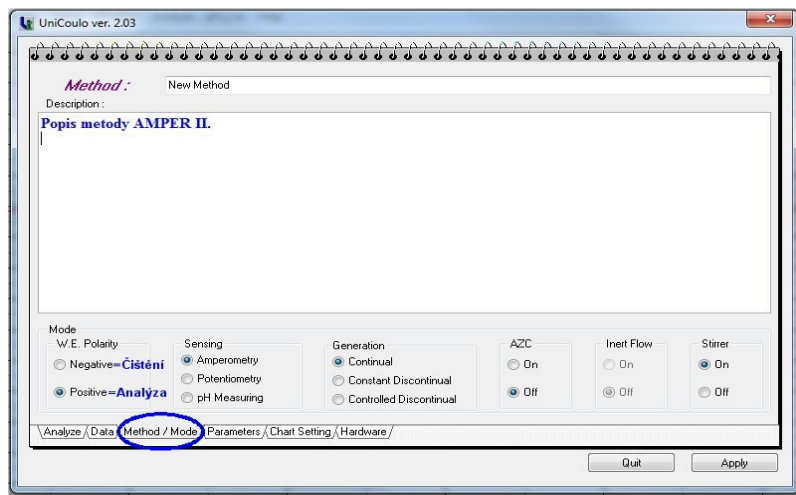
Příloha 3

Nastavení parametrů metody v programu UniCoulo pomocí výběru **Setup-Parameters**.

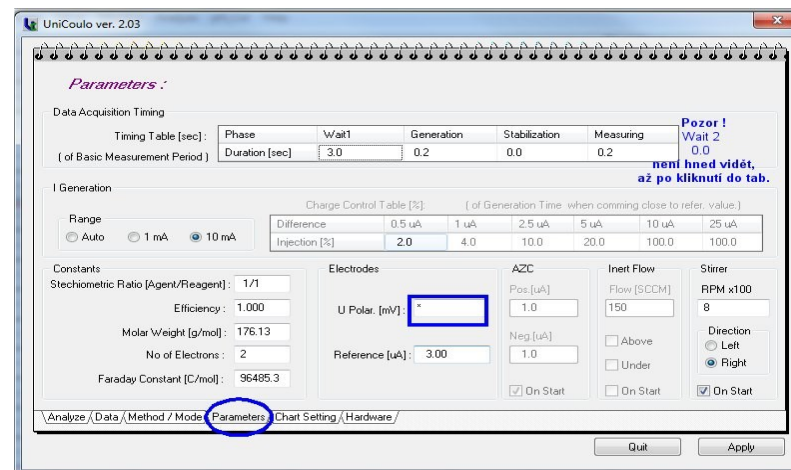


Je třeba nastavit tři okna parametrů:

1. metodu (Method/Mode),
2. parametry (Parameters) a
3. Záznam (Chart Setting).

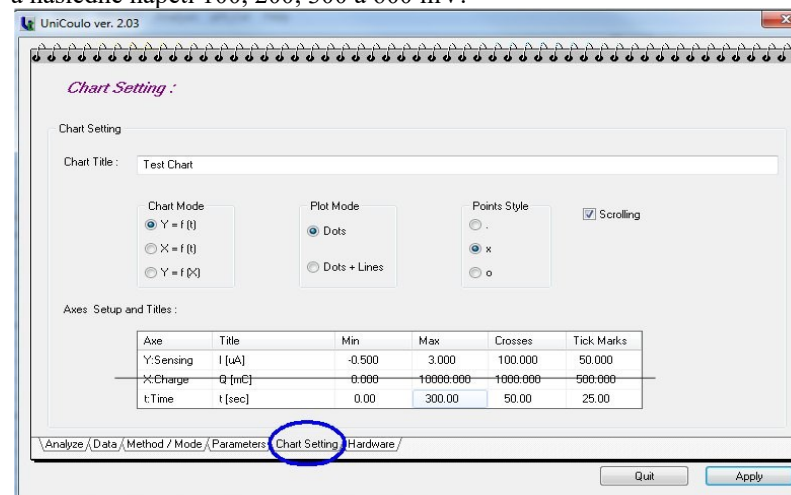


W.E. je polarita kladné generační elektrody (generace jódu), kladná polarita je vybrána při analýze a záporná při elektrochemickém čištění elektrod.



Wait2 je poslední parametr horní tab., která zahrnuje časování jednotlivých kroků měření. Tento parametr je třeba zkontrolovat po kliknutí do horní tab.

U Polar. [mV] (zvýrazněný modrým obdélníkem): je polarizační napětí, které optimalizujete během měření standardu kyseliny askorbové. Začínáte s hodnotou 50 mV a následně napětí 100, 200, 300 a 600 mV.



V tabulce hodnot pro nastavení záznamu-grafu analýzy ignorujte prostřední řádek X Charge (Prosím, *nic nemažte*).

