

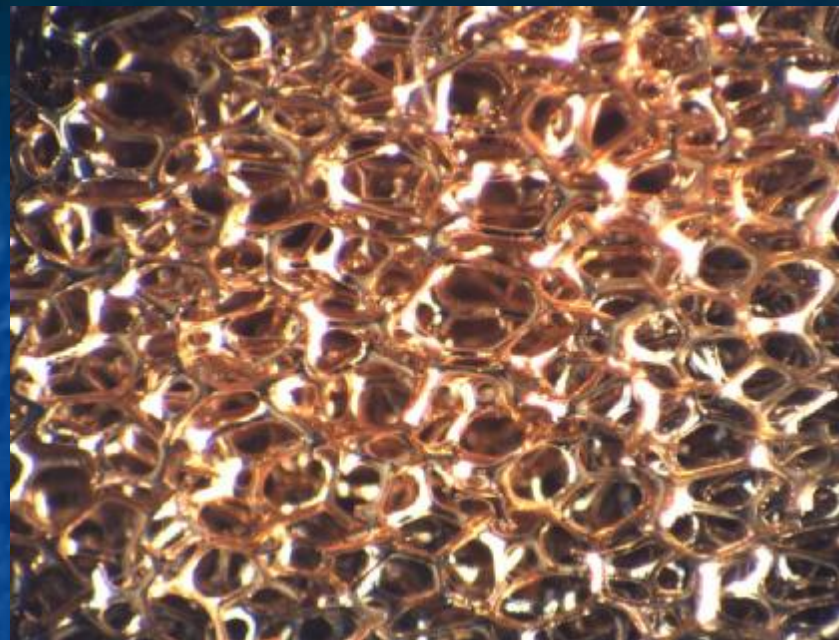
Automatizované elektroanalytické metódy

František Čacho, Ernest Beinrohr
Ústav analytickej chémie
FCHPT STU v Bratislave

Automatizácia:

Prietokové systémy

- Problémy
- vhodný elektródový materiál
 - kompaktná a robustná meracia cela so spoľahlivými kontaktami k elektródam
 - pružné programové vybavenie s jednoduchou obsluhou na riadenie merania a na spracovanie nameraných údajov

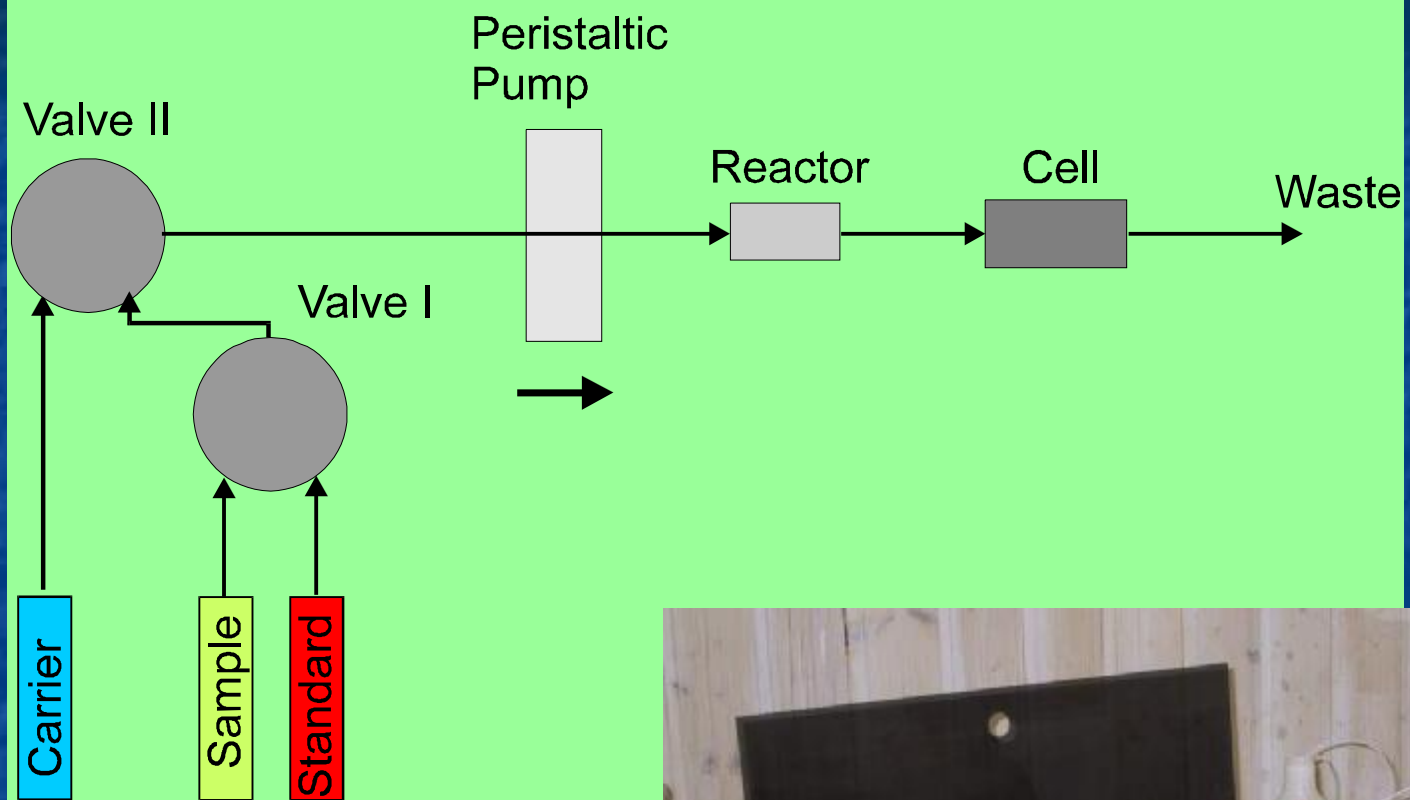


RVC

Cela a elektródy



EcaSystem "FIA"



Meracie módy:

Rozpúšťacia chronopotenciometria po nahromadení

Priama coulometria v tenkej vrstve

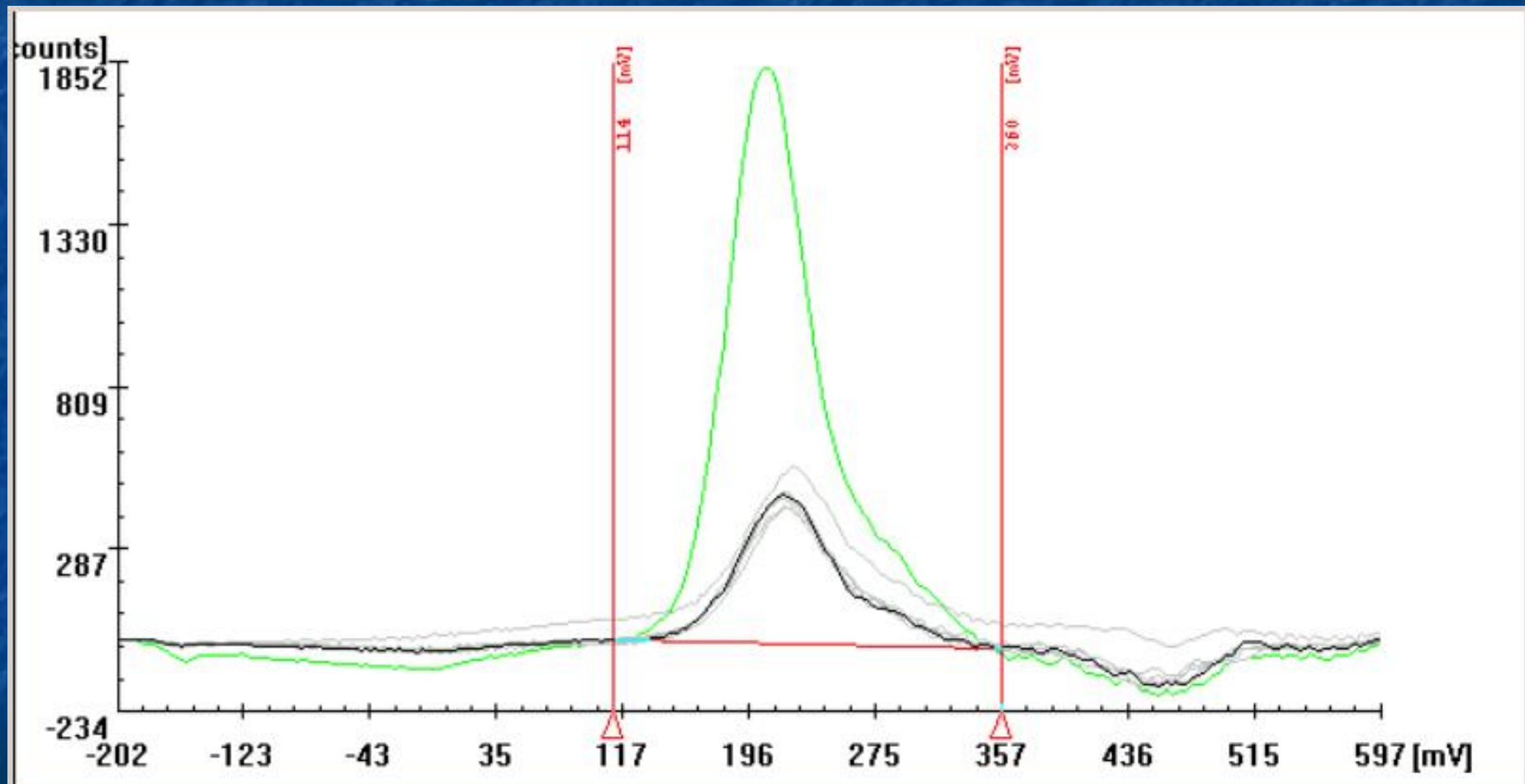
Rozpúšťacia chronopotenciometria po nahromadení

- Cez celu s nastaveným nahromaďovacím potenciálom sa nechá prúdiť elektrolyt, do ktorého sa nadávakuje definovaný objem vzorky. Po prechode zóny vzorky cez celu sa systém automaticky premyje roztokom elektrolytu, ktorým sa zároveň naplní aj meracia cela ("výmena matrice").
- Podľa potreby sa zastaví tok elektrolytu a v póroch elektródy sa elektrochemicky zredukuje rozpustený kyslík.
- Depozit sa konštantným prúdom rozpustí, pričom sa zaregistruje rozpúšťací chronopotenciogram.
- Rozpustený depozit sa roztokom elektrolytu vyplaví z cely a celý proces sa môže opakovať.

Stanovenie arzénu

- Na stanovenie sa používa prietoková rozpúšťacia chronopotenciometria: Arzén sa elektrochemicky vylúči na pracovnej elektróde ako prvok:
 - $AsO_4^{3-} + 8 H^+ = As^0 + 4 H_2O - 5 e^-$
- V ďalšom kroku sa vylúčený depozit konštantným prúdom rozpustí, pričom sa zaregistruje signál - chronopotenciogram, z ktorého sa vypočíta množstvo a koncentrácia arzénu vo vzorke.

Záznam



Metrologické parametre

- Detekčný limit: 0,02 $\mu\text{g/l}$
- Medza stanoviteľnosti: 0,1 $\mu\text{g/l}$
- Lineárny rozsah: do 100 $\mu\text{g/l}$

Trvanie analýzy

- 2 až 10 min, v závislosti od koncentrácie
As

Rušivé vplyvy

- Niektoré katióny (Cu^{2+} , Pb^{2+} )

Odstránenie:

Pomocou katexu v H^+ - cykle

Výsledky

Vzorka č.	As(III) <u>μg/l</u>	As celkový <u>μg/l</u>	Poznámka
1	< LOD	0,43 ± 0,3	
2	< LOD	2,43 ± 0,34	
3	< LOD	5 680 ± 240	Meranie <u>As(V)</u> po riedení
4	3,89 ± 0,23	14,6 ± 1,2	
5	< LOD	6,91 ± 0,79	
6	2,40 ± 0,18	4,00 ± 0,11	
9	447 ± 32	480 ± 15	Meranie po riedení
11	3 700 ± 300	3 440 ± 75	Meranie po riedení

Priama coulometria v tenkej vrstve

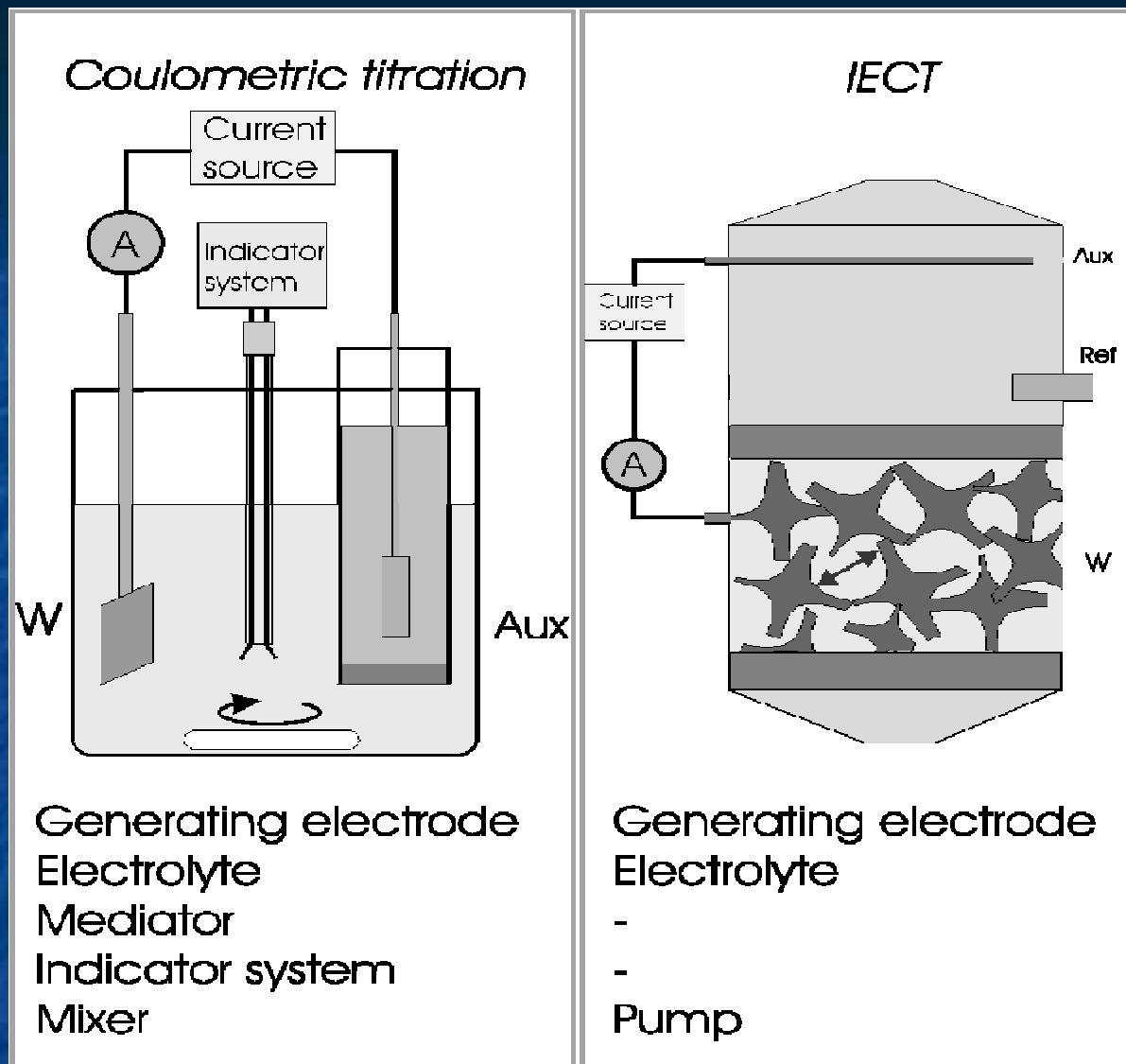
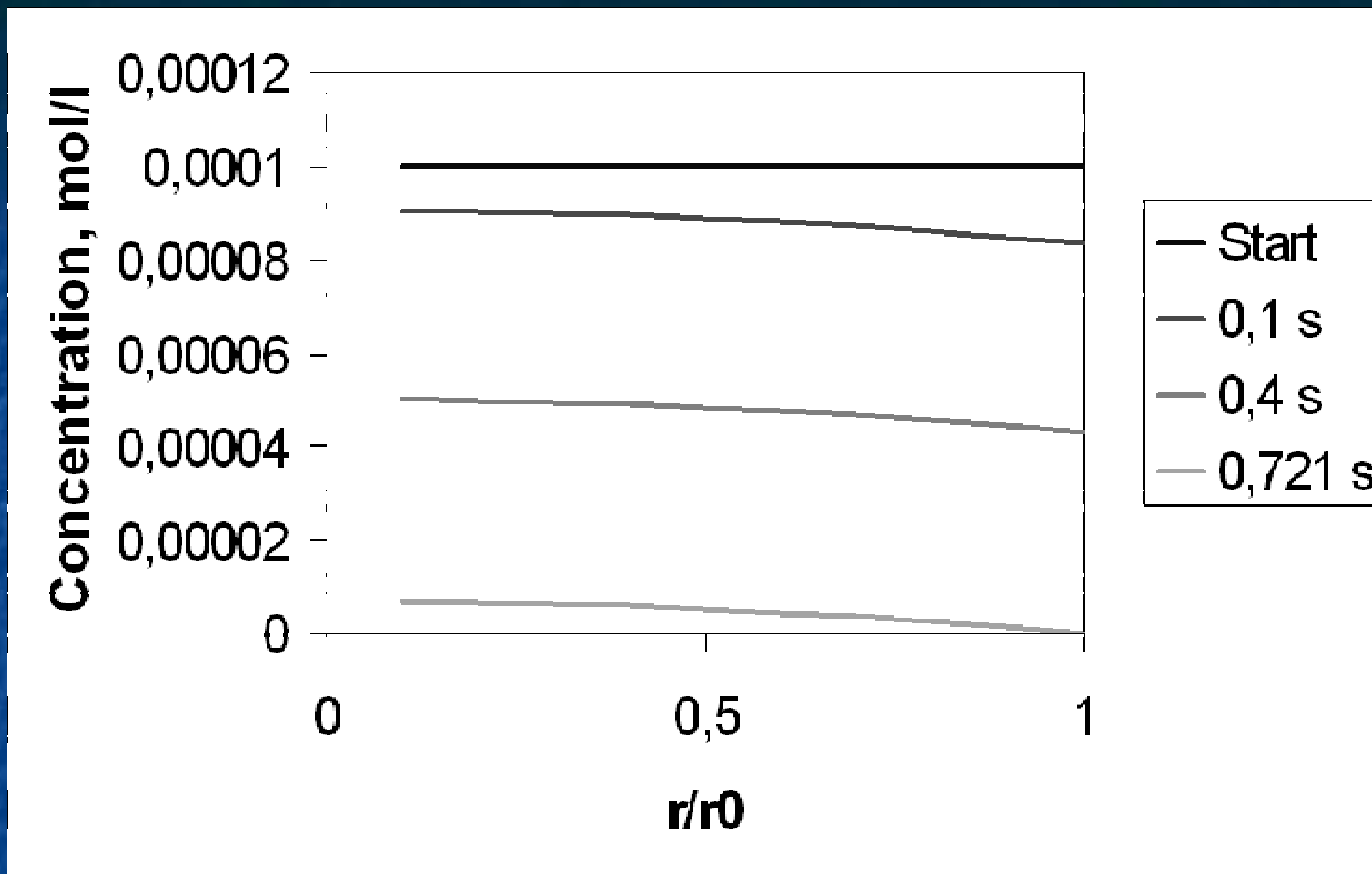


Schéma klasickej a vnútroelektrodovej coulometrickej titrácie

Pri vnútroelektródových coulometrických titráciách pórovitá elektróda slúži ako:

- titračná nádoba s efektívnym objemom blízky geometrickému objemu pórov (rádovo 20 až 40 μl)
- generačná elektróda, pričom sa analyt zväčša titruje priamo, t.j. elektrochemicky
- indikačná elektróda, pretože v priebehu titrácie je koncentrácia analytu v celom objeme prakticky rovnaká, čo vyplýva z tenkovrstvového charakteru elektródy



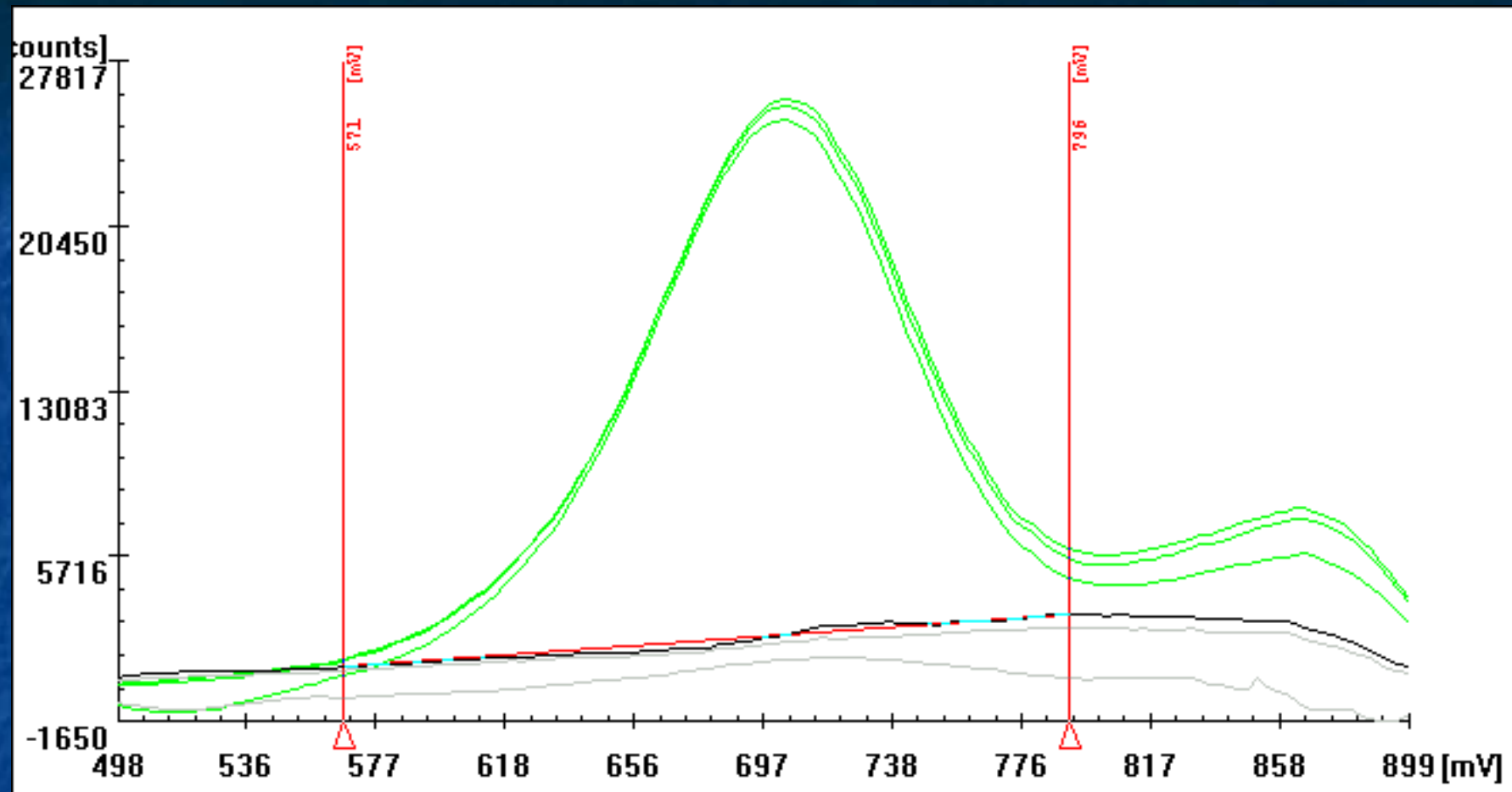
Vypočítané zmeny koncentrácie analytu v objeme mikropóru elektródy v priebehu elektrolýzy. Priemer pórov $15 \mu\text{m}$, veľkosť prúdu $200 \mu\text{A}$. Vzdialenosť 1 označuje povrch elektródy, stred póru je označený ako 0.

Chlorites ClO_2^-

Principle

Direct electrochemical oxidation to
chlorine dioxide:





- **Elektrochemické titrácie v tenkej vrstve**

možnosť stanovenia: chlorečnany, chloritany, bromičnany, hydrazín, dusitany, dusičňany, kyselina askorbová, fosforečnany, kyselina boritá, Cr(VI), Cr(III), EDTA, Cl(I-), Cl₂, ...

- **Rozpúšťacia analýza s nahromadením analytu**

možnosť stanovenia: As(III), As(V), Hg(II), Bi(III), Cd(II), Zn(II), Co(II), Cu(II), Mn, Pb(II), Sb(III), Au(III), Pd(II), Br(I-), I(I-)...