

CZĘŚĆ II-1

METODY ELEKTROANALITYCZNE

- Potencjometria, pH-metria
- miareczkowanie potencjometryczne

- Elektrogravimetria
- Polarografia, woltamperometria
- Kulometria
- Konduktometria
- Inne metody elektroanalityczne

Klasyfikacja metod elektroanalitycznych:

1. metody oparte na specyficznej reakcji elektrodowej;

- a) przebiegające przy zerowym prądzie faradajowskim,
 - **POTENCJOMETRIA**- pomiar SEM ogniwa złożonego z niespolaryzowanej elektrody
 - **MIARECZKOWANIE POTENCJOMETRYCZNE**
- b) przy niezerowym prądzie faradajowskim
 - **WOLTOAMPEROMETRIA**- pomiar krzywych zależności natężenia prądu od przyłożonego napięcia do elektrody
 - **POLAROGRAFIA**- elektrodą pracującą jest kroplowa elektroda rtęciowa
 - **AMPEROMETRIA** - pomiar zmian natężenia prądu przy stałym napięciu przyłożonym do elektrod,
 - **ELEKTROGRAWIMETRIA** - pomiar masy wydzielonej na elektrodach
 - **KULOMETRIA** – pomiar wielkości przepływającego ładunku

Klasyfikacja metod elektroanalitycznych (cd):

2. Metody, w których nie przebiega reakcja elektrodowa:

- a) **KONDUKTOMETRIA** – pomiar przewodnictwa przy stałym prądzie
- b) **OSCYLOMETRIA** – pomiar przewodnictwa przy zmiennym prądzie
- c) **DIAELEKTROMETRIA** – pomiar stałej dielektrycznej.

3. Metody oparte o badanie zmian elektronicznej warstwy podwójnej

Potencjometria polega na pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa :

Wzór Nernsta:

$$E = E_o + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{utl}}{c_{red}}$$

prostsze postacie

$$E = E^0 + \frac{0,059}{z} \log \frac{c_{utl.}}{c_{red.}}$$

$$E = E^0 \pm \frac{0,059}{z} \log c_i$$

+ – dla kationów
- – dla anionów

- najstarsza metoda instrumentalna
- polega na pomiarze SEM ogniwa z niespolaryzowanych elektrod zanurzonych w badanym roztworze.

$$E = E^0 + S \log c_i$$

wartość $\pm \frac{0,059}{z}$ oznacza się symbolem S (ang. slope – nachylenie)

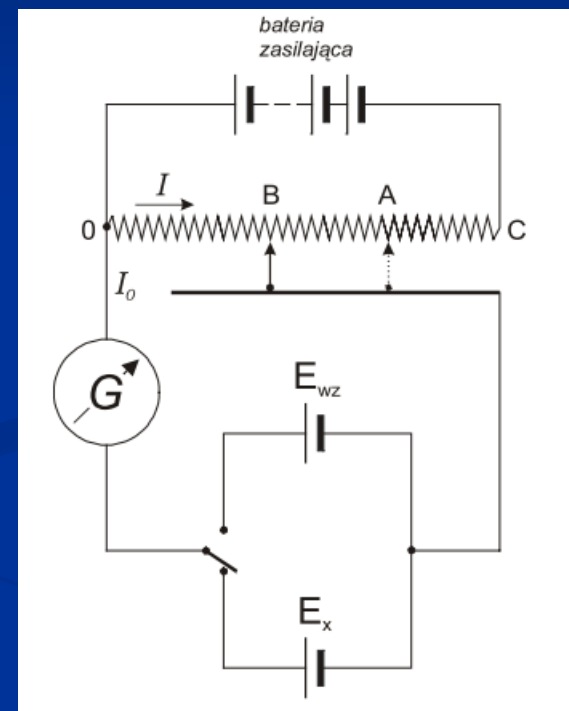
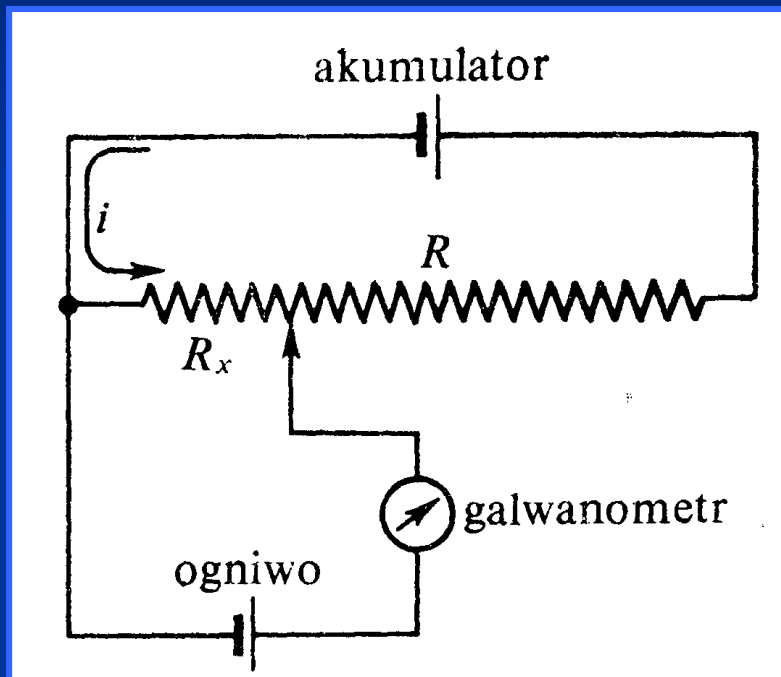
Teoretycznie, dla jonów jednowartościowych wartość S wynosić powinna $\pm 0,059V$, a dla dwuwartościowych $\pm 0,0295V$.

Czyli 10-krotna zmiana stężenia badanego jonu powinna powodować zmianę potencjału elektrody o $0,059V$ w przypadku jonu jednowartościowego, o $0,0295V$ w przypadku jonu dwuwartościowego.

W praktyce nachylenie charakterystyki elektrody (S) niemal zawsze różni się od wartości teoretycznej w związku z czym jej wartość wyznacza się eksperymentalnie.

POMIAR SIŁY ELEKTROMOTORYCZNEJ

Pomiar SEM ogniwa metodą kompensacji



Układ kompensacyjny
Poggendorfa

$$E_x = E_w \frac{R_x}{R_w}$$

RODZAJE ELEKTROD

Elektrody pierwszego rodzaju

Odwracalne względem kationu

a) Półogniwa z aktywną elektrodą metalową.



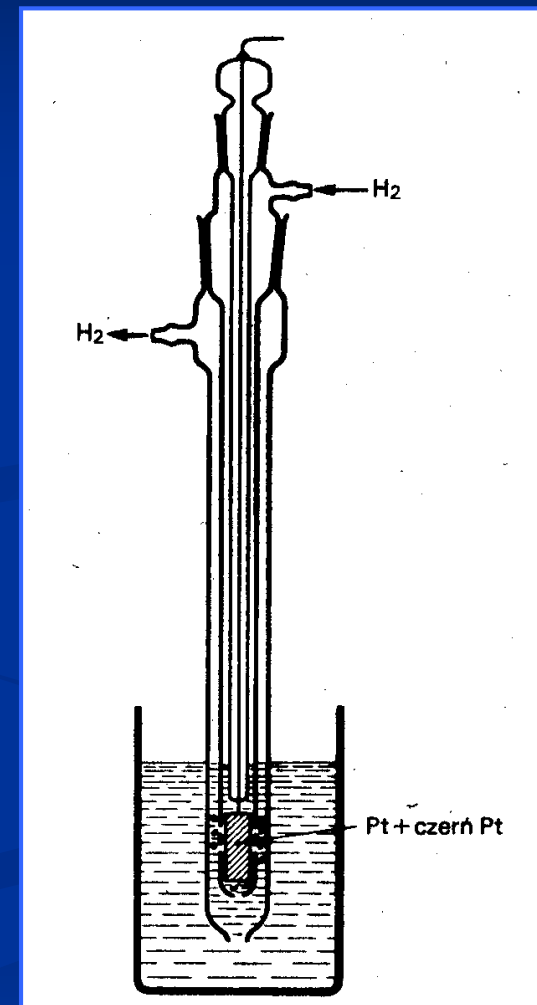
$$\pi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} = \pi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\oplus} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}}$$

b) Półogniwa gazowe.



$$\pi_{\text{H}_3\text{O}^+|\text{H}_2, \text{Pt}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+}}{\sqrt{f_{\text{H}_2}}}$$

Elektroda wodorowa:



Elektrody drugiego rodzaju

Odwracalne względem
wspólnego anionu

Typ 1

elektroda metalowa pokryta jest szczelnie warstwą trudno rozpuszczalnej soli tego metalu i zanurzona w roztworze zawierającym aniony tej soli, np. półogniwo chlorosrebrowe



$$\pi_{Cl^-|AgCl,Ag} = \pi_{Cl^-|AgCl,Ag}^{\oplus} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

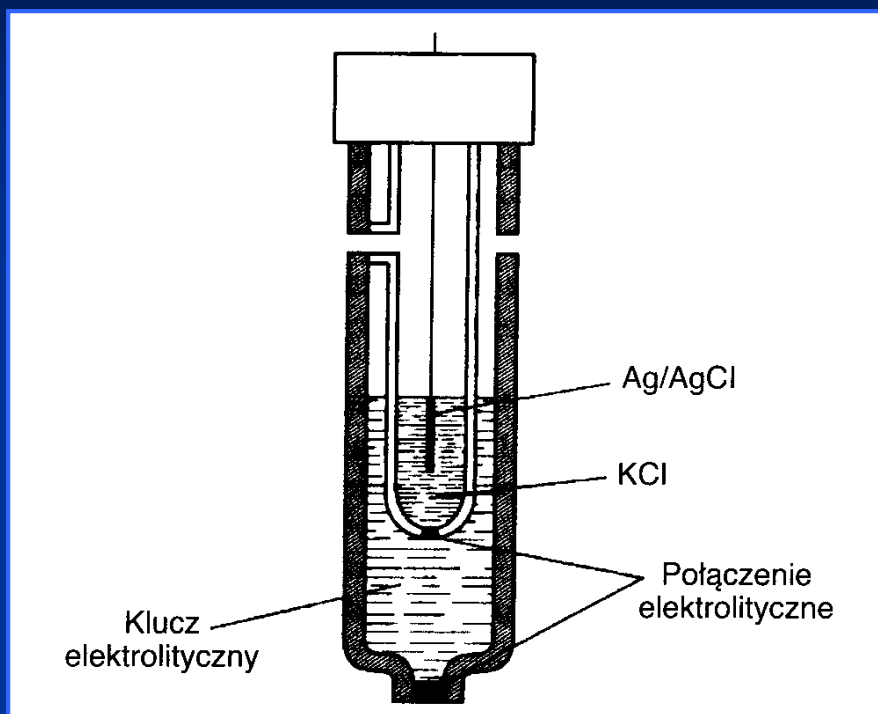
Typ2:

półogniwa gazowe (np. półogniwo chlorowe)



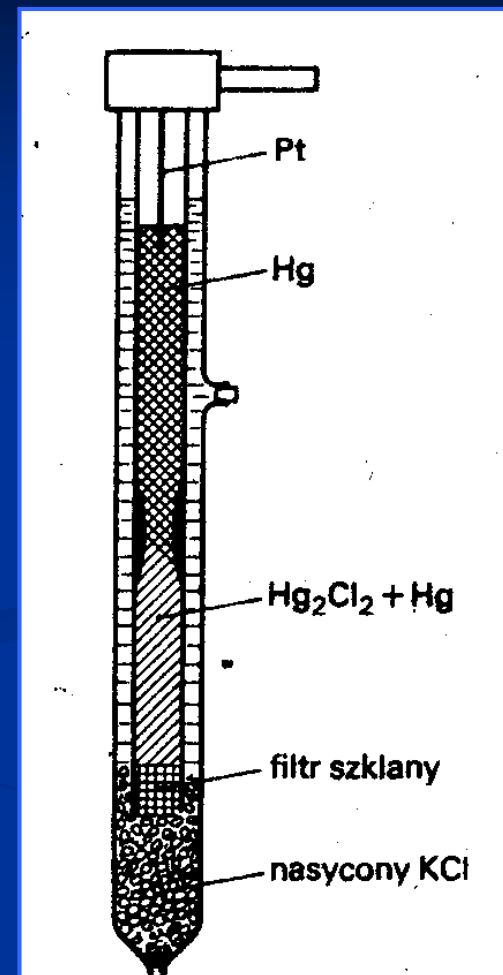
$$\pi_{Cl^-|Cl_2,Pt} = \pi_{Cl^-|Cl_2,Pt}^{\oplus} - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Cl^-}}{\sqrt{f_{Cl_2}}}$$

Elektroda chlorosrebrowa



$$E_{Ag, AgCl} = E_{Ag, AgCl}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Elektroda kalomelowa



$$E_{kal} = E_{kal}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-}$$

Elektrody trzeciego rodzaju

odwracalne względem wspólnego kationu



$$E = E_{PbCO_3, Ca^{2+} | Pb, CaCO_3}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln [Ca^{2+}]$$

$$E_{PbCO_3, Ca^{2+} | Pb, CaCO_3}^{\circ} = E_{Pb^{2+} | Pb}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{S, PbCO_3}}{K_{S, CaCO_3}}$$

Elektrody redoks

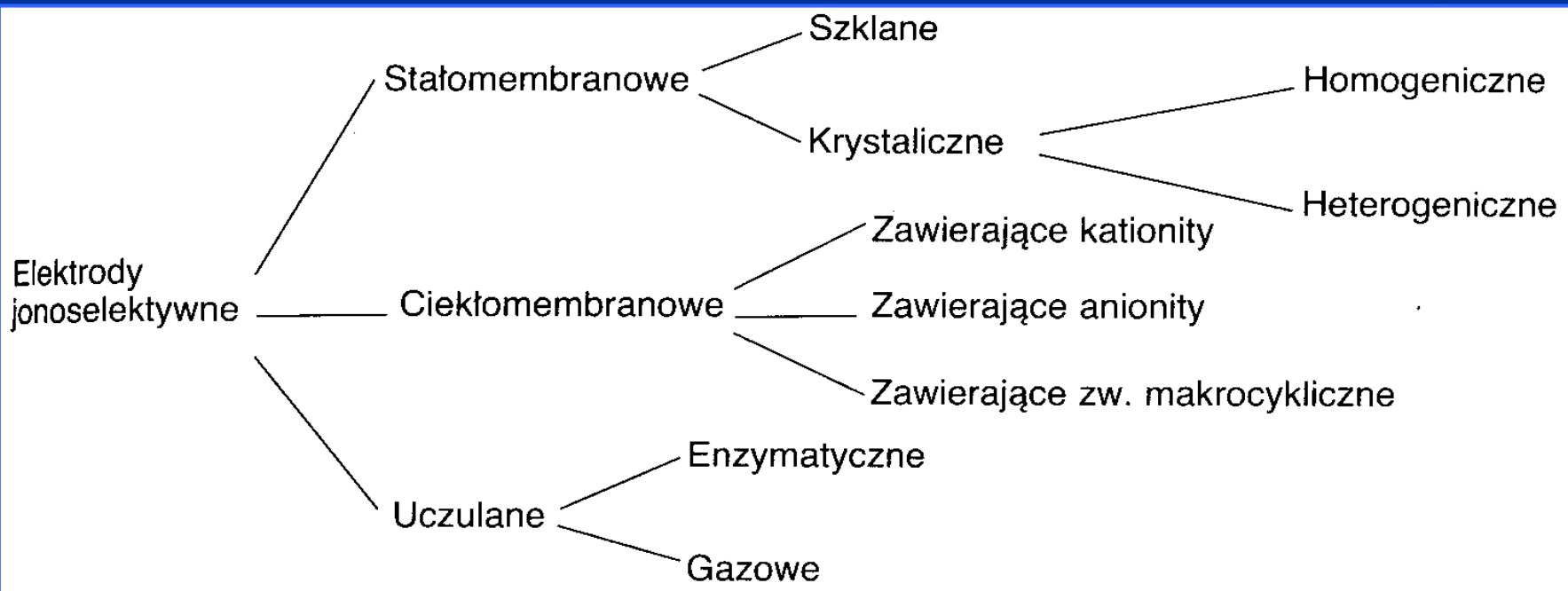
$$\pi_{red,ox|Pt} = \pi_{red,ox|Pt}^{\oplus} + \frac{RT}{\nu_e F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$



$$E = E_{MnO_4^- | Mn^{2+}}^{\circ} + \frac{0,059}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} - \frac{8}{5} 0,059 \text{ pH}$$

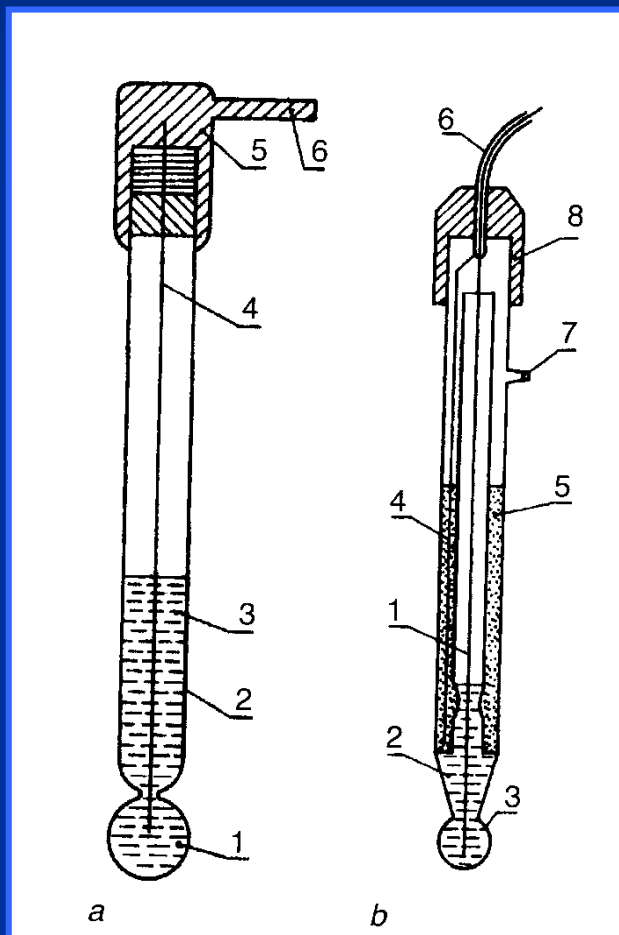
Elektrody jonoselektywne

- elektrody, których potencjał w określonym przedziale zależy liniowo od logarytmu aktywności danego jonu w roztworze
- mają membranę wykonaną z różnych materiałów, która selektywnie przepuszcza określone jony
- elektrody membranowe są czułe nie tylko na jon oznaczany, lecz również na inne jony występujące w analizowanym roztworze.



Elektrody szklane

Elektroda szklana do oznaczania jonów wodorowych
 $\text{Ag, AgCl} \mid 0,1 \text{ mol}^{-1} \mid \mid \text{roztwór badany} \mid$ elektroda odniesienia (NEK)
membrana szklana



a - elektroda szklana:

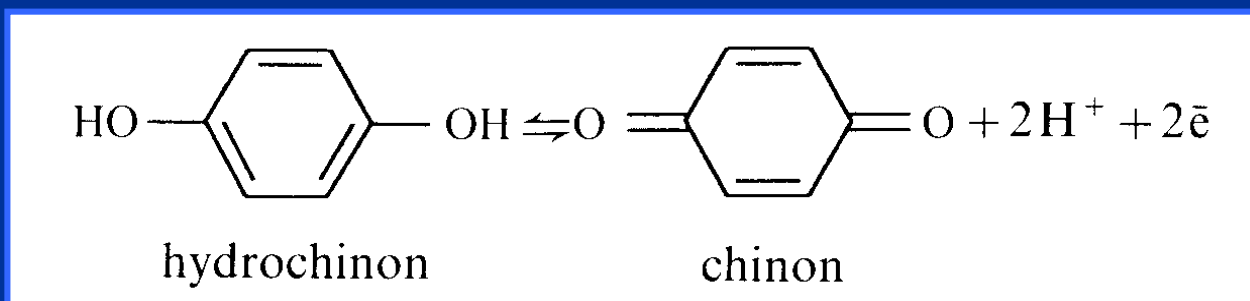
- 1 - banieczka ze szkła elektrodowego
- 2 - rurka szklana ze szkła wysokooporowego
- 3 - roztwór wewnętrzny ($0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$)
- 4 - elektroda chlorosrebrowa
- 5 - oprawka
- 6 - zewnętrzny kontakt elektrody

b - elektroda kombinowana:

- 1 - elektroda chlorosrebrowa
- 2 - roztwór wewnętrzny ($0,1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$)
- 3 - membrana szklana
- 4 - elektroda porównawcza chlorosrebrowa
- 5 - roztwór wewnętrzny elektrody porównawczej (nasycony KCl)
- 6 - kabel koncentryczny
- 7 - wlew roztworu wewnętrznego
- 8 - korek

Elektroda chinhydronowa

Elektroda chinhydronowa jest przykładem elektrody redoks.



$$E_{\text{chinhydr.}} = E_{\text{chinhydr.}}^{\circ} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{chinon}] \cdot [H^+]^2}{[\text{hydrochinon}]}$$

POTENCJOMETRIA BEZPOŚREDNIA

PEHAMETRIA

Pehametria bezpośrednia – nie stosuje się wzorcowych roztworów buforowych

Pomiar względem elektrody wodorowej

$$E_{H_2|H^+} = -0,059 \text{ pH}$$

Pomiar względem elektrody kalomelowej

$$SEM = E_{kal} - E_{H_2|H^+}$$

$$SEM = E_{kal} + 0,059 \text{ pH}$$

$$\text{pH} = \frac{SEM - E_{kal}}{0,059}$$

Pomiar względem elektrody chinhydronowej

$$pH = \frac{SEM - E_{kal} - E_{chinhydr.}^{\circ}}{0,059}$$

Jest to równanie pozwalające na obliczenie pH posługując się elektrodą chinhydronową. Optymalny zakres stosowania elektrody chinhydronowej mieści się w zakresie 1,1 - 8,5.

Pehametria pośrednia

Stosuje się wzorcowe roztwory buforowych oraz elektrodę szklaną

$$E = E_{(sz)}^0 - 0,059 \text{ pH}$$

Dla roztworu buforowego (I pomiar):

$$E_{wz.} = E_{(sz)}^0 - 0,059 \text{ pH}_{wz.}$$

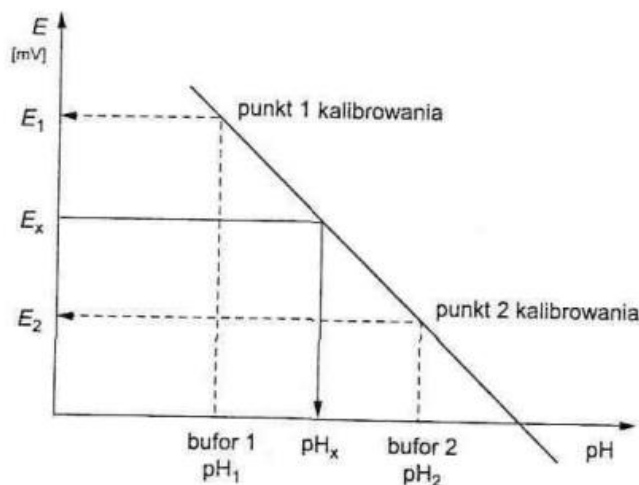
dla roztworu badanego (II pomiar):

$$E_x = E_{(sz)}^0 - 0,059 \text{ pH}_x$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H(r-r)^+}$$

$$E_x - E_{wz.} = -k(\text{pH}_x - \text{pH}_{wz.})$$

$$\text{pH}_x = \text{pH}_{wz.} - \frac{E_x - E_{wz.}}{k}$$



Podstawowe równanie pehametrii. Na podstawie pomiaru SEM ogniwa złożonego z elektrody szklanej i NEK dla dwóch roztworów: wzorcowego i badanego, można obliczyć pH roztworu analizowanego.

OZNACZENIA ILOŚCIOWE Z ZASTOSOWANIEM POTENCJOMETRII

Typy pomiarów potencjometrycznych:

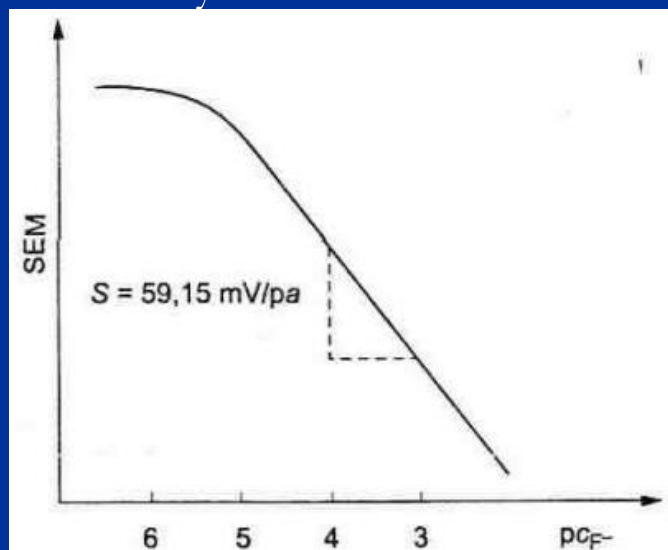
1. Metoda krzywej kalibracji
2. Metoda dodatku wzorca
3. Metoda dodatku próbki do wzorca
4. Miareczkowanie potencjometryczne

Metody 1-3 należą do tzw. metod potencjometrii bezpośredniej, natomiast miareczkowanie potencjometryczne jest metodą pośrednią.

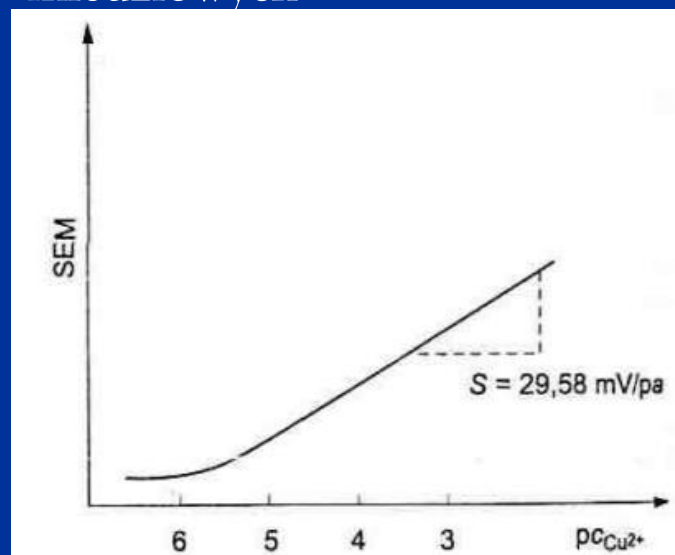
METODY ELEKTROANALITYCZNE - POTENCJOMETRIA

1. **Metoda krzywej kalibracji** – polega na sporządzeniu serii wzorców o określonym stężeniu i pomiarze siły elektromotorycznej ogniwa pomiarowego. Na podstawie otrzymanych wyników sporządza się wykres zależności E (SEM) jako funkcji $\log[\text{stężenie}]$, bądź E jako funkcji $\log a$. Następnie wyznaczamy wartość E w próbce badanej i odczytujemy wartość stężenia z krzywej kalibracyjnej.

Krzywa wzorcowa jonów fluorkowych



Krzywa wzorcowa jonów miedziowych



W roztworach o stałej sile jonowej współczynniki aktywności mają stałe wartości, a zatem aktywność jest proporcjonalna do stężenia. Metoda ta jest prosta i bezpośrednia w wykonaniu umożliwiając oznaczanie jonów jednowartościowych z błędem poniżej $\pm 2\%$ a dwuwartościowych $\pm 4\%$.

2. Metoda dodatku wzorca – polega na pomiarze SEM ogniwa złożonego z elektrody czulej na oznaczany typ jonu oraz elektrody odniesienia. Najpierw dokonujemy pomiaru w ściśle określonej objętości roztworu, którego stężenia nie znamy, (c_x). Następnie dodajemy ściśle określoną objętość oznaczanego jonu o znanym stężeniu czyli wzorca ($c_x + \Delta c$). Metodę tę stosujemy gdy stężenie próbki jest znacznie mniejsze niż stężenie wzorca. Stężenie oznaczanego jonu obliczymy ze wzoru:

$$E_1 = E^* \pm S \log c_x$$

$$E_2 = E^* \pm S \log(c_x + \Delta c)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = S \log \frac{c_x + \Delta c}{c_x}$$

$$c_x = \Delta c (10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1)^{-1}$$

$$c_x = \frac{c_w \cdot V_w}{10^{\frac{\Delta E}{S}} \cdot (V_x + V_w) - V_x}$$

alternatywnie

$$c_x = c_{wz} \frac{V_{wz}}{V_p + V_{wz}} [10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1]^{-1}$$

Metoda dodawania wzorca jest dogodnym sposobem pomiaru stężeń roztworów za pomocą elektrod jonoselektywnych. Jest metodą dokładną i precyzyjną i znalazła praktyczne zastosowanie w wielu oznaczeniach w ochronie środowiska, w analizie biochemicznej i klinicznej. Znanie są różne warianty metody dodawania wzorca. Wariant opisany wyżej jest jednym z najprostszych, a wymienić można jeszcze:

- metodę dodawania próbki do roztworu wzorca,
- metodę dwukrotnego dodawania wzorca — przydatną szczególnie przy nieznanym nachyleniu charakterystyki elektrody (S),
- metodę dodawania wzorca i następnie rozcieńczania,
- metodę wielokrotnego dodawania wzorca i wykreślenia krzywej wzorcowej.

gdzie: V_w – objętość wzorca
 V_x – objętość roztworu
 E – SEM ogniwa
 S – nachylenie charakterystyki elektrody
 c_w – stężenie wzorca

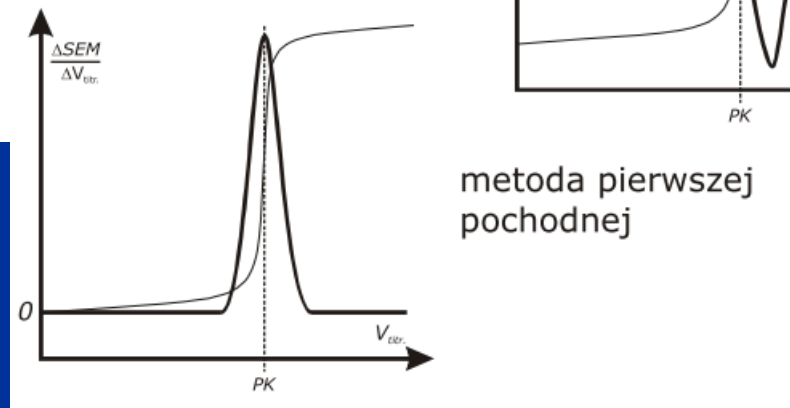
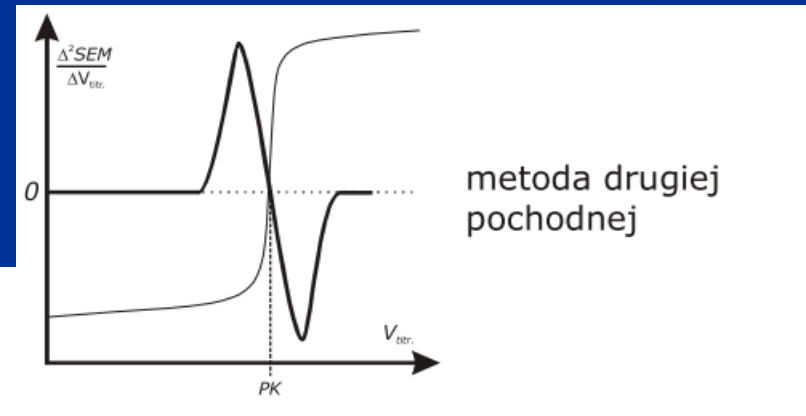
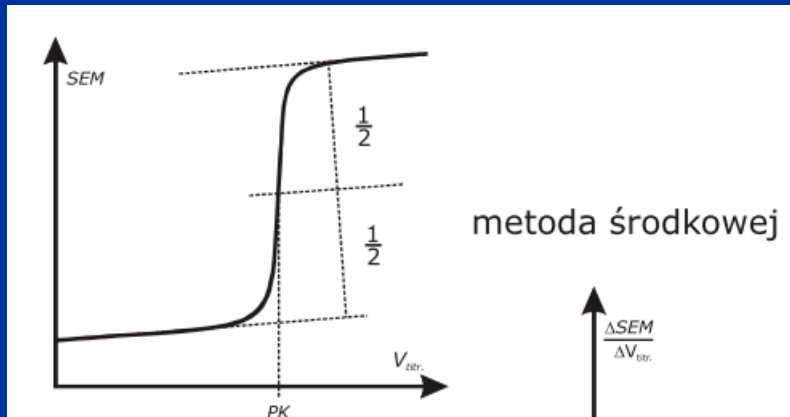
3. Metoda dodatku próbki do wzorca – jest metodą analogiczną do metody (2) z tą jednak różnicą, że stężenie próbki jest znacznie większe niż stężenie wzorca. Najpierw dokonuje się pomiaru E ściśle określonej objętości roztworu wzorca a następnie dodaje ściśle określoną objętość roztworu próbki. Stężenie próbki obliczamy ze wzoru:

$$c_X = c_w \left[\frac{V_w + V_x}{V_x} \cdot 10^{\frac{\Delta E}{S}} - \frac{V_w}{V_x} \right]$$

gdzie: V_w – objętość wzorca
 V_x – objętość roztworu
 E – SEM ogniwa
 S – nachylenie charakterystyki elektrody
 c_w – stężenie wzorca

MIARECZKOWANIA POTENCJOMETRYCZNE

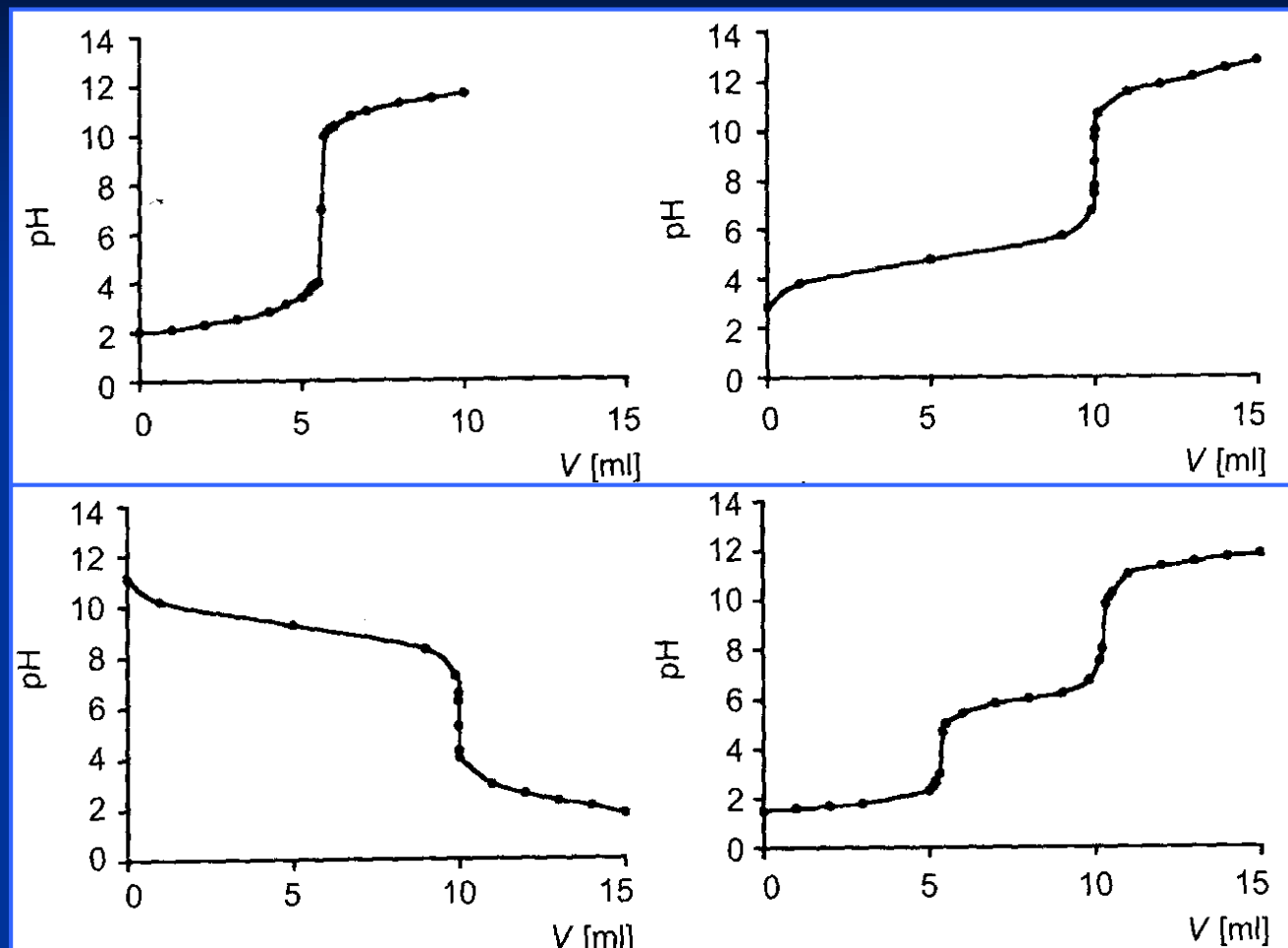
polega na pomiarze E ogniwa zbudowanego z elektrody wskaźnikowej oraz elektrody odniesienia o stałym potencjale. E tak zbudowanego ogniwa zmienia się wraz ze zmianą stężenia jonu biorącego udział w reakcji z odczynnikiem miareczkującym. Siłę elektromotoryczną mierzy się po dodaniu każdej porcji odczynnika miareczkującego a następnie wykreśla krzywą $E = f(V_{\text{odczynnika miareczkującego}})$. Z tak otrzymanej krzywej wyznacza się graficznie punkt przegięcia na krzywej miareczkowania (np. metodą pierwszej pochodnej).



MIARECZKOWANIA POTENCJOMETRYCZNE

- miareczkowanie **alkacymetryczne** (pehametryczne) -
 - acydymetryczne i alkalimetryczne,
- miareczkowanie **redoksometryczne** - reduktometryczne i oksydymetryczne,
- miareczkowanie **precypitometryczne** (wytrąceniowe)
- miareczkowanie **kompleksometryczne**.

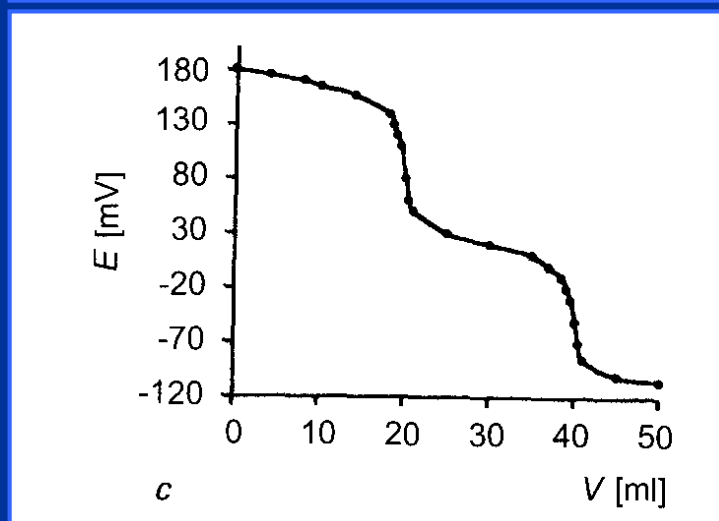
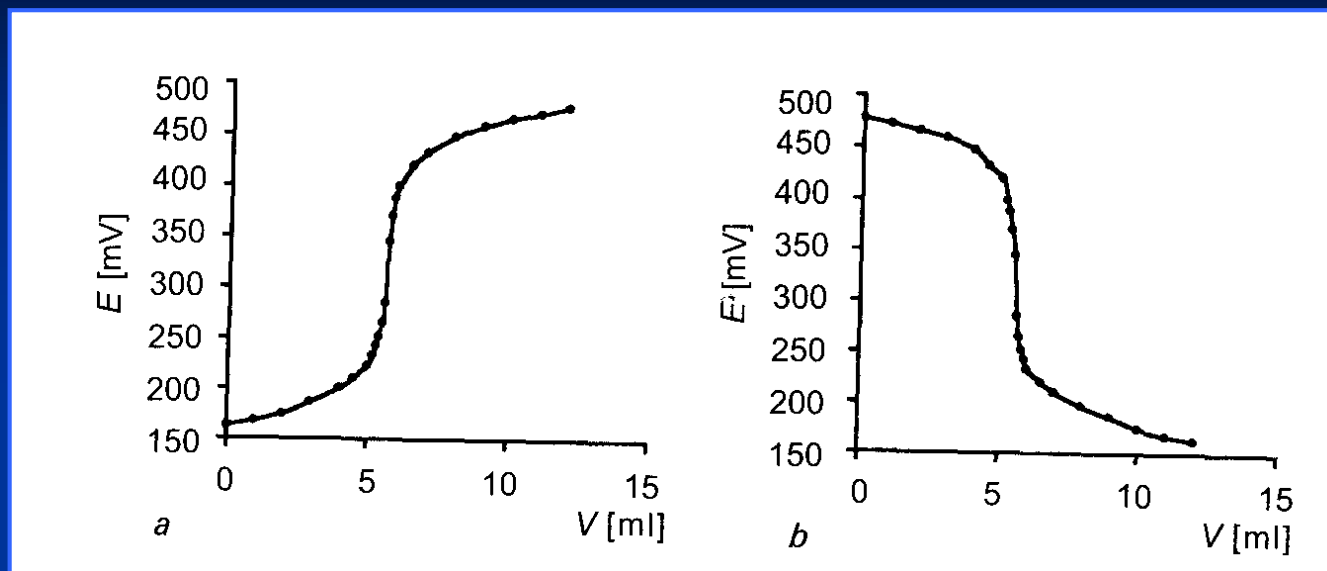
Miareczkowanie alkacymetryczne



Krzywe miareczkowania pehametrycznego:

- a - mocny kwas-mocna zasada,
- b - słaby kwas-mocna zasada,
- c - słaba zasada-mocny kwas,
- d - kwas wieloprotonowy

Miareczkowanie redoksymetryczne

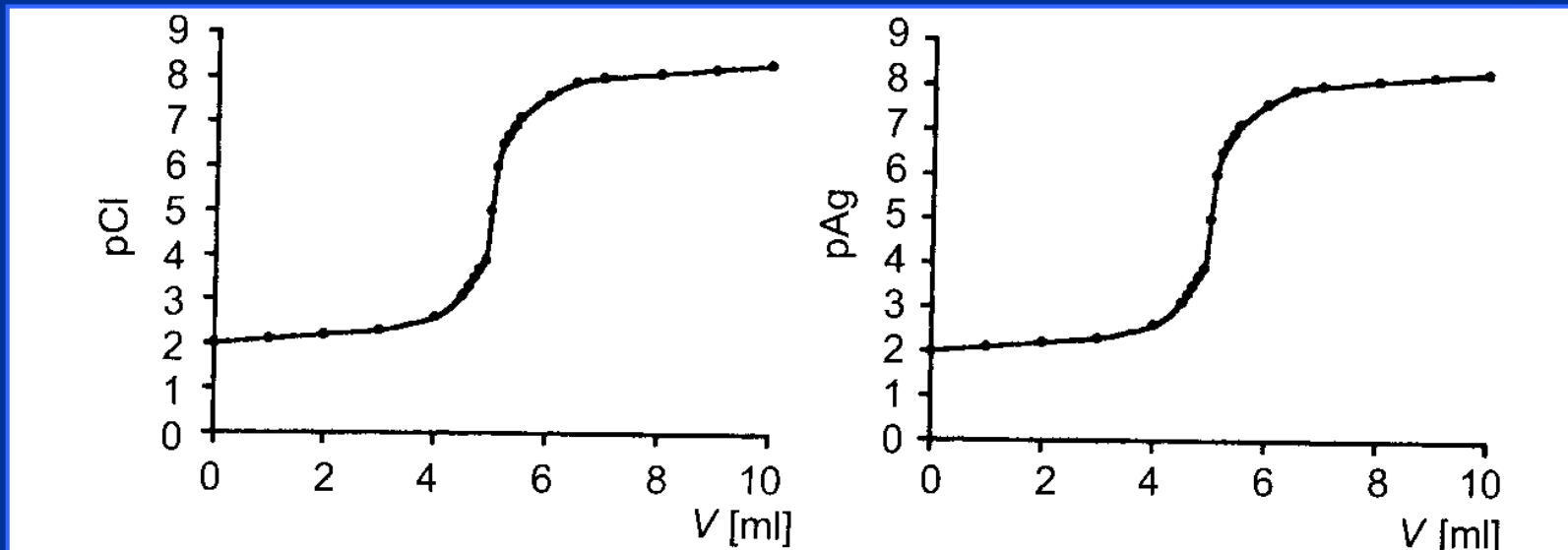


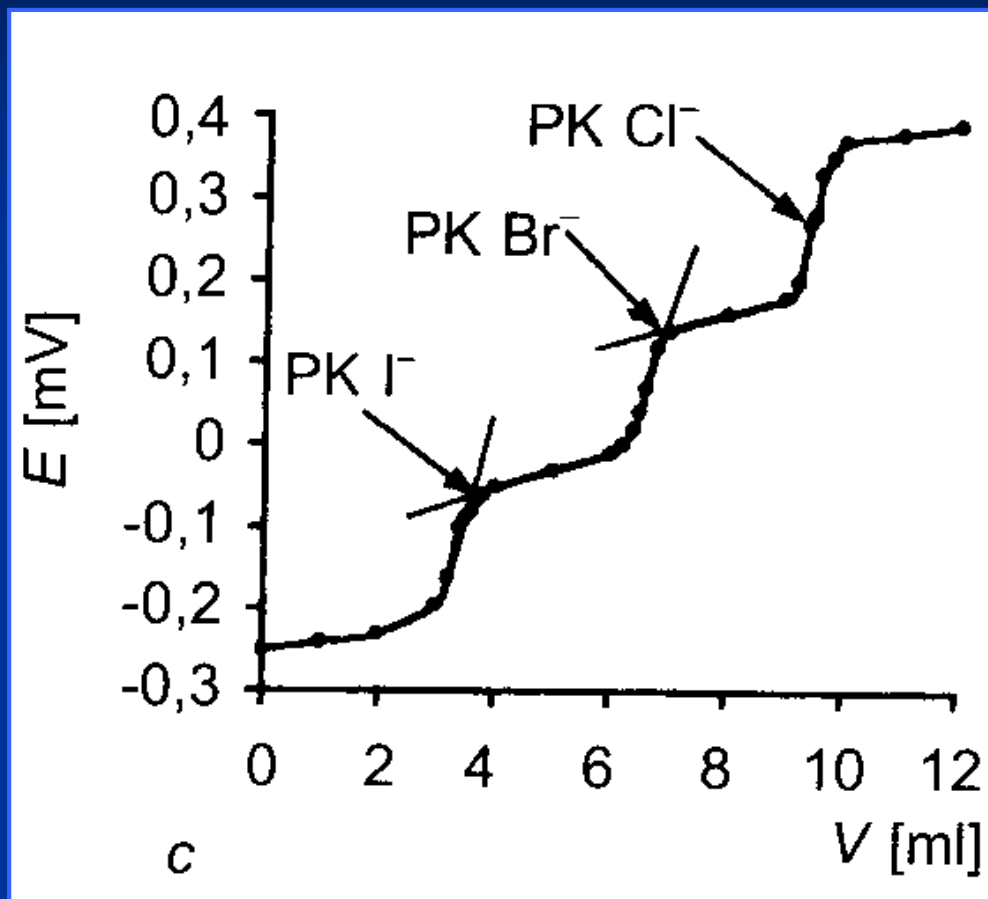
Krzywe miareczkowania redoksymetrycznego:

a - oksydometrycznego,
b - reduktometrycznego,
c - miareczkowanie dwóch reduktorów utleniaczem.

Miareczkowanie precypitometryczne

polega na wytrącaniu osadów trudno rozpuszczalnych soli srebra i rtęci, rzadziej stosuje się reakcje jonu ołowiu, miedzi, cynku, baru i kilku innych metali. Jako elektrodę wskaźnikową stosuje się elektrodę z metalu, którego jon bierze udział w wytrącaniu lub elektrodę, której potencjał jest niższy.

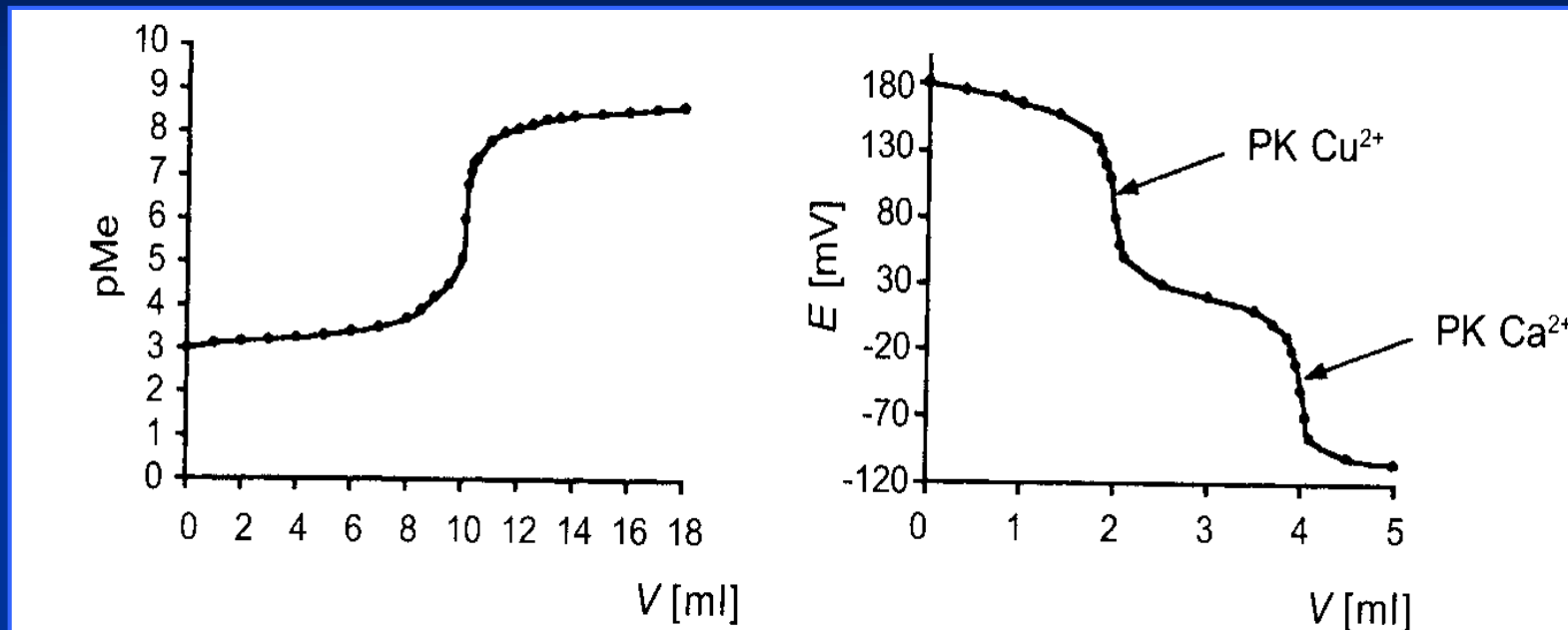




Krzywe miareczkowania wytrąceniowego:

a-chlorki-azotan srebra,
b-srebro-chlorek sodu,
c - mieszanina chlorków, bromków i jodków - azotanem srebra.

Miareczkowanie kompleksometryczne



Krzywe miareczkowania kompleksometrycznego:

- a - krzywa miareczkowania metalu roztworem EDTA,
- b - krzywa miareczkowania mieszaniny równoważnych ilości jonów Cu^{2+} i Ca^{2+} z zastosowaniem elektrody miedziowej jako wskaźnikowej

ZASTOSOWANIA POTENCJOMETRII

Wyznaczanie stałej i stopnia dysocjacji słabych elektrolitów

Słaby kwas

$$pH = pK_a + \log \frac{C_s}{C_k}$$

$$pK_a = pH - \log \frac{C_s}{C_k} = pH + \log \frac{C_k}{C_s}$$

Słaba zasada

$$pH = pK_b + \log \frac{C_z}{C_s}$$

$$pK_b = pH - \log \frac{C_z}{C_s} = pH + \log \frac{C_s}{C_z}$$

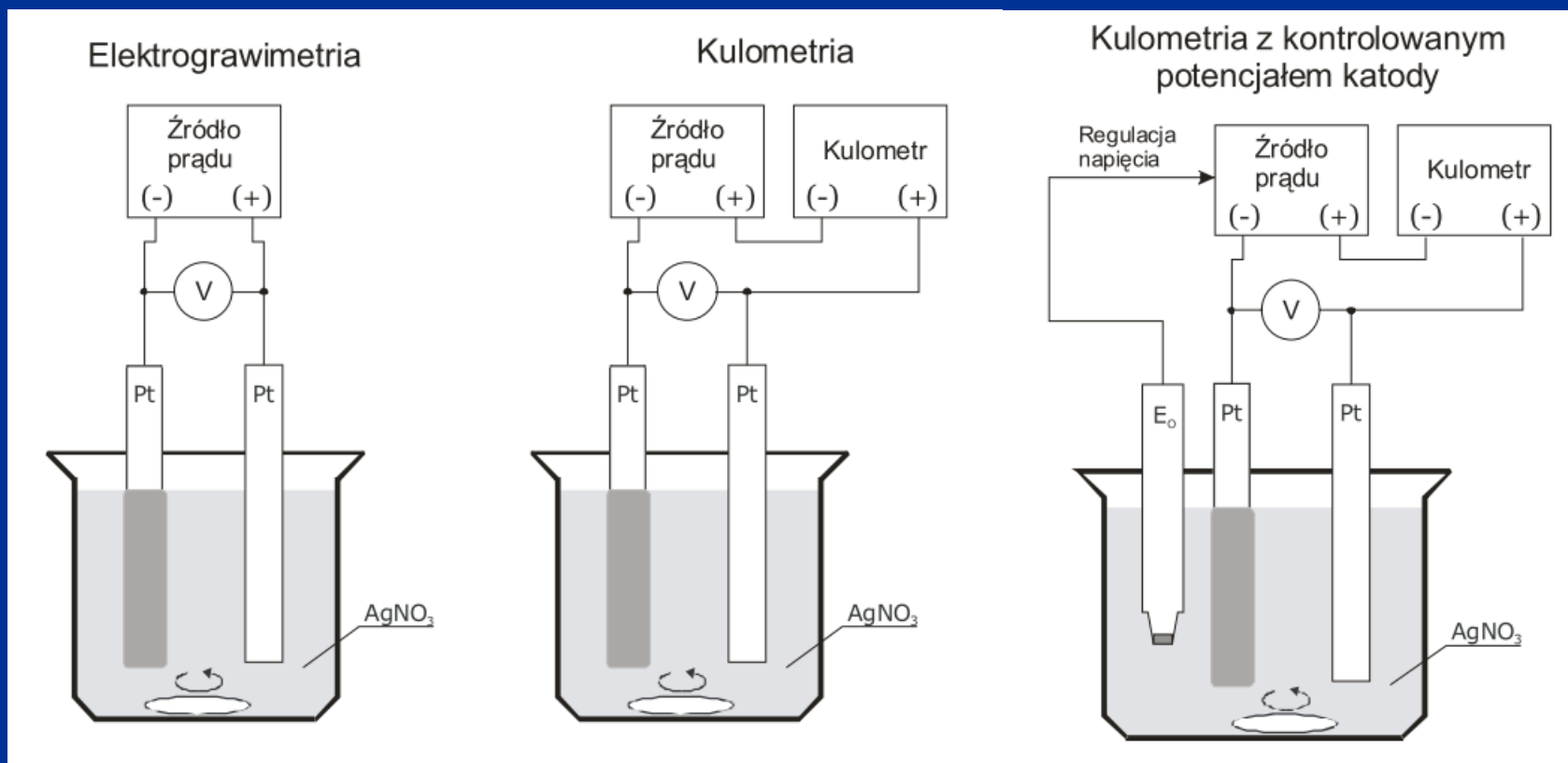
ZASTOSOWANIA POTENCJOMETRII

Za pomocą potencjometrii można wyznaczać:

- stężenia składników roztworu,
- stałe dysocjacji
- iloczyny rozpuszczalności,
- pH roztworu,
- współczynniki aktywności,
- standardowe powinowactwa reakcji chemicznych,
- punkty izoelektryczne amfolitów,
- stałe nietrwałości jonów kompleksowych,
- liczby przenoszenia.

ELEKTROLIZA

- elektrogravimetria
- kulometria



Potencjał na granicy metal/roztwór określa wzór Nernsta:

$$E = E_o + \frac{RT}{uF} \ln[Me^{+2}]$$

Całkowite napięcie E_c przyłożone do elektrod w czasie elektrolizy można przedstawić następująco:

$$E_c = (E_a + P_a) - (E_k + P_k) + i \cdot R$$

E_a - potencjał anody, E_k - potencjał katody,
 i - natężenie prądu, R - opór elektrolitu.

POLARYZACJA ELEKTROD

Polaryzacją elektrody to zmiana jej potencjału spowodowana połączeniem do zewnętrznego źródła napięcia prądu elektrycznego

Polaryzacja elektrochemiczna

- Związana z przepływem procesów elektrochemicznych jest zależna od budowy elektrody oraz od gęstości prądu przepływającego przez jej powierzchnię.
- Miarą polaryzacji elektrody stosuje się wielkość zwaną **nadnapięciem**: różnica potencjałów elektrody polaryzowanej określoną gęstością prądu a statycznym, tzn. równowagowym potencjałem tej elektrody:

$$\eta = E_i - E_r$$

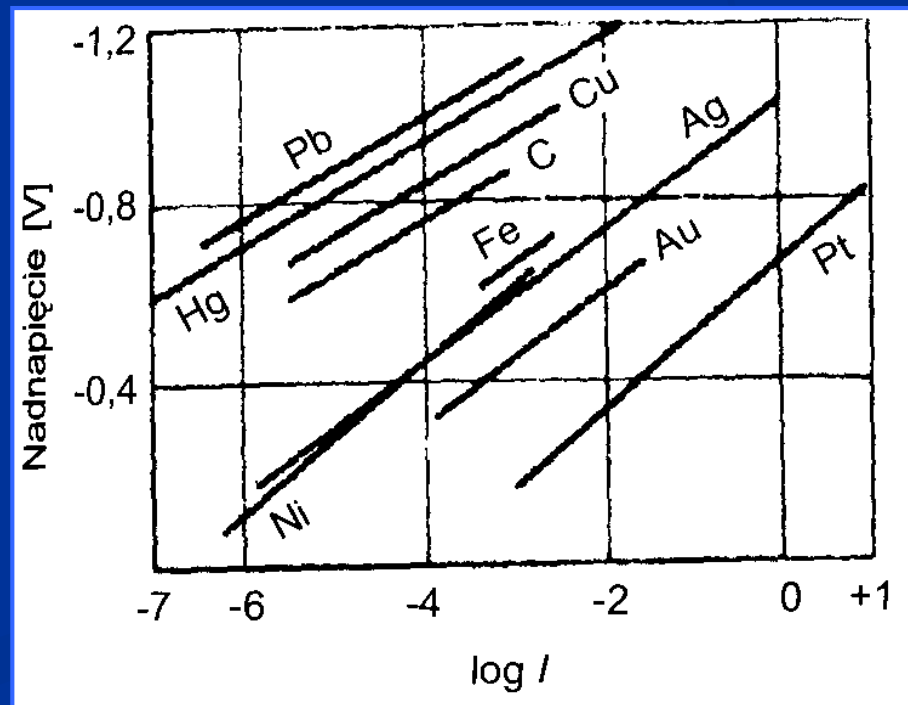
Polaryzacja stężeniowa

- powstaje wtedy, gdy w pobliżu elektrody stwarzają się gradienty stężenia substancji analizowanej
- gdy najwolniejszym etapem procesu elektrodowego jest wędrówka (transport) tej substancji do powierzchni elektrody lub w kierunku przeciwnym.

Polaryzacja aktywacyjna

gdy najwolniejszy etap procesu elektrodowego wymaga znacznej energii aktywacji

Zależność nadnapięcia wydzielania wodoru od gęstości prądu dla różnych metali, z których wykonana jest katoda.



Prawa elektrolizy

I prawo: masa substancji wydzielonej na danej elektrodzie jest proporcjonalna do ładunku elektrycznego, który przepłynął przez elektrolit:

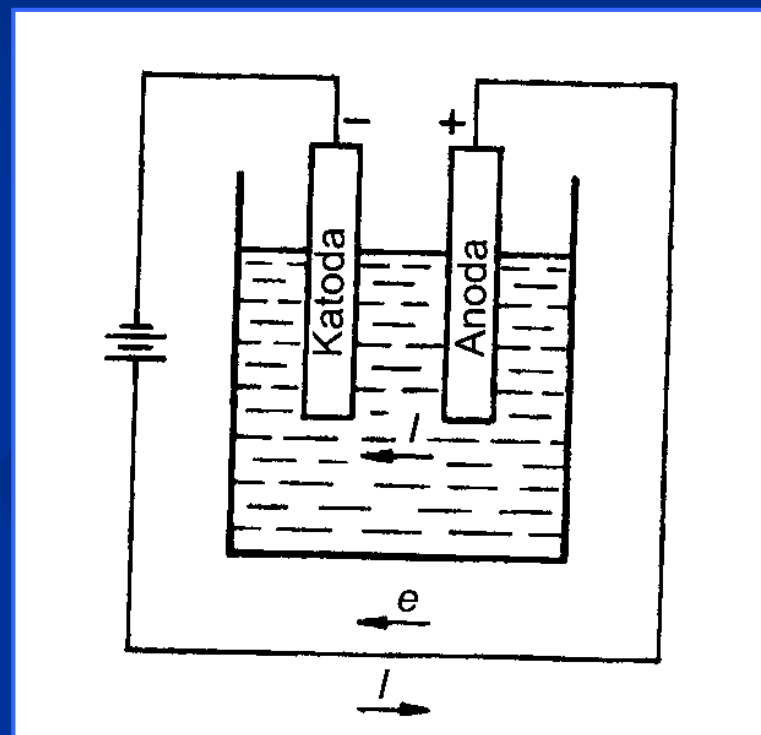
$$m = k \cdot I \cdot t \quad k = \frac{M}{n \cdot F}$$

$$m = k \int_0^t I dt$$

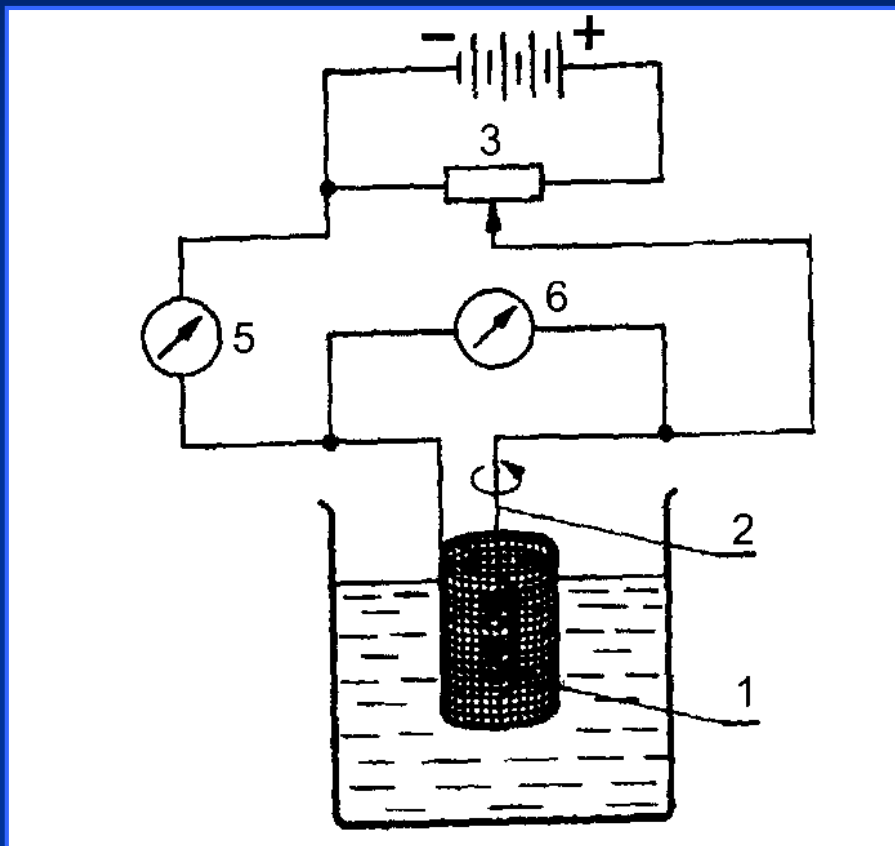
II prawo: masy substancji wydzielanych przez ten sam ładunek na różnych elektrodach mają się do siebie jak ich równoważniki elektrochemiczne (k):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1}{k_2}$$

Schemat układu do elektrolizy klasycznej.



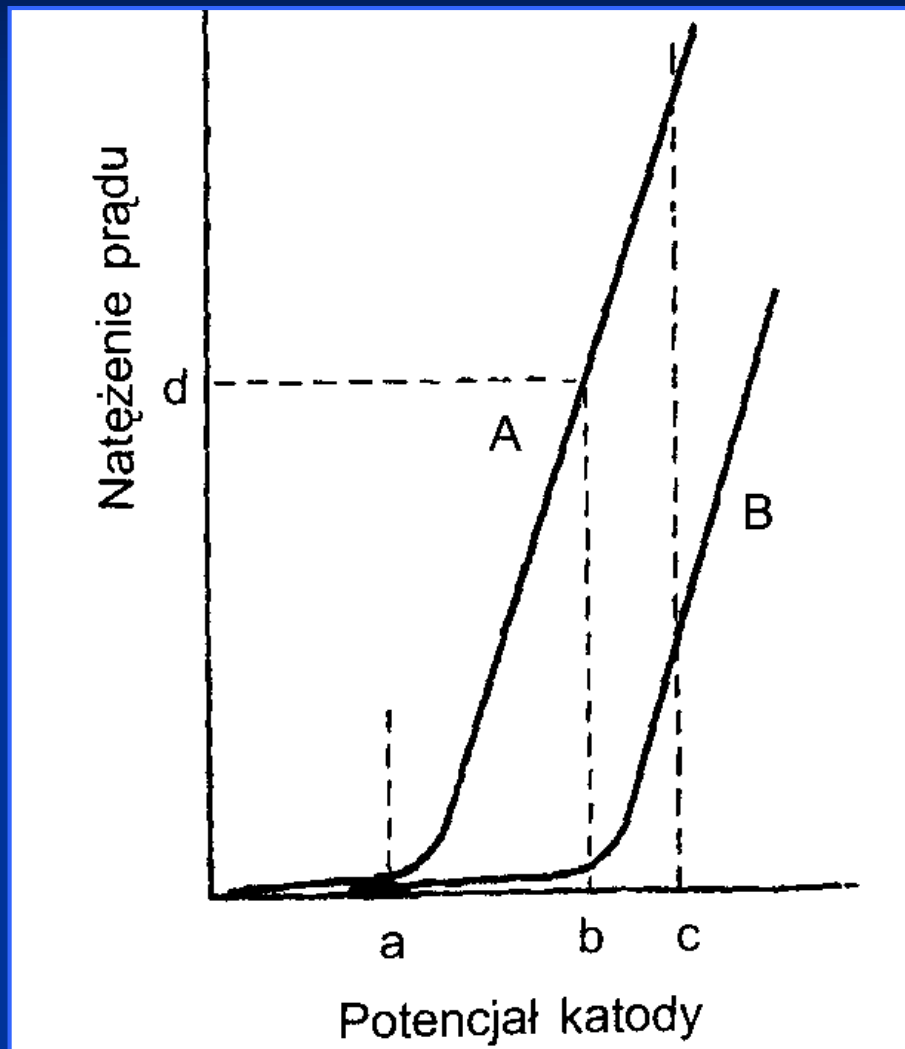
ELEKTROGRAWIMETRIA



Schemat zestawu do elektrolizy:

- 1 - katoda
- 2 - anoda
- 3 - opornik
- 4 - prostownik
- 5 - amperomierz
- 6 - woltomierz

ELEKTROLIZA Z KONTROLOWANYM POTENCJAŁEM KATODY



napięcia rozkładowego CuSO_4 i ZnSO_4 oraz potencjałów wydzielania miedzi i cynku.

Rodzaje pomiarów kulometrycznych

Kulometria bezpośrednia

z wykorzystaniem kulometrów

1. potencjostatyczna – stały potencjał elektrody
2. amperostatyczna – stałe natężenie prądu

Miareczkowanie kulometryczne

istotą tego typu miareczkowania wytwarzanie titranta bezpośrednio w naczyniu reakcyjnym

- możliwość stosowania nietrwałych titrantów
- brak potrzeby nastawiania miana titranta
- możliwość dozowania bardzo małych porcji titranta
- wysoka dokładność i precyzja
- łatwość automatyzacji

Kulometry wagowe

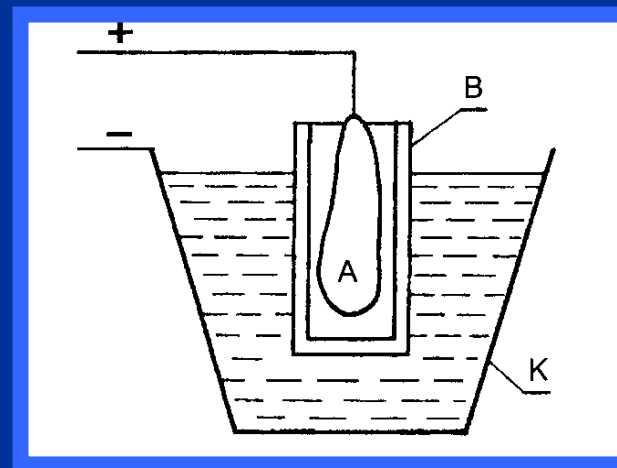
Zasada działania kulometrów wagowych polega na pomiarze ilości elektryczności na podstawie zmiany masy elektrody po elektrolizie.

➤ Wśród kulometrów wagowych najważniejszymi są: kulometr srebrowy i miedziowy.

Kulometr srebrowy



Kulometr srebrowy jest bardzo precyzyjny. Zakres pomiarowy wynosi 10100 C. Ewentualne błędy wynikają jedynie z błędów ważenia.



K - katoda w postaci tygla,
B - naczynie wewnętrzne,
A - anoda.

Kulometr miedziowy

jest wykonany z miedzi. Jest mniej precyzyjny niż kulometr srebrowy ze względu na możliwą reakcję:



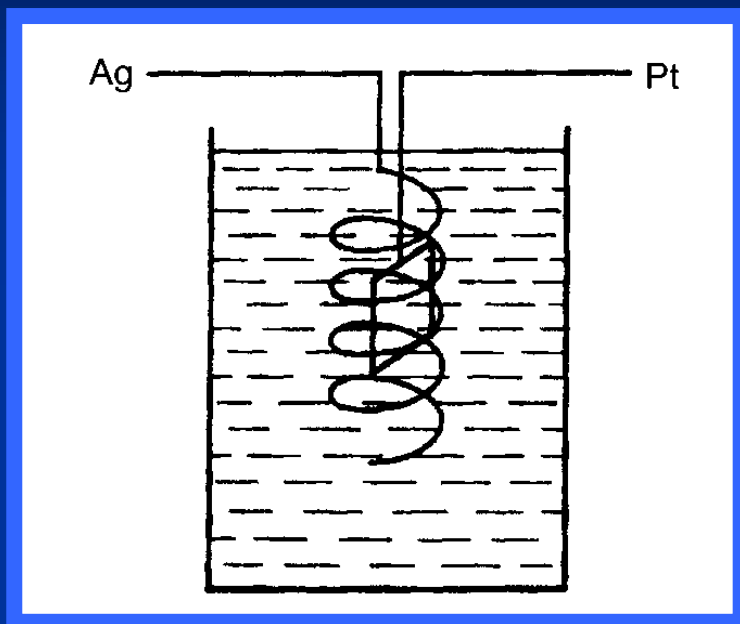
Kulometry miareczkowe

Kulometr jodowy

oparty jest na wydzieleniu na anodzie wolnego jodu: $2I^{-} \rightarrow I_2 + 2e^{-}$, który następnie miareczkuje się mianowanym roztworem tiosiarczanu (VI) sodu:



Kulometr alkacymetryczny



zbudowany z dwóch elektrod, z których anodą jest drut srebrny zwinięty w spiralę, natomiast katodą jest blaszka platynowa. Elektrody są zanurzone w roztworach KBr i K_2SO_4 .



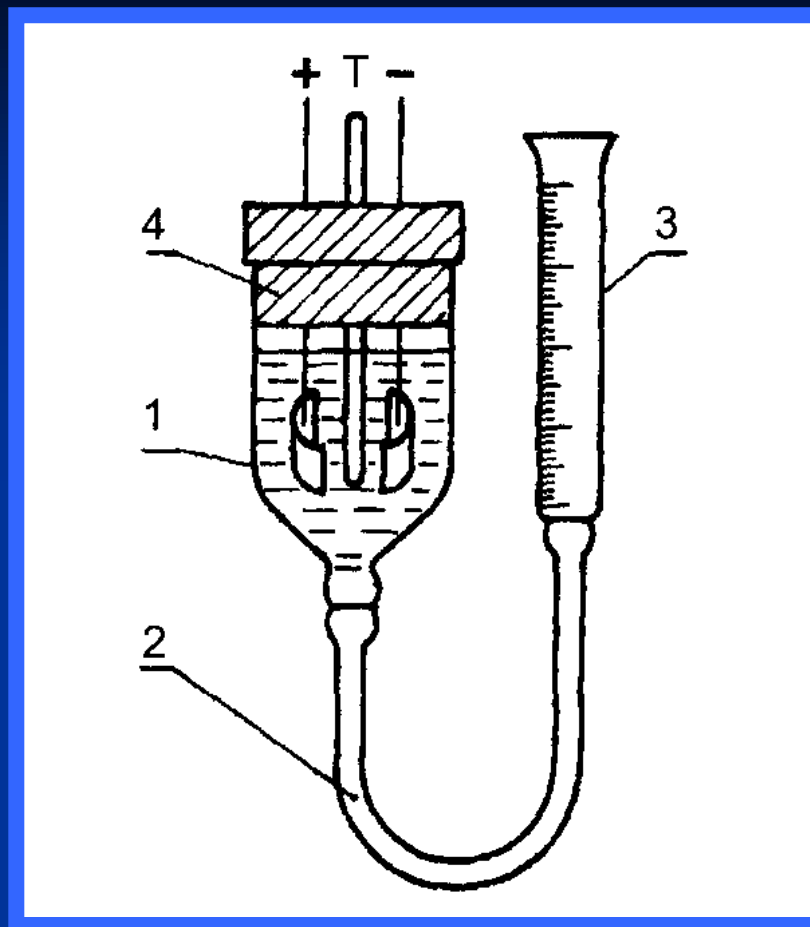
Jony OH^- powstałe w wyniku reakcji miareczkuje się pehametrycznie roztworem HCl. Kulometr alkacymetryczny jest bardzo czuły, pozwala na pomiary ładunku rzędu 1 C.

Kulometry gazowe

Kulometr tlenowo-wodorowy jest jednym z urządzeń, w których ilość elektryczności mierzy się na podstawie objętości gazu wydzielonego podczas elektrolizy. Elektrody w kulometrze tlenowo-wodorowym są wykonane z platyny i zanurzone w roztworze K_2SO_4 , Na_2SO_4 , KOH lub NaOH

Kulometr tlenowo-wodorowy:

- 1 - naczynko elektrolityczne,
- 2 - rurka gumowa, 3 - biureta,
- 4 - korek.



Kulometry kolorymetryczne

Zasada działania kulometrów kolorymetrycznych opiera się na zmianie barwy roztworu wskutek przebiegającej reakcji elektrodowej. Jako naczynie kulometryczne stosuje się kuwetę szklaną lub kwarcową.

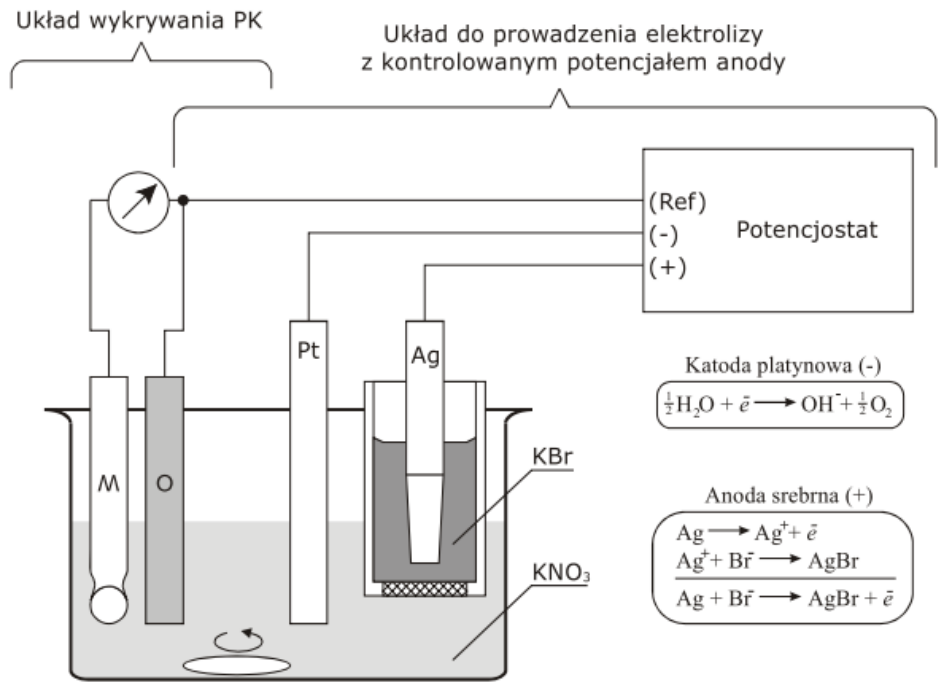
Miareczkowanie kulometryczne

istotą tego typu miareczkowania wytwarzanie titranta bezpośrednio w naczyniu reakcyjnym

Zalety:

- możliwość stosowania nietrwałych titrantów
- brak potrzeby nastawiania miana titranta
- możliwość dozowania bardzo małych porcji titranta
- wysoka dokładność i precyzja
- łatwość automatyzacji

Schemat aparatury do miareczkowania alkalimetrycznego z kulometrycznym generowaniem titranta (jony OH⁻) oraz potencjometrycznym rejestrowaniem PK



Rodzaj miareczkowania	Titrant	Oznaczane substancje (niektóre)
alkacymetryczne	H ⁺ OH ⁻	zasady kwasy
redoksymetryczne	J ₂ Br ₂ Ce ⁴⁺ Ti ³⁺	As ³⁺ , H ₂ O ₂ , H ₂ O, H ₂ S, SO ₂ , S ₂ O ₃ ²⁻ , Sb ³⁺ kwas askorbinowy, merkaptany As ³⁺ , Fe ²⁺ , N ₂ H ₄ , SO ₂ , SCN ⁻ , anilina, fenol, olefiny As ³⁺ , Fe ²⁺ , Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , H ₂ O ₂ , J, NH ₂ OH, hydrochinon Ir ⁴⁺ , Fe ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻
strąceniowe	Ag ⁺ Pb ⁺	Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻ WO ₄ ²⁻
kompleksometryczne	EDTA MTEG* Hg ²⁺	Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ itp. Ag ⁺ , Au ³⁺ , Hg ²⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ aminy, aminokwasy