

UNIVERZÁLNÍ SYSTÉM REFERENČNÍ ELEKTRODY PRO NEIDEÁLNÍ MÉDIA

Tento příspěvek je věnován k 75. narozeninám profesora Jiřího Barka.

JIŘÍ JANATA^a, VLASTIMIL DORČÁK^b, JAN HRBÁČ^c a JAN VACEK^b

^a School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA, ^b Ústav lékařské chemie a biochemie, Lékařská fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, Hněvotínská 3, 775 15 Olomouc, Česká republika, ^c Ústav chemie, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno, Česká republika jj94@gatech.edu

Došlo 14.8.24, přijato 15.9.24.

Hodnoty potenciálů se v elektrochemických experimentech vztahují k potenciálu standardní vodíkové elektrody. Tyto experimenty jsou realizovány ve vodném „ideálním“ prostředí. V mnohých případech se však elektrochemická měření provádí v tzv. „neideálním“ prostředí, které obsahuje i podíl dalších rozpouštědel. Uvedené nutně vede k použití kapalinového spoje mezi ideálními a neideálními roztoky nebo aplikaci tzv. pseudoreferenční elektrody. Výsledný nedefinovaný a nereprodukovatelný kapalinový potenciál lze eliminovat pomocí zde představené univerzální referenční elektrody (URE). Náš koncept je založený na kombinaci dvou elektrod: kalibrační voltametrické metalocenové elektrody a potenciometrické polyanilinové URE. Tento koncept nenahrazuje standardní vodíkovou elektrodu. Jde pouze o eliminaci kapalinového potenciálu při práci v neideálním prostředí.

Klíčová slova: kapalinový potenciál, metalocen, polyanilin, standardní vodíková elektroda

Obsah

1. Úvod
2. Součásti univerzálního systému pro měření potenciálů v neideálním prostředí
 - 2.1. Univerzální referenční elektroda
 - 2.2. Metalocenová elektroda
 - 2.3. Postup eliminace kapalinového potenciálu pomocí univerzální referenční elektrody
3. Diskuse
4. Závěry

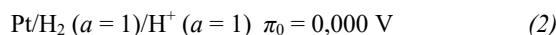
1. Úvod

V elektrochemickém experimentu je elektrolyt obvykle založený na vodném roztoku (A), organickém rozpouštědle (B) nebo speciálním molekulárním rozpouštědle o vysoké hustotě, jako jsou např. iontové kapaliny (C). Tyto tři základní verze elektrolytů lze znázornit jako tři vrcholy trojúhelníku (obr. 1). Skutečné podmínky jakéhokoliv elektrochemického experimentu (bod X) jsou pak libovolnou kombinací koncentrací a , b , c těchto tří čistých médií. Tento zdánlivě triviální popis se zkomplikuje, když je potřeba standardní potenciál libovolného elektrochemického procesu v nevodném „neideálním“ médiu (NIM)

vztáhnout na standardní vodíkovou stupnici. Vodíková stupnice je založena na jednoduché Faradayické reakci:



kteřá probíhá ve vodném prostředí, viz vrchol A na obr. 1. V praxi se reakce 1 realizuje pomocí *standardní vodíkové elektrody* (NHE, z angl. Normal Hydrogen Electrode), která je vyrobena z platinovou černí pokryté platiny ponořené do kyseliny o aktivitě vodíkových iontů $a_{\text{H}^+} = 1$, pod tlakem 101,3 kPa H_2 .

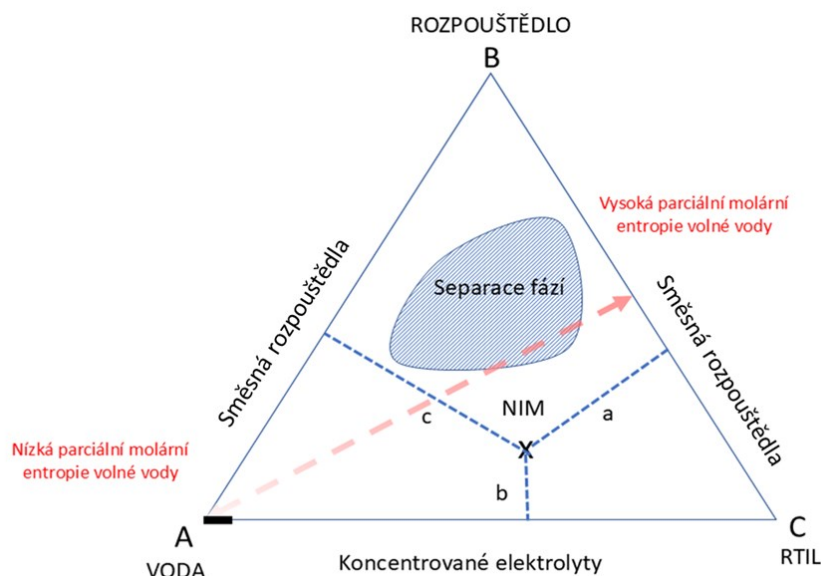


Standardnímu potenciálu této elektrody byla definicí přiřazena nulová hodnota¹. Proto je nutně každý elektrochemický experiment $X_{a,b,c}$ prováděný v *neideálním* prostředí vztážen k vodíkové stupnici, která je ovšem definována ve vodném *ideálním* prostředí.

Každý elektrochemický experiment vyžaduje minimálně dvě elektrody, protože potenciál jedné elektrody není experimentálně dostupný. Měřit lze pouze rozdíl potenciálů dvou elektrod, tedy *napětí článku* E_{cell} :

$$E_{\text{cell}} (\text{V}) = \pi_{\text{w}} - \pi_{\text{ref}} \quad (3)$$

Referenční elektroda je při tomto měření konstruována tak, aby její potenciál (π_{ref}) byl stabilní a reprodukovatelný (π_{w} – potenciál pracovní elektrody). Taková elektroda se



Obr. 1. Elektrochemie v ideálním a neideálním prostředí. Ideálním prostředím je voda se zředěnou solí (černý pruh v bodě A). Jakýkoli jiný bod uvnitř trojúhelníku je třeba považovat za „neideální“ prostředí (NIM). Taktéž je zobrazeno (modře šrafované) rozdělení fází. Entropie volné vody (přerušovaná červená šipka) se zvyšuje od bodu A k úsečce BC. RTIL: iontová kapalina, z angl. Room Temperature Ionic Liquid

nazývá sekundární referenční elektroda. Její potenciál π_{ref} je vždy vztažen k NHE. Příkladem takových sekundárních referenčních elektrod jsou vodné argenchloridové nebo kalomelové elektrody. Jejich potenciál je definován aktivitou chloridového iontu ve vodném vnitřním prostoru referenční elektrody. Vodivé spojení mezi tímto vnitřním prostorem a prostorem, kde se nachází pracovní elektroda, je zprostředkováno iontově vodivým kapalinovým spojením, který přináší vlastní kapalinový potenciál π_{LJ} (angl. Liquid Junction Potential). Kapalinové rozhraní je tedy iontově vodivá fyzikální bariéra, která odděluje vnitřní prostor referenční elektrody od vnějšího pracovního prostoru, kde se provádí vlastní elektrochemický experiment. Pokud jsou média ve vnějším a vnitřním prostoru identická, je kapalinový potenciál rovný nule. Při nulovém proudu a konstantní teplotě a tlaku je takový systém v termodynamické rovnováze. Ve skutečnosti tomu tak ale není, protože roztoky ve vnitřním a pracovním prostoru téměř nikdy nejsou identické. V běžné praxi se média v obou výše popsaných prostorech liší, ale přesto spolu elektricky komunikují prostřednictvím kapalinového spoje. Proto se chemický potenciál ($\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{j,T}$) všech chemických entit v obou prostorech má tendenci vyrovnávat. Tato podmínka platí jak pro iontové, tak pro elektricky neutrální systémy. Pokud nejsou média identická, vede kapalinový spoj vždy ke vzniku nedefinovaného a proměnného π_{LJ} .

Voda hraje dominantní roli pro řadu elektrochemických experimentů, od bioelektrochemie přes vývoj baterií až po organickou elektrosyntézu. Ve vodě je pouze malá či nepatrná část molekul přítomna ve volné molekulární formě. Zbytek interaguje prostřednictvím vodíkových vazeb a vytváří tak do jisté míry organizovanou strukturu. Přesto

jsou to právě volné molekuly vody, které dominují v interakci (solvataci) s ostatními rozpuštěnými komponentami. Částice H_2 a H^+ v rovnici 1 se tedy ve vodě nevyskytují. Vždy interagují s jinými molekulami vody, tedy jsou solvatovány. Pokud je přítomna jiná mísitelná složka, dochází ke smíšené (multikomponentní) solvataci. Při provádění a porovnávání elektrochemického experimentu v různých prostředích je proto třeba zahrnout solvatační energie jednotlivých chemických entit do celkové energetické bilance systému. Protože NHE (rovnice 2) je definována v ideálním vodném prostředí, musí být z hlediska interpretace naměřených potenciálů vzata v úvahu solvatační energie pro jakýkoli bod X mimo vrchol A, který je vyznačen v trojúhelníku na obr. 1. Vycházíme zde z volné energie přenosu mezi ideálním a neideálním prostředím pro všechny rozpuštěné částice. Čím dále je tedy vzdálen bod X od bodu A v jakémkoli směru, tím vyšší je entropie systému. Organizace vody v jakémkoli prostředí, tj. entropie volné vody, je tedy jedním z klíčových termodynamických parametrů v elektrochemickém experimentu. Na obr. 1 je znázorněna entropie vody jako červená šipka. Nejnížší entropie volné vody je v čistě vodném roztoku a nejvyšší v prostředí obsahujícím nízký podíl vody (viz úsečka BC v obr. 1).

Použití konvenční vodné sekundární referenční elektrody v NIM vždy vede k vytvoření nedefinovaného a nereprodukovatelného π_{LJ} . V tomto článku představujeme referenční elektrodu, ve které je π_{LJ} v NIM eliminován, a také systém její kalibrace. Experimenty se provádějí pomocí tří elektrod: univerzální referenční elektrody (URE), metalocenové elektrody (PtMc) a sekundární referenční elektrody, jako je např. argenchloridová nebo kalo-

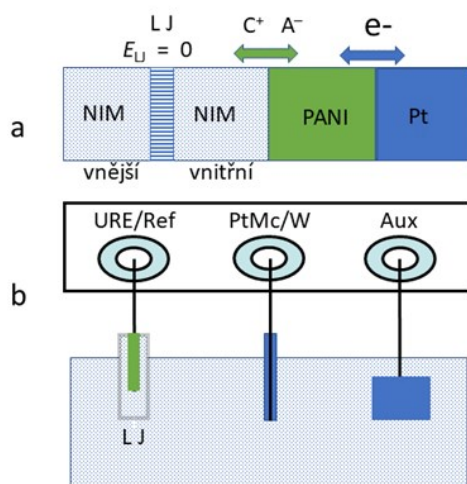
melová elektroda, pomocí které vztahujeme potenciály v NIM ke stupnici vodíkové elektrody. Vycházíme z předpokladu, že solvatační energie metalocenové elektrody jsou ve všech NIM konstantní. Tento předpoklad vychází z netermodynamických úvah². URE systém pro NIM tedy spojuje URE s NHE, ale nenahrazuje ji. Pouze eliminuje nedefinovaný π_{LJ} .

2. Součásti univerzálního systému pro měření potenciálů v neideálním prostředí

Eliminace nežádoucího π_{LJ} v jakémkoli NIM se provádí v běžném tříelektrodovém voltametrickém experimentu (obr. 2), který se skládá z URE, pracovní PtMc elektrody a pomocné elektrody (Aux). Kapalinové rozhraní je iontově vodivá fyzikální bariéra mezi vnitřním prostorem URE a prostorem pracovní elektrody. Tyto dva prostory musí obsahovat identické médium. Účelem kapalinového spoje (můstku) je zabránit pronikání elektroaktivních látek (depolarizátorů) z pracovního prostoru do vnitřního prostoru URE.

2.1. Univerzální referenční elektroda

URE musí splňovat následující požadavky. Její konstrukce musí být reprodukovatelná a musí být vhodná pro jakékoli médium znázorněné v trojúhelníku na obr. 1. Musí být stabilní po předpokládanou dobu trvání experimentu, obvykle po dobu 24 hodin. Detailní popis URE pro měření v NIM a její umístění v elektrochemické cele jsou



Obr. 2. (a) Schéma univerzální referenční elektrody; (b) voltametrická cela pro elektrochemii v neideálním prostředí. Metalocenová elektroda (PtMc) je připojena ke svorce pracovní elektrody (W) pro kalibraci URE. Při vlastním elektrochemickém experimentu je URE nahrazena pracovní elektrodou a je připojena ke vstupu referenční elektrody (Ref); pomocná elektroda je zde označena jako Aux. LJ: kapalinový spoj, z angl. Liquid Junction, PANI: polyanilin

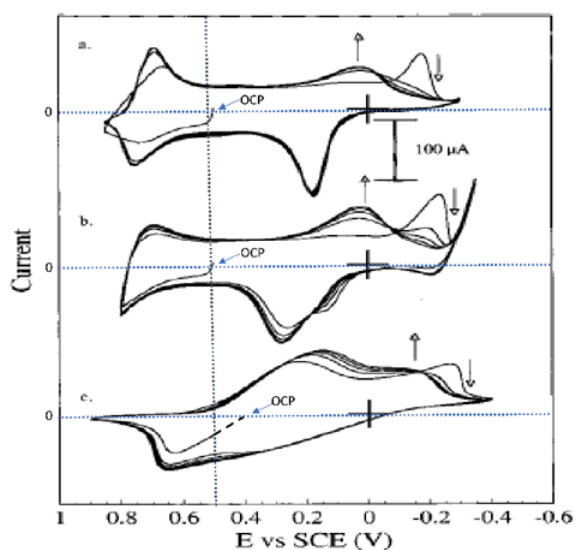
znázorněny na obr. 2. Systém se skládá z vnitřní elektrody, vnitřního NIM a kapalinového spoje, který fyzicky odděluje vnitřní a vnější pracovní prostor. Depolarizátor je v pracovním prostoru vždy přítomen v koncentraci mnohem nižší než jakýkoli jiný elektrolyt, obvykle $< 1 \cdot 10^{-4}$ M, a proto lze jeho vliv na π_{LJ} zanedbat. Protože média na obou stranách tohoto přechodu jsou identická, platí $\pi_{LJ} = 0$ V. Eliminace π_{LJ} z měřeného napětí článku platí pro libovolné NIM a libovolný kapalinový spoj. Skutečná konstrukce a materiály použité pro kapalinový spoj nejsou rozhodující. Lze použít skleněnou fritu, azbestová vlákna, teflonovou kapiláru atd. Ani impedance na rozhraní kapalin není rozhodující, protože elektroda je připojena k vysokaimpedančnímu vstupu potenciostatu.

Vnitřní elektroda URE je Pt elektroda potažená tenkou vrstvou vodivého polymeru, např. polyanilinu (PANI)³. Účelem této vrstvy je sloužit jako elektronový/iontový vodič. Tento vodič umožňuje čistě elektronovou komunikaci mezi vodivým polymerem a platinou a iontovou výměnu mezi polymerem a elektrolytem ve vnitřním prostoru elektrody. Jinými slovy, vnitřní elektroda je *elektronově vodivý iontoměnič*. Při absenci elektronicky aktivních částic ve vnitřním prostoru je mezifázový potenciál mezi PANI a NIM určen pouze iontovou výměnou na rozhraní polymer/médium. V zásadě lze použít i jiný stabilní konjugovaný vodivý polymer, např. i polypyrrol, polythiofen atd.

Rozhraní polymer/kov je ohmické, což znamená, že náboj přenášejí elektrony. V důsledku toho vzniká na rozhraní PANI/Pt *kontaktní potenciál*, který se v celkovém naměřeném napětí článku anulují. Za těchto podmínek při nulovém proudu je PANI stabilní. Nanášení PANI na Pt lze provést z vhodného roztoku (angl. Solvent Casting)⁴ nebo elektrochemickou syntézou při konstantním potenciálu⁵. Elektrochemické vlastnosti PANI jsou závislé na zvoleném prostředí, což je dokumentováno na cyklických voltamogramech na obr. 3. V silných kyselinách je elektrochemická transformace při $\sim 0,7$ V doprovázena výměnou aniontů, zatímco přeměna při $\sim 0,2$ V je spojena s výměnou protonů (obr. 3). *Potenciál otevřeného obvodu*, $\pi_{OCP} = \pi_{URE}$ (obr. 3, šipky), je potenciál rozhraní PANI/elektrolyt při nulovém proudu ($J = 0$). Protože se iontové výměny mezi PANI a prostředím volně účastní více iontů, je π_{OCP} z definice *smíšený potenciál*. Ten je určen velikostí jednotlivých dílčích výměnných proudových hustot, j_i , všech iontů procházejících rozhraním PANI/elektrolyt při nulovém proudu:

$$J = \sum_i j_i = 0 \quad (4)$$

Smíšenému potenciálu dominuje ion s nejvyšší výměnnou proudovou hustotou. Nazývá se primární ion, jehož aktivita je a_x . Ostatní ionty, které přispívají menší výměnou proudovou hustotou, jsou sekundární ionty a jsou obvykle přítomny s nižšími aktivitami a_j . U iontově selektivních elektrod je dominance primárního iontu mírou selektivity primárního iontu vůči sekundárním iontům.



Obr. 3. Cyklické voltamogramy PANI naneseného na Pt elektrodě v prostředí mravenčí kyseliny: Měřeno v prostředí 2 M (a) HBF_4 , (b) H_2SO_4 a (c) CH_3COOH . Šipkami je vyznačen potenciál otevřeného obvodu (OCP, z angl. Open Circuit Potential). Pík při $-0,3$ V při prvním CV záznamu a isosbestický bod při $-0,2$ V jsou charakteristické pro výměnu rozpouštědla v panelech a, b, c. Převzato a upraveno z cit.⁴

Při potenciometrickém měření tento stav popisuje Nikolského-Eisenmannova rovnice:

$$\pi_{\text{URE}} = \frac{2,3RT}{z_x F} \log \left(a_x + \sum_{ji} K_{x,j} a_j^{z_x/z_j} \right) \quad (5)$$

Potenciál univerzální referenční elektrody je π_{URE} . Primární (a_x) a sekundární (a_j) ionty mají náboje z_x , resp. z_j . Tímto rozhraním volně prochází více iontů (rovnice 4), přičemž proudová hustota výměny jednotlivých nábojů (j_i) je větší než $1 \cdot 10^{-3}$ A cm^{-2} . Konstanta $K_{x,j}$ je koeficient selektivity, který normalizuje výměnný proud primárních a sekundárních iontů⁶. Z průběhu voltamogramů na obr. 3 vyplývá, že celková výměna iontů doprovázející elektrochemické reakce je rychlá, což naznačuje, že toto rozhraní je nepolarizovatelné. Dle našich znalostí toto platí pro PANI v širokém spektru různých elektrolytů. Souhrnně lze říci, že π_{URE} PANI/NIM je stabilní, ale jeho hodnota se v různých prostředích liší. Proto je třeba URE kalibrovat vůči konstantnímu potenciálu metalocenové elektrody.

2.2. Metalocenová elektroda

Vliv rozpouštědel na elektrochemické chování různých metalocenu (Mc) byl v minulosti podrobně studován⁷. Metaloceny byly navrženy a schváleny IUPAC jako univerzální standard pro určení volné energie u přenosových dějů. Ferrocen a kobaltocen byly použity jako standard pro elektrochemickou definici Hammettovy funkce

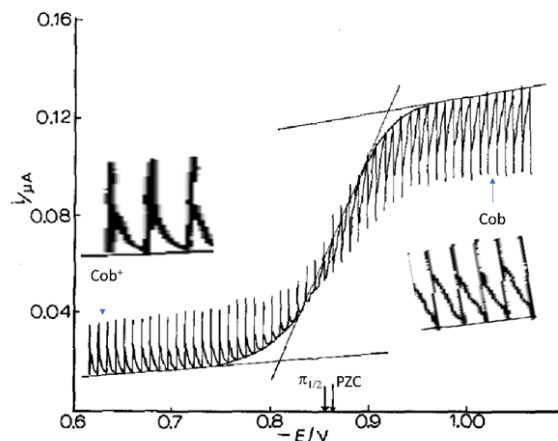
kyselosti^{8–10}. Při těchto měřeních byly polarogramy rozpuštěných metalocenu zaznamenány na kapající rtuťové elektrodě. Experimenty byly zatíženy adsorpcí Mc na povrchu rtuťi (obr. 4).

V případě NIM se také pravděpodobně mění Stokesův poloměr Mc a Mc^+ , což způsobuje chybu při určování $E_{1/2}$ z voltametrických měření. Aby se zabránilo těmto nežádoucím jevům, musí být metalocen kovalentně navázán k povrchu Pt elektrody^{11–13}. Pak lze získat dobře vyvinuté CV imobilizovaného Mc. V případě, že je Faradayický proud překryt velkým kapacitním proudem, je možné místo cyklické voltametrie použít pulzní voltametrickou techniku¹⁴. Takto připravenou PtMc elektrodu lze kalibrovat vůči vodným sekundárním referenčním elektrodám, což vede k navázání na potenciál vodíkové stupnice.

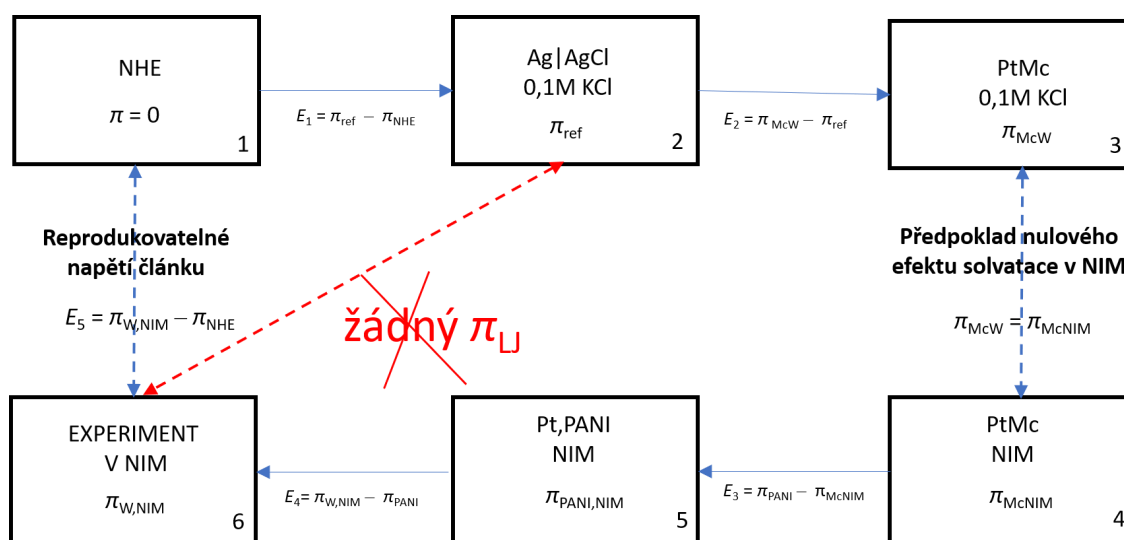
2.3. Postup eliminace kapalinového potenciálu pomocí univerzální referenční elektrody

Kapalinový potenciál URE lze eliminovat tím, že na obou stranách rozhraní je stejné médium. Smíšený potenciál URE se pak kalibruje proti potenciálu PtMc elektrody ve stejném NIM. Postup je shrnut na obr. 5. Na šesti panelech jsou znázorněny použité elektrodové systémy a přechody mezi jednotlivými panely představují měření napětí.

Panel 1 je *normální vodíková elektroda*. Panel 2 je *sekundární referenční elektroda*, tj. Ag|AgCl v KCl. Měření napětí článku v přechodu 1–2 je kalibrací této sekundární referenční elektrody vůči NHE. Tím se získá známá hodnota potenciálu sekundární referenční elektrody vůči NHE. Pro Ag|AgCl v 0,1 M KCl je napětí článku $+0,288$ V vs. NHE při 25 °C.



Obr. 4. Polarogram $1 \cdot 10^{-4}$ M kobaltocenu na kapající rtuťové elektrodě v 0,965 M vodném roztoku ethylendiaminu. Pro srovnání tvarů i - t křivek jsou zobrazeny úseky i - t křivek pro Cob^+ ($E < \text{PZC}$) a Cob ($E > \text{PZC}$, otočené o 180°). Půlvalnový potenciál ($\pi_{1/2}$) a potenciál nulového náboje (PZC, z angl. Potential of Zero Charge) jsou označeny šipkami. Převzato a upraveno z cit.⁹



Obr. 5. Postup eliminace kapalinového potenciálu pomocí URE a kalibrace Pt/Mc elektrody. Vysvětlení viz text

$$E_1 = \pi_{\text{ref}} - \pi_{\text{NHE}} = 0,288 \text{ V} \quad (6)$$

Na panelu 3 je aplikována platinová elektroda s kovalentně navázaným metalocenem. Měření 2–3 ve vodném roztoku KCl je kalibrace Pt/Mc elektrody vůči sekundární referenční elektrodě pomocí cyklické voltametrie. Za účelem eliminace vysokého kapacitního proudu lze případně použít diferenční pulsní voltametrii. Na základě naměřených potenciálů Mc/Mc^+ provedeme kalibraci Pt/Mc elektrody vůči vodíkové stupnici potenciálů.

$$E_2 = \pi_{\text{McW}} - \pi_{\text{ref}} \quad (7)$$

V případě panelu 4 je využita stejná Pt/Mc elektroda, ale ponořená do NIM. Vycházíme zde z předpokladu nulového vlivu prostředí na potenciál Pt/Mc. Jinými slovy se předpokládá, že potenciál metalocenové elektrody je stejný ve vodě i v NIM.

$$E_2 = \pi_{\text{McW}} - \pi_{\text{McNIM}} = 0 \text{ V} \quad (8)$$

Panel 5 ukazuje URE, která je založena na Pt s vrstvou PANI, ponořená do NIM. Potenciál URE je proměnlivý a závisí pouze na použitém NIM. Měření 4–5 kalibruje URE vůči Pt/Mc elektrodě v daném NIM.

$$E_3 = \pi_{\text{PANI}} - \pi_{\text{McNIM}} \quad (9)$$

Na panelu 6 je skutečný elektrochemický experiment v NIM se studovaným depolarizátorem. Při měření 5–6 je URE připojena k vysoké vstupní impedanci ($I_{\text{bias}} = 0,000 \text{ A}$) potenciostatu. Při tomto elektrochemickém experimentu jsou pracovní a vnitřní prostor URE odděleny, čímž je zabráněno kontaminaci vnitřního prostoru URE studovaným depolarizátorem. Protože médium je na obou stranách rozhraní stejné, je rozdíl potenciálů z definice nulový.

$$E_4 = \pi_{\text{PANI}} - \pi_{\text{W,NIM}} \quad (10)$$

Potenciál pracovní elektrody v NIM na vodíkové stupnici potenciálů pak získáme řešením rovnic 7 až 10.

$$E_5 = \pi_{\text{W,NIM}} - \pi_{\text{NHE}} \quad (11)$$

3. Diskuse

Předpokládá se, že zde popsané měřicí postupy se provádějí v plně rovnovážném stavu. Každá částice a každé rozhraní jsou tak solvatovány médiem. Při náhlé změně prostředí, např. při přechodu z panelu 3 na 4 (obr. 5), se odpovídajícím způsobem změni příslušná solvatace. Tato solvatační výměna může být velmi pomalý proces, někdy trvající hodiny až dny^{9,15}. Pomalá kinetika solvatace a výměny rozpouštědla a její vliv na rovnovážné potenciály v NIM mohou být studovány pomocí následujících experimentů. Připraví se dvě identické URE ve vodném roztoku. První URE₁ se ponechá v daném NIM po libovolně zvolenou dobu, např. 24 hodin. Druhá URE₂ se pak vloží do NIM v čase $t = 0$ a zaznamená se $\text{EMF}(t) = \text{URE}_1 - \text{URE}_2$ jako funkce času ($E_{\text{cell}}(t) = X_3(t)$). Pokud je kinetika výměny rozpouštědla rychlá, $X_3 = 0$. Pokud však platí, že $X_3(t) > 0$, je to známka pomalé kinetiky solvatace a URE se musí nechat stabilizovat, než se použije v experimentu. Kinetika výměny rozpouštědla není *a priori* známa. Na druhou stranu by se taková měření mohla stát novým nástrojem elektrochemického studia kinetiky solvatace.

V případě konstrukce McPt kalibrační elektrody bude klíčový výběr vhodnějšího Mc, a to z hlediska Marcusovy teorie přenosu elektronů („outer sphere“ model). Byla provedena komplexní studie elektrochemického chování ferrocenu, pentamethyl- a dekamethylferrocenu v osmadvaceti organických rozpouštědlech⁷. Dekamethylferrocen se ukázal být vhodný díky své hydrofobicitě. Postup kovalentního navázání dekamethylferrocenu na povrch Pt elektrody však dosud nebyl publikován.

4. Závěry

Navržený systém URE využívá dvou elektrod. První (referenční) elektrodou je platina potažená polyanilinem.

Jedná se o smíšený iontový/elektronový vodič, který při nulovém proudu vytváří stabilní, ale neznámý potenciál v jakémkoli NIM. Tato elektroda je vždy připojena ke vstupu referenční elektrody potenciostatu, aby bylo zajištěno $J = 0$. Druhá (pracovní) elektroda je tvořena platinou s kovalentně vázaným metallocenem. Na této PtMc elektrodě se provádí voltametrický experiment. Předpokládáme, že postupem popsáním v této práci lze eliminovat neznámý a nedefinovaný π_{LJ} .

Za finanční podporu děkujeme Univerzitě Palackého v Olomouci (RVO 61989592).

LITERATURA

1. Bard A. J., Faulkner L. R.: *Electrochemical Methods*, kapitola 1, 2. vyd. J. Wiley & Sons, Inc., New York 2001.
2. Strehlow H., Wendt H.: *Z. Phys. Chem. N. F.* 30, 141 (1961).
3. Garcia B., Fusalba F., Belanger D.: *Can. J. Chem.* 75, 1536 (1997).
4. Hatchett D. W., Josowicz M., Janata J.: *J. Phys. Chem. B* 103, 10992 (1999).
5. Jonke A. P., Josowicz M., Janata J.: *J. Electrochem. Soc.* 159, 40 (2012).
6. Janata J.: *Principles of Chemical Sensors*, kapitola 6, 2. vyd. Springer, New York 2009.
7. Noviandri I., Brown K. N., Fleming D. S., Gulyas P. T., Lay P. A., Masters A. F., Phillips L.: *J. Phys. Chem. B* 103, 6713 (1999).
8. Janata J., Jansen G.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 68, 1656 (1972).
9. Janata J., Holtby-Brown R. D.: *J. Chem. Soc., Perkin. Trans. 2* 7, 991 (1973).
10. Janata J., Zuman P.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 74, 1635 (2009).
11. Wrighton M. S., Austin R. G., Bocarsly A. B., Bolts J. M., Haas O., Legg K. D., Nadjó L., Palazzotto M. C.: *J. Electroanal. Chem.* 87, 429 (1978).
12. Sheridan M. V., Lam K., Geiger W. E.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 52, 12897 (2013).
13. Lenhard J. R., Murray R. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 100, 7870 (1978).
14. Dorčák V., Hrbáč J., Janata J., Vacek J.: nepublikované výsledky (2024).
15. Moakes G., Janata J.: *Acc. Chem. Res.* 40, 720 (2007).

J. Janata^a, V. Dorčák^b, J. Hrbáč^c, and J. Vacek^b
^a*School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta, USA,* ^b*Department of Medical Chemistry and Biochemistry, Faculty of Medicine and Dentistry, Palacky University, Olomouc, Czech Republic,* ^c*Institute of Chemistry, Masaryk University, Kamenice, Brno, Czech Republic):* **Universal Reference Electrode System for Non-Ideal Media**

Potentials in electrochemical experiments are referenced to a hydrogen electrode, which is set up in an ideal aqueous medium. However, most electrochemical experiments are performed in media which are far from ideal. This inevitably leads to the necessity of using a liquid junction between ideal and non-ideal solutions, or a pseudoreference electrode. The resulting undefined and irreproducible liquid junction potential can be eliminated by the Universal Reference Electrode system presented here. This consists of two electrodes: a voltammetric metallocene electrode and a potentiometric polyaniline electrode. The system is not a replacement for a Normal Hydrogen Electrode. It is only an elimination of undefined liquid junction potential, when working in a non-ideal medium.

Full text English translation is available in the on-line version.

Keywords: liquid junction potential, metallocene, polyaniline, standard hydrogen electrode

Acknowledgements

The study was supported by Palacky University in Olomouc, Czech Republic (RVO 61989592).



Užití tohoto díla se řídí mezinárodní licencí Creative Commons Attribution License 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode.cs>), která umožňuje neomezené využití, distribuci a kopírování díla pomocí jakéhokoliv média, za podmínky řádného uvedení názvu díla, autorů, zdroje a licence.