

Műszeres analitika II. (TKBE0532)

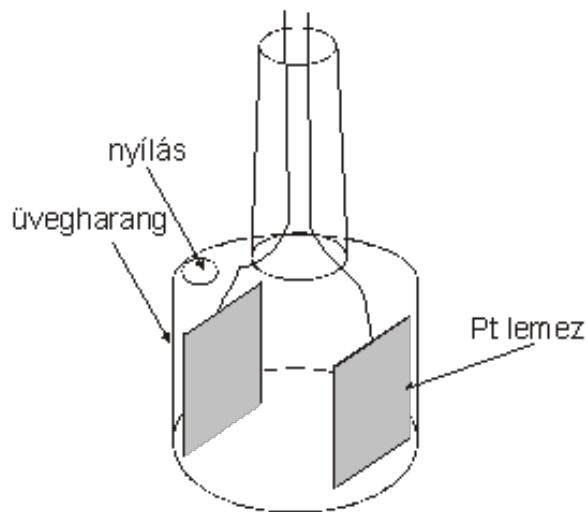
Elektroanalitika II.
Elektrogravimetria, Coulombmetria, Voltametria

Dr. András Melinda

Debreceni Egyetem
Természettudományi és Technológiai Kar
Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

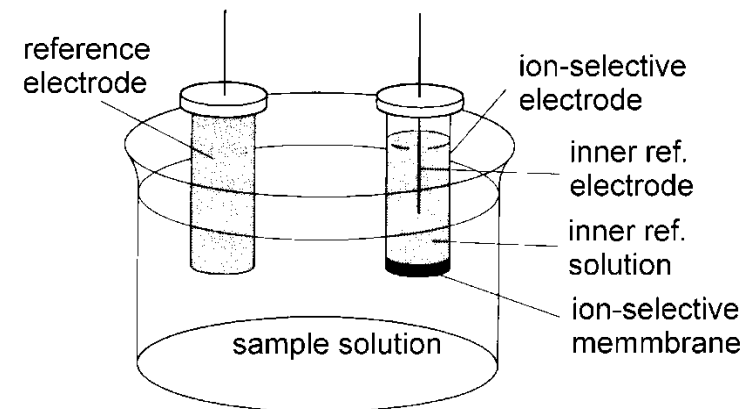


Elektroanalitikai módszerek



- Mérőcella:
- két elektród
- elektrolit

$$R, U, I, Q = f(c)$$



R: ellenállás, *U*: feszültség/potenciál, *I*: áramerősség, *Q*: töltés

Konduktometria: vezetőképesség

Potenciometria: nulla áramerősség mellett potenciál

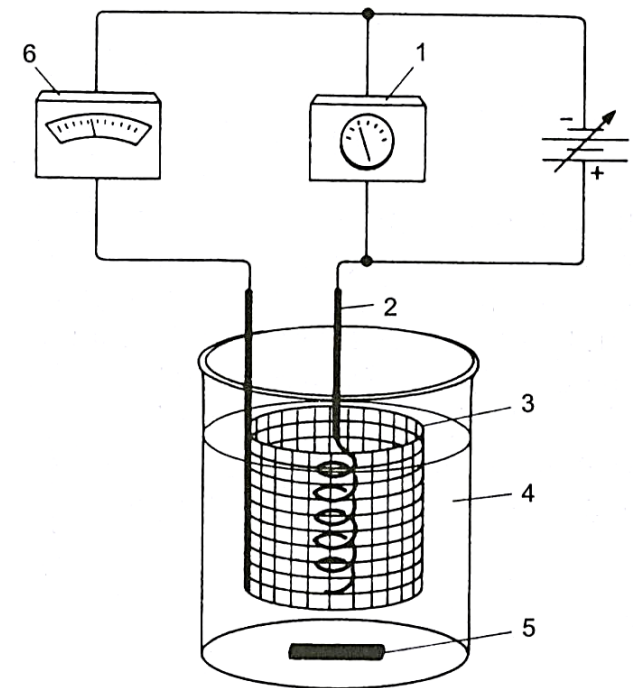
Voltametria: ellenőrzött potenciálon áramerősség

Coulombmetria: átfolyó töltés

Elektrogravimetria: töltés hatására levált tömeg

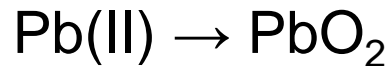
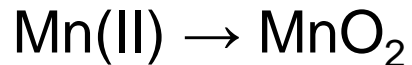
Elektrogravimetria

- fémionok mennyiségi meghatározási módszere
- a vizsgálandó oldatban lévő fémiont (vagy fémionokat) ismert tömegű, indifferens anyagból készült elektród felületére elektrolitikusan leválasztjuk
- a vizsgált fémion mennyiségét a tömegnövekedéséből határozzuk meg
- anód: Pt
- katód: Pt, Cu, Hg
 - Hg-katód: amalgámképződés, amelynek felületén magas a hidrogén leválási potenciálja, így negatív potenciálú fémionok is meghatározhatók.
- Winkler-féle elektródpár:
 - munkaelektrod: Pt-háló (katód)
 - referenciaelektrod: Pt-spirál (anód)



69. ábra. Kételektrodos elektrogravimetriás berendezés
1: voltmérő; 2: referenciaelektrod; 3: munkaelektrod;
4: a minta oldata; 5: mágneses keverő; 6: ampermérő

Általában katódos redukció (fémion \rightarrow fém) a meghatározás alapja, de esetenként anódos oxidációt is alkalmaznak pl:



- Túl gyors leválasztás esetén (ha túl nagy az áramerősség), a leválasztott anyag laza (porózus) szerkezetű: lehullhat az elektródról vagy oldószert köthet meg.
- Túl kicsi áramerősség esetén: nagyon lassú a leválasztás (több óra). Ezt lehet csökkenteni folyamatos kevertetéssel (mágneses keverő + forgó elektród = egyenletes leválás) és melegítéssel.
- A katód potenciálja a leváló fémionok következtében csökken (polarizálódik).

Egy fémiont akkor tekintünk teljesen leváltként, ha a koncentrációja az eredeti 0,001%-ára csökken pl: $0,1 \text{ M} \rightarrow 10^{-6} \text{ M}$.

Mikor egy z értékű (M^{z+}) fémion koncentrációja az eredeti 0,001%-ára csökken ($10^{-5}c_0$), $\Delta\varepsilon = 0,3/z \text{ V}$.

- Egyidejűleg két fémion elektrolízissel akkor választható el egymástól függetlenül, ha a pozitívabb formálpotenciálú fém leválásának befejezése után a katód potenciálja pozitívabb annál az értéknél, amelynél a negatívabb formálpotenciálú fémion leválása megindul.
- Közel eső leválási potenciálú fémionok is elválaszthatók pl.: az egyik fémion komplexképzésével (ami megfelelő irányba tolja el a leválási potenciált).

- A vizsgált anyag mennyiségét az elektrolizáló cellán átfolyt elektromos töltésmennyiségből a Faraday-törvények alapján számoljuk ki.
- Feltétel: az elektródreakció 100 %-os áramhasznosítással történjen (egyfajta reakció menjen végbe, ismert sztöchiometriával).

Faraday-törvényekből következik:

$$m = \frac{MQ}{Fz}$$

ahol

m az elektrolízis során képződő anyag tömege

M az anyag moláris tömege

Q az elektromos töltésmennyiség

$F = 96\,487$ C/mol; a Faraday-állandó

z az oxidációs szám változása

Állandó áramerősség mellett

- direkt
- indirekt: titrálások, Karl Fischer-vízmeghatározás

Állandó potenciál mellett

- direkt: elektródreakciók mechanizmusa, elektronszám-változás meghatározása, fémbevonatok vastagságának mérése
- indirekt: titrálások

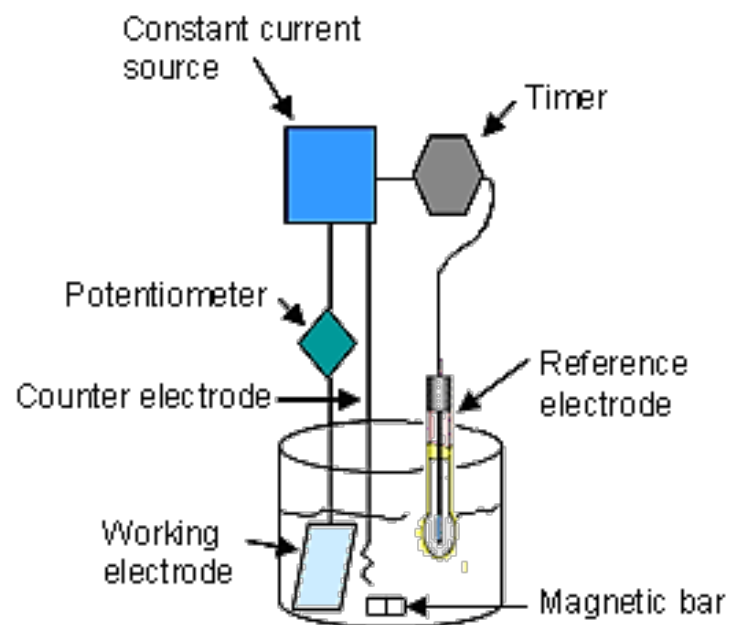
Coulombmetriás mérés technikák

- Állandó áramerősség mellett:** az elektrolízis idejéből közvetlenül számítható a töltésmennyiség: $Q = It$.

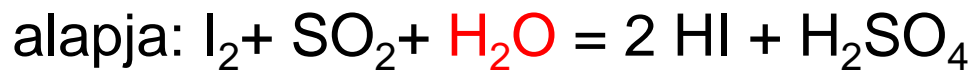
Típusai: az analitikai célra felhasznált reakció közvetlenül az elektródon zajlik le (**direkt**) vagy elektrokémiai úton olyan reagenst termelünk, amely reagál a meghatározandó anyaggal (**indirekt**).

Előbbinek kicsi az alkalmazási köre, utóbbit **coulombmetriás titrálásnak** nevezik és széles körben használják.

Az elektródreakcióval pontosan ismert koncentrációjú reagens állítható elő (töltésmennyiség pontosan mérhető!).



Karl Fischer vízmeghatározás



Szerves oldószerek nyomnyi mennyiségű víztartalmának vizsgálata.

Oldószer: vízmentes CH_3OH , a víz nem közeg, hanem reakciópartner

Reakció teljessé tétele:

- alkohol (metanol): SO_3 megkötése
- bázis (piridin, imidazol): HI megkötése

Karl-Fischer mérőoldat: $\text{I}_2:\text{SO}_2:\text{piridin}:\text{metanol}$ l= 1:3:10:120

végpontjelzés: I_2 színének eltűnése, vagy műszeres módszerrel



Karl Fischer vízmeghatározás

Coulombmetriás titrálás:

- anódreakció: $2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$
- katódreakció: pl. $H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
- detektálás: potenciometriásan, állandó áramerősség biztosításához szükséges feszültséget mérjük

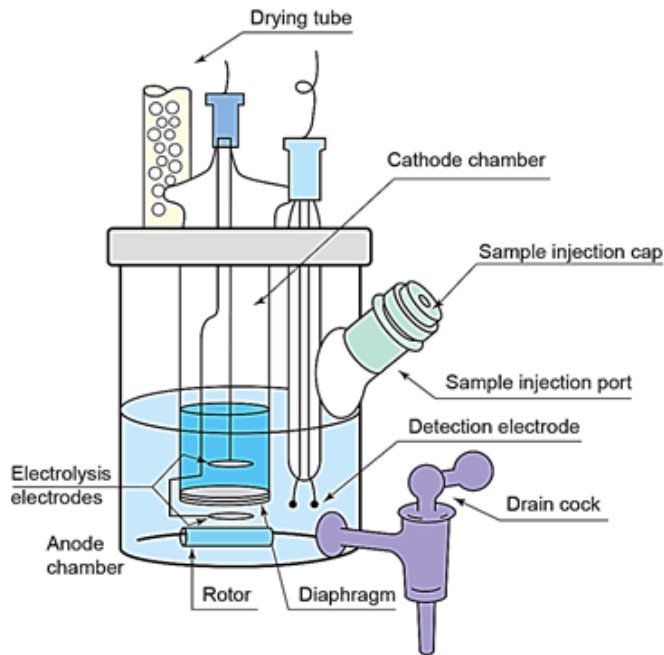
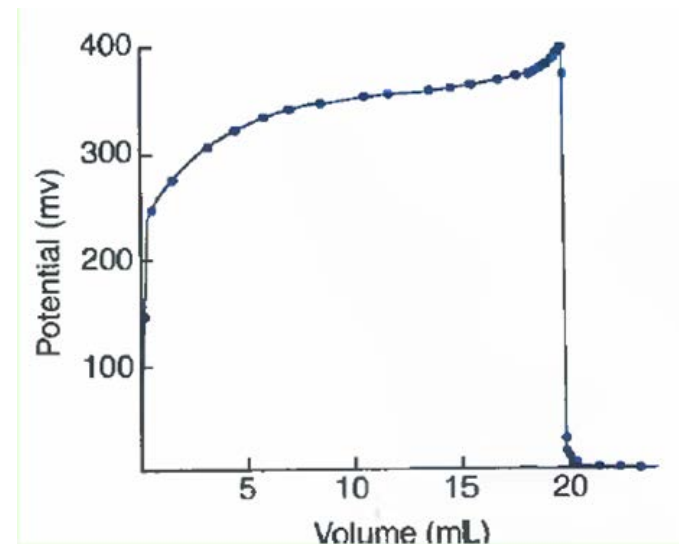


Figure1: Electrolysis cell of Coulometric Moisture Meter



II. Állandó potenciál mellett

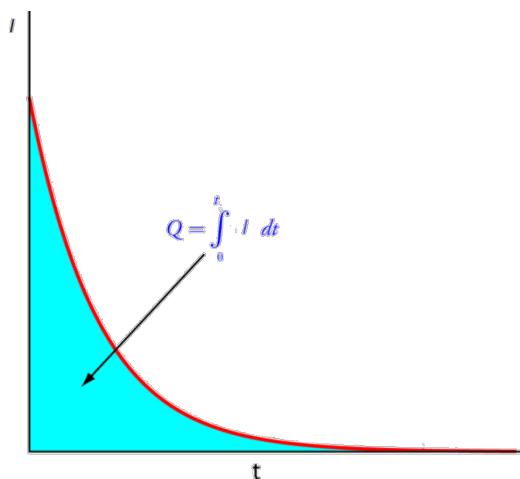
Az elektrokémiai folyamatban részt vevő anyag meghatározása a reakcióhoz szükséges töltésmennyiség mérésével.

Típusai: *direkt* és *indirekt* (titrálás).

Ha U állandó, ahogy fogy az elektródaktív anyag, csökken az I .

Ilyenkor a szükséges töltést az I - t függvény görbe alatti területe adja:

$$Q = \int_0^t I dt$$



- Állandó I mellett: időmérés
- Állandó U mellett: töltésmérés
- Végpont: lecsökken az áram (nincs szükség egyéb végpontjelzési módszerre)

Coulombmetriás titrálás

Előnyök:

- Nincs szükség bürettára, mérlegre, standardoldatokra
- Lényegében az elektron a standard, melynek mennyisége (Q) jól mérhető
- A titrálandó oldatban a reagens hígulást nem okoz
- Nem tárolható titrálószer is előállíthatók
 - pl. illékonyak: Br_2 , Cl_2 , I_2
 - pl. redoxi szembontból instabilak: Cr(II) , Cu(I) , Ag(II) , Ti(III)
- Változatos végpontjelzési lehetőségek: klasszikus indikálás, fotometria, elektrokémia (pl amperometria, potenciometria).

Hátrány:

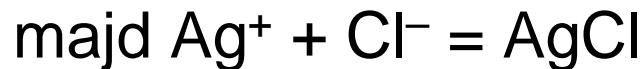
- bonyolultabb kísérleti berendezés, mint a klasszikus titrimetriában.

Coulombmetriás titrálás

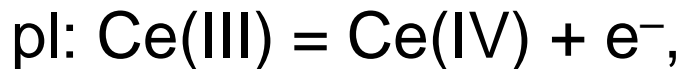
A titrálószer előállítása történhet:

➤ közvetlenül az elektród anyagából:

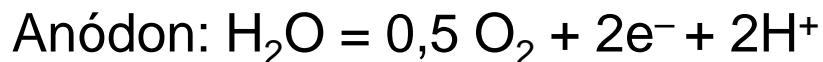
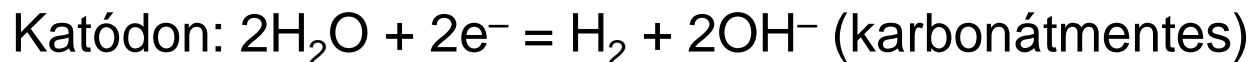
pl. Cl^- titrálása Ag^+ -ionnal, melyhez az Ag(I) az ezüstanódból származik: $\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$,



➤ az oldathoz adott valamilyen prekursorból:



pl: sav-bázis titráláshoz pontosan ismert koncentrációjú mérőoldat nyerhető Na_2SO_4 elektrolízisével

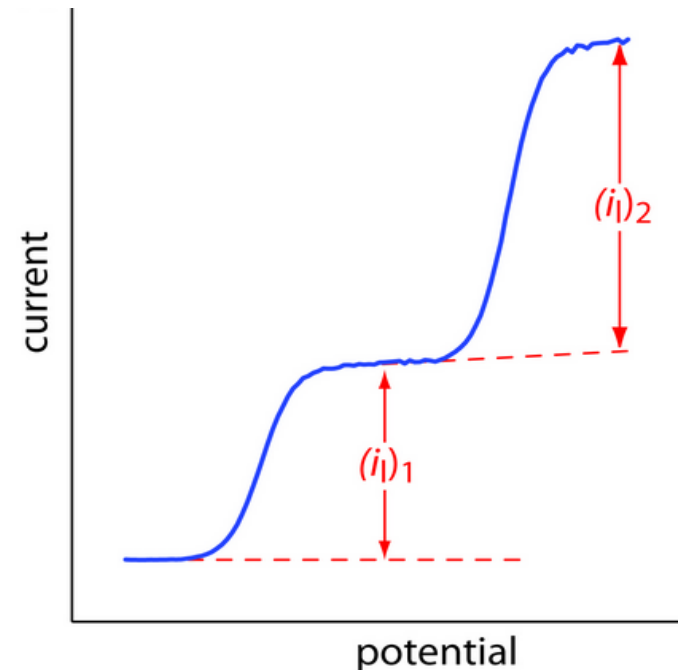


Voltammetria

- Olyan módszerek, melyek az elektrokémiai folyamatok során alkalmazott feszültség és ennek hatására jelentkező áramerősség közötti korrelációt használják analitikai célokra.
- Elektrolitba merülő két elektród (munka- és referenciaelektród) közé növekvő feszültséget kapcsolunk és az átfolyó áram erősségét mérjük → $I-U$ függvény: voltammetriás görbe

Lépcsőmagasság: mennyiségi analízis

Féllépcső potenciál: minőségi analízis



Csak akkor folyik áram a cellában, ha elektrokémiai folyamat történik!

Az elektrolízis részlépései

- az elektródaktív anyag transzportja* az elektródfelületre
- kölcsönhatás a felület és az elektródaktív anyag között pl: adszorpció, kémiai reakció (dehidratáció, komplex disszociációja) stb.
- elektronátlépés az elektródaktív anyag és az elektród között
- kölcsönhatás a termék és az elektród között (pl. kivált fém oldódása higanyban = amalgámképződés) vagy a termék távozása az elektródról

*transzportfolyamatok: migráció (elektromos tér miatt),
diffúzió (véletlenszerű hőmozgás miatt),
konvekció: fizikai erőhatás (keverés) miatt

Az elektrolízist befolyásoló tényezők:

- elektród anyagi minősége
- elektród előkezelése (felület)
- alkalmazott elektrokémiai módszer

➤ **Polarográfia:**

- leggyakoribb
- a mérőelektrod csepegő higanyelektrod
- nagy érzékenységű módszerek: tast polarográfia, váltóáramú polarográfia, differenciál impulzuspolarográfia

➤ **Inverz (stripping) voltammetria:**

- legérzékenyebb
- a mérőelektrod függő higanyelektrod

➤ **Ciklikus voltammetria:**

- redoxireakciók mechanizmusa

➤ **Amperometria:**

- titrálások

Polarográfia

Heyrovsky 1922: alapelv; 1959: Nobel-díj

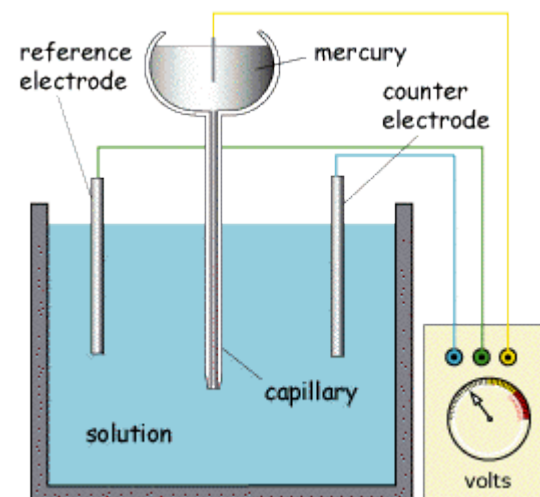
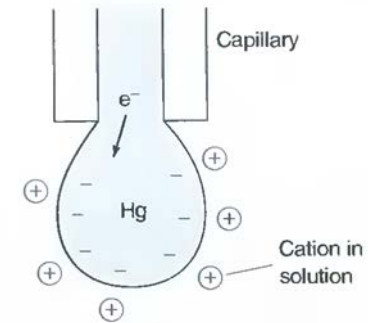
Mérőelektrod: csepegő higanyelektrod

előnyei:

- folyamatosan megújuló, reprodukálható felület
- frissülő elektrolit a cseppenést követően
- H^+ túlfeszültsége nagy, negatív std. potenciálú fémek (K^+ , Na^+) is vizsgálhatók
- amalgámképződés csökkenti a redukciós potenciált, ami könnyíti pl. az alkálifémek leválasztását
- a diffúziós áram reprodukálható és gyorsan beáll

hátrány:

- anódként alkalmazása korlátozott;



Polarográfia

Mérő/munkaelektrod: csepegő higanyelektrod

- általában: katód
- folyamatosan megújul, csepegési idő: 2 – 5 s

Referencia/viszonyító elektrod: nyugvó, nagy felületű Hg-tócsa vagy kalomelektrod

- anód (Hg-tócsa): olyan nagy a mérete, hogy a levált anyag a potenciált gyakorlatilag nem változtatja meg (nem polarizálódik)
- feltétel: állandó potenciál

Elektrolíziskor mindkét elektródon kémiai folyamat zajlik.

- **Egyik alapelv:** az elektródaktív anyag transzportja kizárólag diffúzióval történjen (ne legyen migráció és konvekció).
- Mivel a diffúziót az oldat koncentrációgrádiense szabja meg, ezért a lépcsőmagasság a c -től függ.

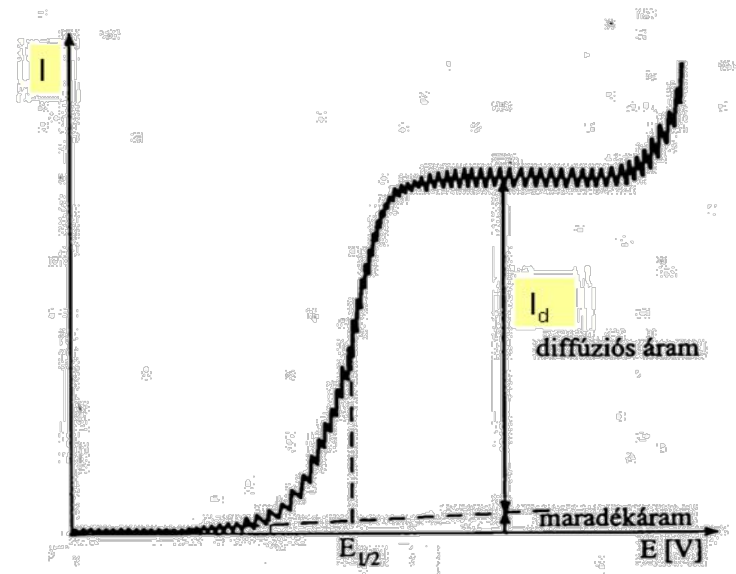
Polarográfia, áramok

Az elektródokra egyenletesen növekvő feszültséget kapcsolunk (a csepegő Hg-elektrodát polarizáljuk), akkor azon a *potenciálértéken*, amelyen az oldat valamely *komponense elektródreakcióba* tud lépni, *elektromos áram* indul meg.

maradékáram: az elektrokémiai folyamat előtti áram, csak kis mértékben növekszik a feszültséggel. Oka: szennyezők Faraday-árama, töltőáram.

Faraday-áram: az elektrokémiai folyamat következtében mérhető áram, jelentősen növekszik a feszültséggel.

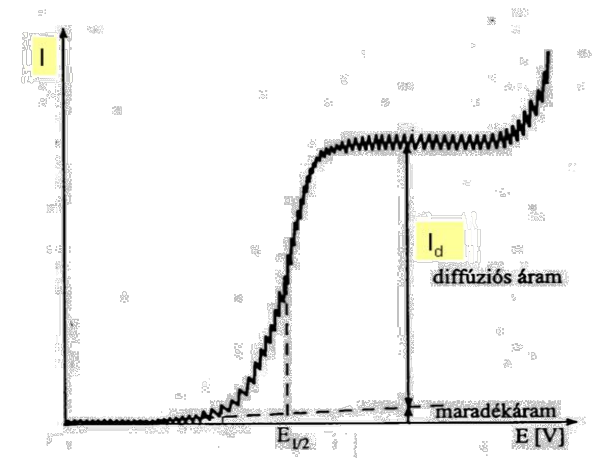
átviteli/migrációs/vándorlási áram: az elektródaktív anyag elektromos tér hatására létrejövő árama. Kiküszöbölhető vezető sóval (inert elektrolittal), mely növeli a vezetőképességet, de nem lép elektrokémiai reakcióba.



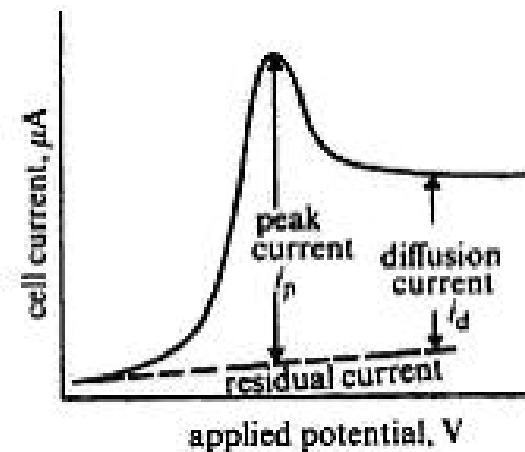
Polarográfia, áramok

Ha az elektródaktív anyag transzportja kizárólag diffúzióval történik, akkor az elektrokémiai reakció sebességét (és a Faraday-áram nagyságát) a diffúzió sebessége szabja meg. Ekkor beszélünk *diffúziós áramról*.

Diffúziós határáram: az áramerősség nem növekszik korlátlanul. Az a határérték, ahol függetlenné válik az I a feszültségtől, a határáram. Azért nincs további növekedés, mert az összes elektródra érkező részecske átalakul.



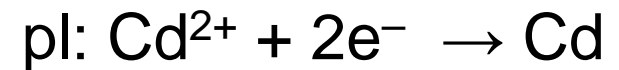
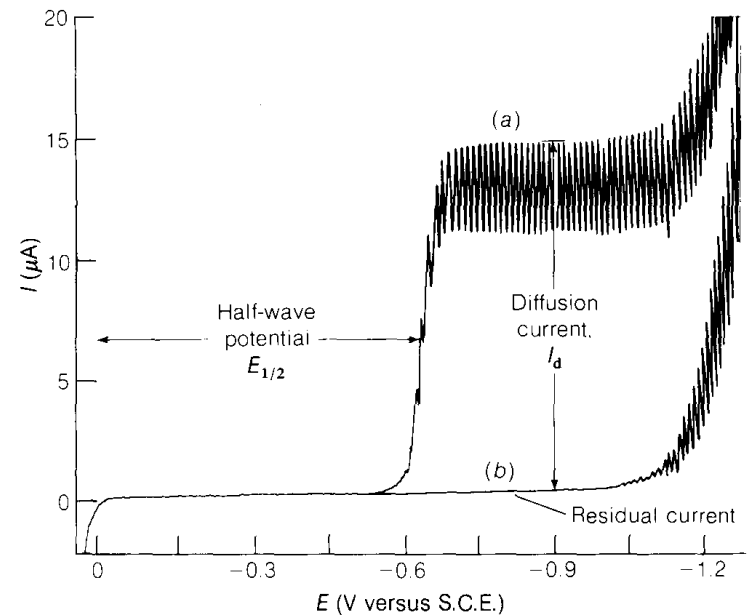
Csúcsáram: ha függő (nem megújuló felületű) elektróddal történik a mérés, akkor az I - U görbe maximumot mutat. A maximumot nevezik csúcsáramnak.



(b)

Polarogram, polarográfiás görbe

- Míg a referenciaelektrodhoz képest csak kissé negatívabb a mérőelektrod potenciálja, nem indul meg a kation redukciója, ekkor csak kis maradékáram folyik a rendszerben.
- Kellően negatív potenciál esetén, megkezdődik a fémion redukciója és megnő az áramerősség. A képződött fém oldódik a Hg-cseppben és amalgámot képez.
- A meredek áramnövekedés után egy telítési szakasz következik: az elektrod felületén lejátszódó reakció sebességét az szabja meg, hogy milyen gyorsan jutnak el a kationok az oldatfázisból az elektrodra (diffúzió).
- Az áramerősség határértéke arányos a kation oldatbeli koncentrációjával.



Polarográfia, diffúziós határáramok

Csepegő Hg-elektrodon a határáram értékét az **Ilkovic-egyenlet** adja meg:

$$I_d = cKnD^{\frac{1}{2}}v_m^{\frac{2}{3}}t^{\frac{1}{6}}$$

I_d : diffúziós határáram

c : koncentráció

K : állandó

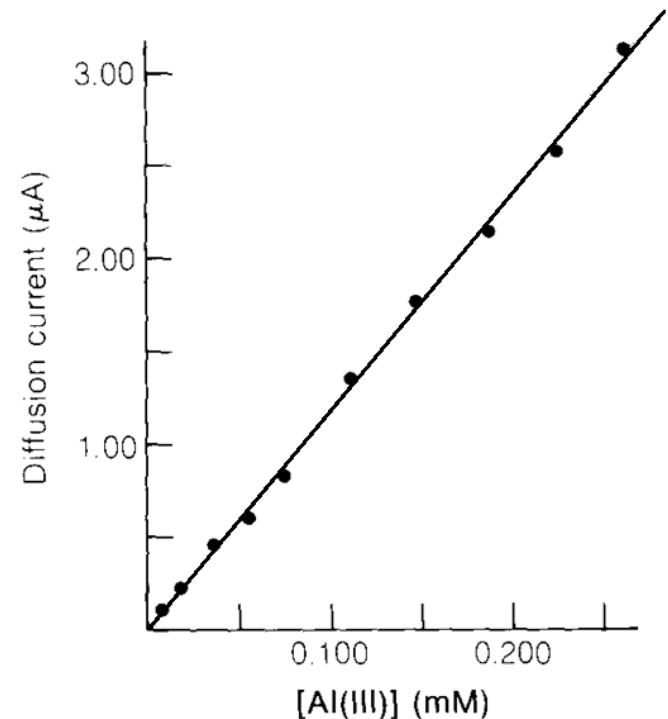
n : töltésszám-változás

D : diffúziós állandó

v_m : a Hg áramlási sebessége (mg/s)

t : a Hg-csepp élettartama

$$I_d \sim c$$



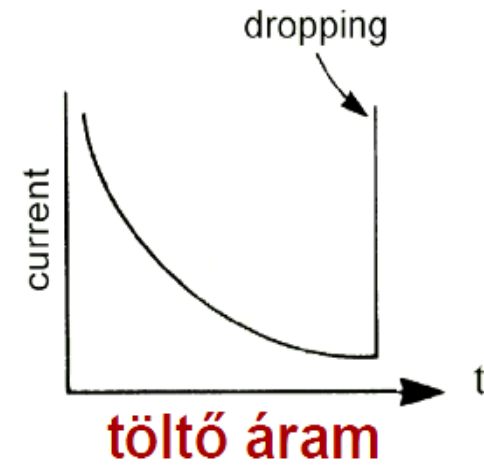
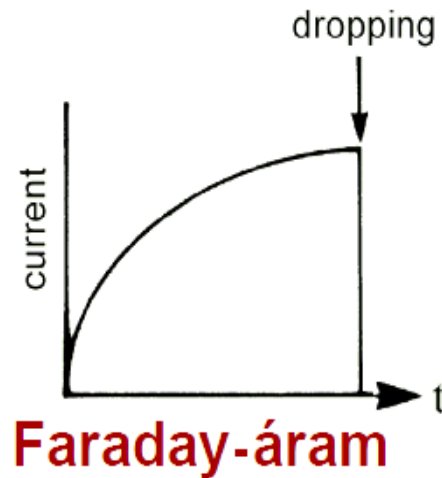
kalibrációs módszer, standard addíciós módszer, titrálás
szelektív, érzékeny, pontos, gyors, 10^{-3} - 10^{-5} M

Nagy érzékenységű polarográfiás módszerek

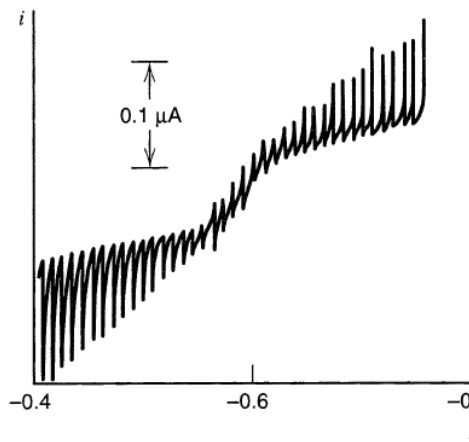
I. *Tast-polarográfia:*

- Faraday- és töltő áram változása a Hg-csepp élettartama alatt:

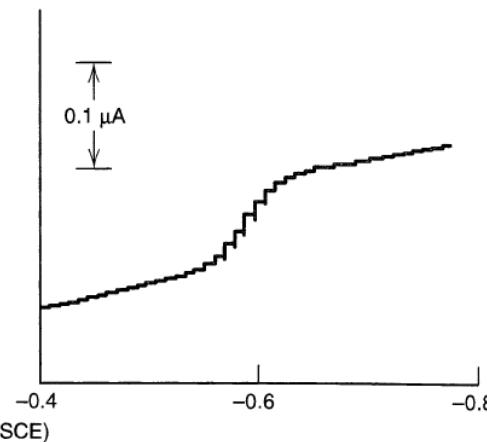
áramerősség mérése nem a csepp teljes élettartama alatt, csak közvetlenül a lecseppenés előtt



normál



Tast



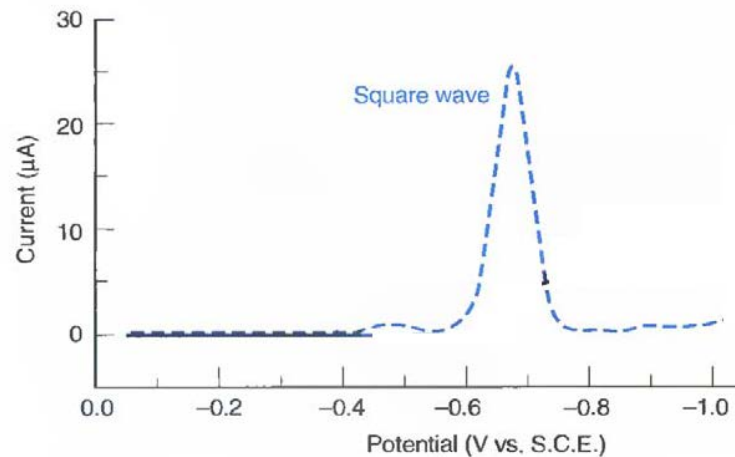
Nagy érzékenységű polarográfiás módszerek

II. Váltóáramú polarográfia:

- Normál polarográfiával (egyenáram) csak akkor vizsgálható többkomponensű minta, ha a féllépcső potenciálok között kellően nagy a különbség (legalább 0,2 V) és hasonló a koncentrációjuk.
- Váltóáramú polarográfia: lineáris egyenfeszültségre váltófeszültséget (négyyszög v szinusz) kapcsolnak

polarogram: maximumgörbe

→ közeli csúcsok is megkülönböztethetők (0,05 V)



III. Differenciál impulzuspolarográfia:

Tast és váltóáramú kombinációja: Hg-csepp élettartamának végén négyyszögimpulzust kapcsolnak (kettős tast-elv)

10^{-8} M kimutatási határ

Inverz (stripping) voltammetria

Nem csepegő, hanem függő higanyelektród

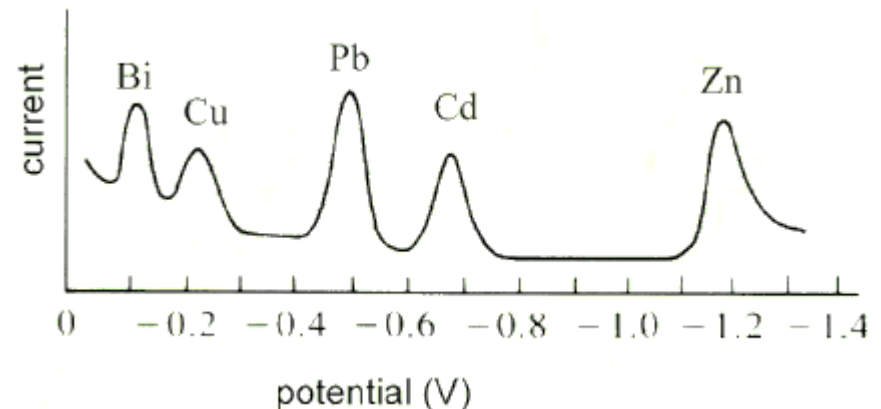
Meghatározni kívánt komponenst a munkaelektrodon elektrolízissel dúsítjuk (katódos redukció), majd a dúsítással ellentétes irányú polarizációval a felületről leoldjuk (anódos oxidáció). A visszaoldás során áthaladó áramerősséget mérjük.

A stripping voltammetria két fő lépése: dúsítás és visszaoldás (stripping).

Érzékenység növelés:

- nagy érzékenységű polarográfia: töltő áram csökkentése (10^{-6} - 10^{-8} M)
- inverz voltammetria: dúsítás (10^{-9} M)

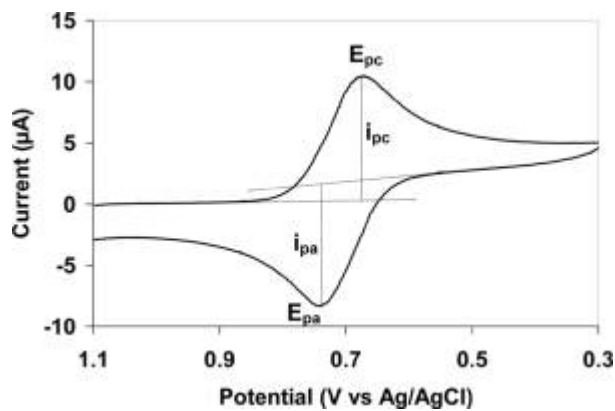
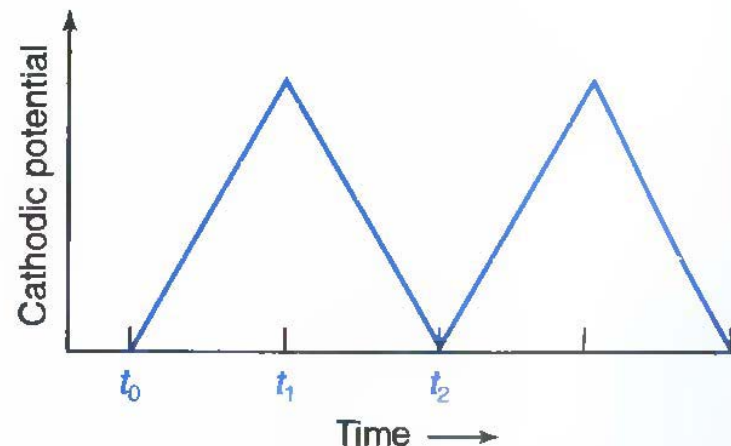
Összetett minták (pl: szennyvíz) elemzése



Ciklikus voltammetria

Állandó felületű elektródot és háromszög alakú polarizációs potenciál-idő függvényt (munkafüggvényt) alkalmaznak.

A háromszöggel egy ciklusnak felel meg: első félciklusban negatív irányba polarizáljuk a munkaelektrodát (katód), majd megfordítjuk a polarizációt (anód).



Első félciklus terméke az ellentétes irányú polarizáció hatására visszaalakulhat a kiindulási anyaggá
→ információ tartalom az elektródreakció reverzibilitására

Amperometria

- Voltammetriás áram koncentrációfüggése titrálás végpontjelzésére is alkalmas.
- Állandó potenciált alkalmazva a mérendő komponens által szolgáltatott áramerősséget mérjük a titrálószer függvényében.
- Fogy a mérendő anyag → lineárisan csökken az áramerősség, töréspont jelzi a végpontot.
- Az aktív (munka) elektród szelektív biopolimer-bevonattal is ellátható (pl. enzimek, antitestek)
- Számos eszközt (szenzort) fejlesztettek ki ezen az alapelven:
pl. **vércukorszintmérő** bioszenzor, oldott oxigén mérése, toxikus gázok mérése

Amperometria, vércukorszintmérő készülék

