

Műszeres analitika I. Elektroanalitika, pH-potenciometria

Dr. Andrási Melinda



**DEBRECENI
EGYETEM**



Elektroanalitikai módszerek

Elektródok felületén valamilyen kémiai változás következik be.
Feszültség vagy áramjeleket mér.

Minden elektroanalitikai mérőműszer tartalmaz elektródokat.

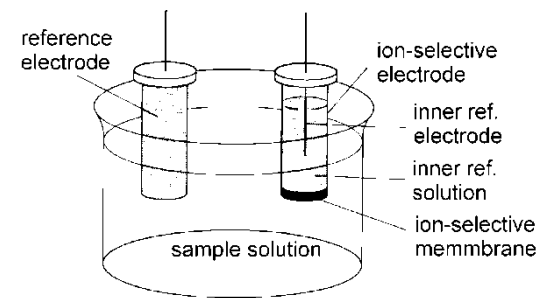
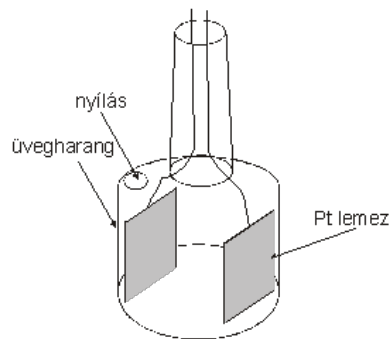
- Voltammetria
- Potenciometria
- Coulometria
- Elektrogravimetria
- Konduktometria

Elektroanalitikai módszerek

- Mérőcella
- két elektród
- elektrolit

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

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

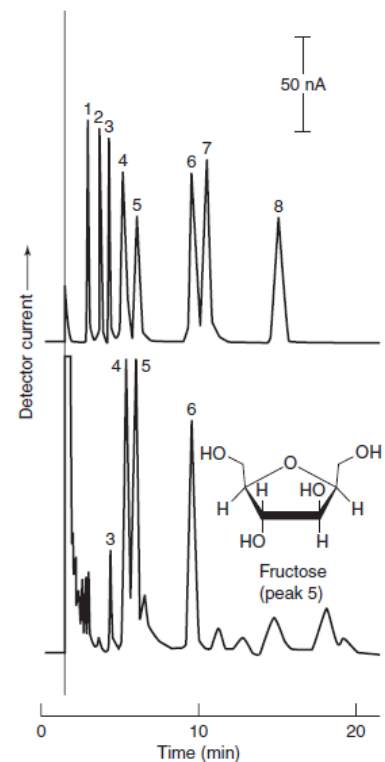


Konduktometria:	vezetőképesség
Potenciometria:	nulla áramerősség mellett potenciál
Voltammétria:	ellenőrzött potenciálon áramerősség
Coulombmetria:	átfolyó töltés
Elektrogravimetria:	töltés hatására levált tömeg

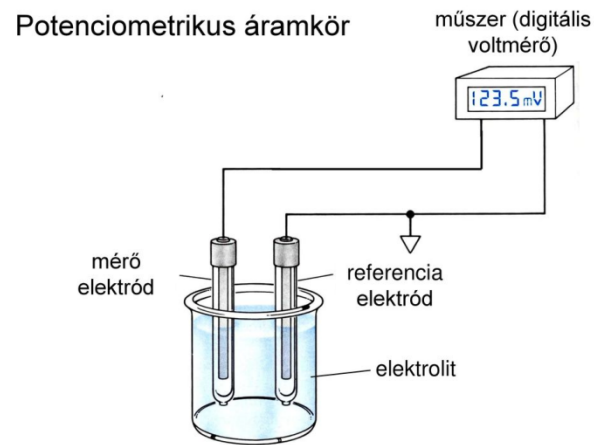
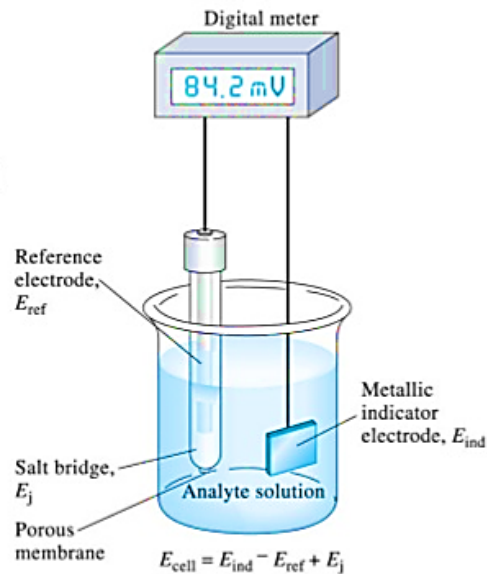
Elektroanalitikai módszerek

- Egyik legelterjedtebb módszer család.
- Alapokat XX. sz. elején rakták le, azóta töretlen népszerűség.
- Közvetlen és közvetett (titrálásos) mérések.
- Kémiai- és bioszenzorok
- Detektor egyéb technikák számára pl: anioncserés kromatográfiával cukrok szétválasztása, majd Cu-elektrodon történő oxidációval detektálás.

Brand	Sugar concentration (g/L)			
	Glucose	Fructose	Lactose	Maltose
Budweiser	0.54	0.26	0.84	2.05
Bud Dry	0.14	0.29	0.46	—
Coca-Cola	45.1	68.4	—	1.04
Pepsi	44.0	42.9	—	1.06
Diet Pepsi	0.03	0.01	—	—



Potenciometria



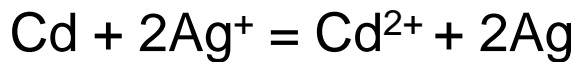
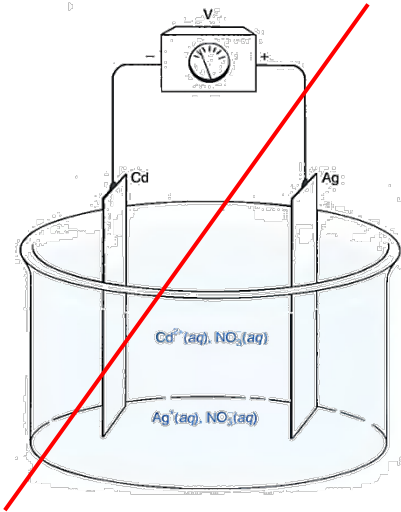
Elektródpotenciál: A galván cella elektromotoros ereje, melynek egyik elektródja a mérőelektród, másik a standard hidrogénelektród.

$$E = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref}$$

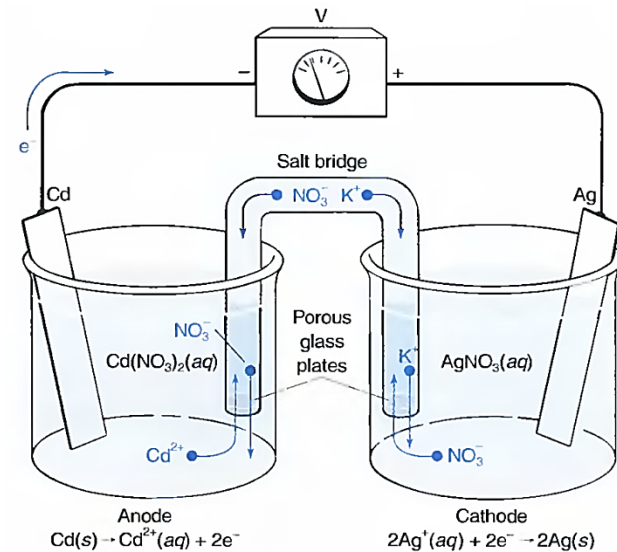
E: elektromotoros erő (EMF), ε_{ind} , ε_{ref} : elektródpotenciálok

Potenciometria, elektrokémiai (galván) cella

Olyan elektrokémiai cella melyben egy spontán lejátszódó kémiai reakció elektromos energiát generál.

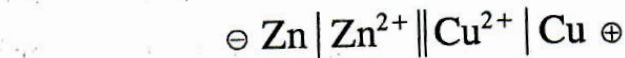
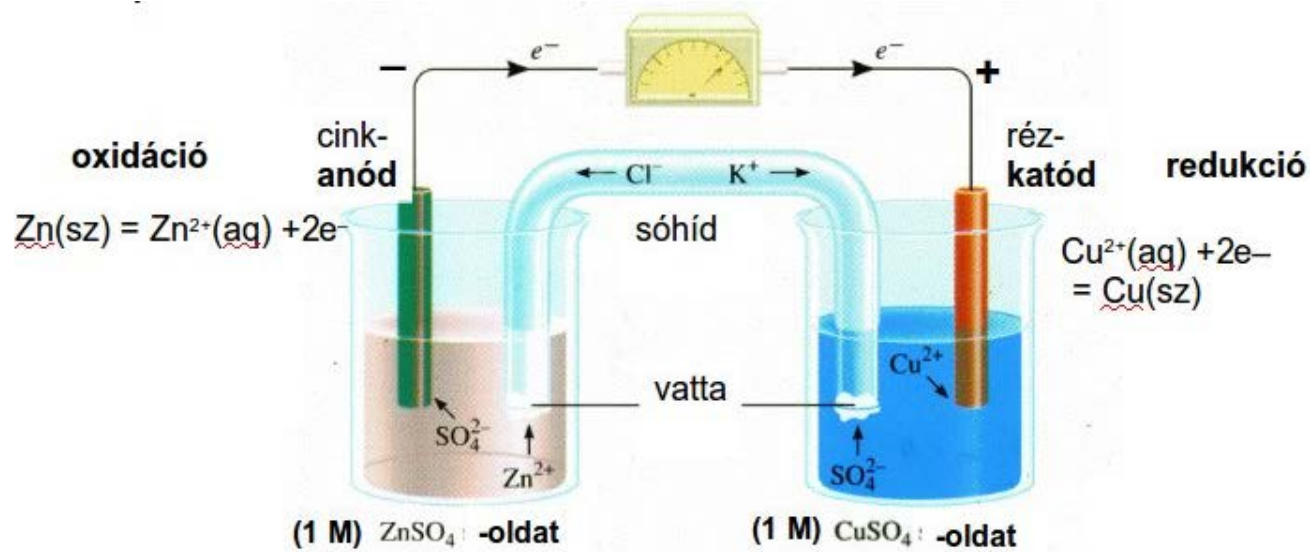


Spontán lejátszódik, de nem termel energiát.



Ha a két félreakció térben elkülönül, akkor áramkör hozható létre és a mozgó töltés energiát termel.

Potenciometria, elektrokémiai (galván) cella



|: fázishatár; ||: folyadék - folyadék határfelület

Alapvető követelmény: áram ne folyjon az áramkörben és csak az indikátorelektrod potenciálja változzon a mérés során.

IUPAC konvenció:

- Félcella reakciókat mindig redukcióként írjuk le.
- A baloldali cella ahol az oxidáció történik.

Potenciometria

A mérés során az egyik elektród potenciálját állandó, míg a másik elektród potenciálja a Nernst-egyenlet szerint függ a mérni kívánt komponens koncentrációjától.

Ekkor a galván cellán mért feszültség felhasználásával a keresett komponens koncentrációja meghatározható.

Az **állandó** potenciálú elektródot **referencia-** (vonatkoztatási, viszonyító) elektródnak, míg a másikat **indikátor-** (mérő) elektródnak nevezzük.

Elektródpotenciál: A **galván cella elektromotoros ereje**, melynek egyik elektródja a mérőelektród, másik a standard hidrogénelektród.

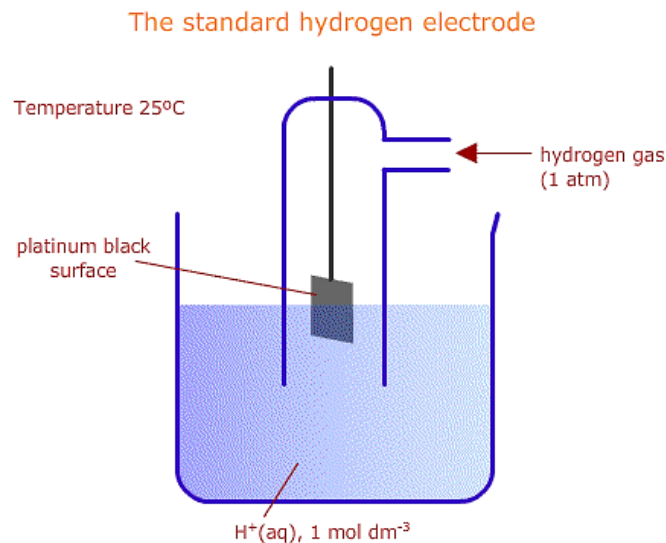
$$E = \varepsilon_{\text{ind}} - \varepsilon_{\text{ref}}$$

E: elektromotoros erő (EMF), ε_{ind} , ε_{ref} : elektródpotenciálok

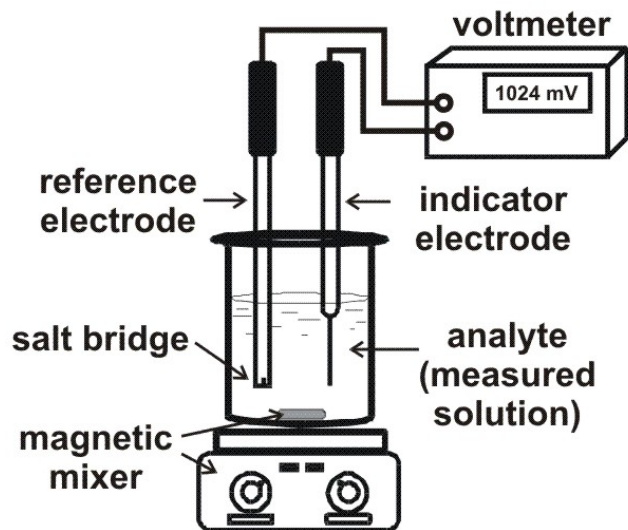
Potenciometria

Konvenció alapján a standard hidrogénelektrod (SHE; Pt-elektrod, 1 M HCl oldat 1 atm nyomású hidrogénatmoszférában) potenciálját zérusnak vesszük (0,0 V).

A gyakorlatban olyan referenciaelektrodokat (általában másodfajú elektrodokat; lsd: később) alkalmazunk, melyek potenciálját SHE ellen határozták meg.



Potenciometriás mérőműszer



A módszer elve

Elektroanalitikai módszer, amely során egy elektrolitoldatba merülő két elektródból összeállított elektrokémiai cella elektródjai között fennálló potenciálkülönbséget mérjük.

Az elektródok felületén kialakuló elektródpotenciálok közvetlenül nem határozhatók meg, csak a két potenciál különbségének a regisztrálására van lehetőségünk.

A mért jel elnevezése és fizikai tartalma

Az elektródpotenciál (E) és az azt kialakító elektroaktív komponens koncentrációja közötti összefüggést a Nernst-egyenlet írja le.

Potenciometria, Nernst egyenlet, elektromotoros erő

Az elektródpotenciál (E) és az azt kialakító elektroaktív komponens koncentrációja közötti összefüggést a Nernst- egyenlet írja le.

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

ε^0 : standard elektródpotenciál

R: egyetemes gázállandó

T: abszolút hőmérséklet

n: oxidált és redukált formák oxidációs számának a különbsége

F: Faraday-féle szám

c_{ox} , c_{red} : a komponens oxidált illetve redukált formáinak a koncentrációja

298 K-en és híg oldatokban:
$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,0591}{n} \cdot \ln \frac{c_{ox}}{c_{red}}$$

$$E = \varepsilon_{ind} - \varepsilon_{ref}$$

$$E = \varepsilon_{katód} - \varepsilon_{anód}$$

E: elektromotoros erő (EME/EMF), ε_{ind} , ε_{ref} : elektródpotenciálok

Referencia vagy vonatkoztatási elektród

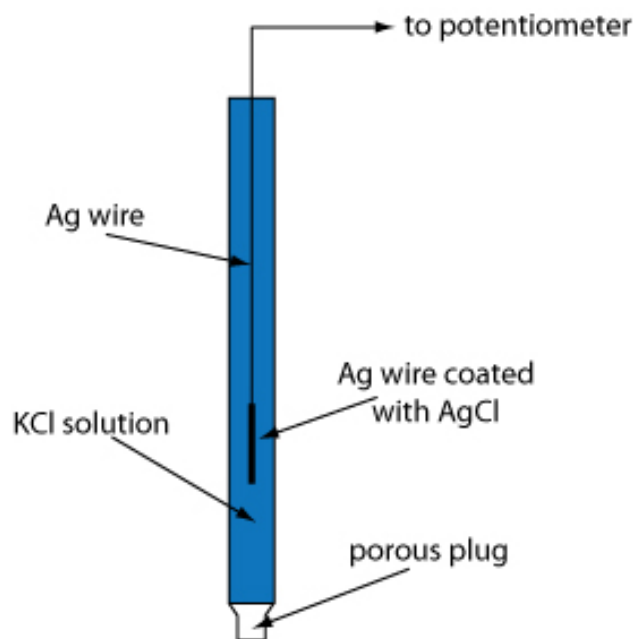
Másodfajú fémelektrod, egy fémből áll, amely rosszul oldódó sóját és a só anionjának egy jól oldódó sóját tartalmazó oldatba merül.

➤ **ezüst/ezüst-klorid elektród:** $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$

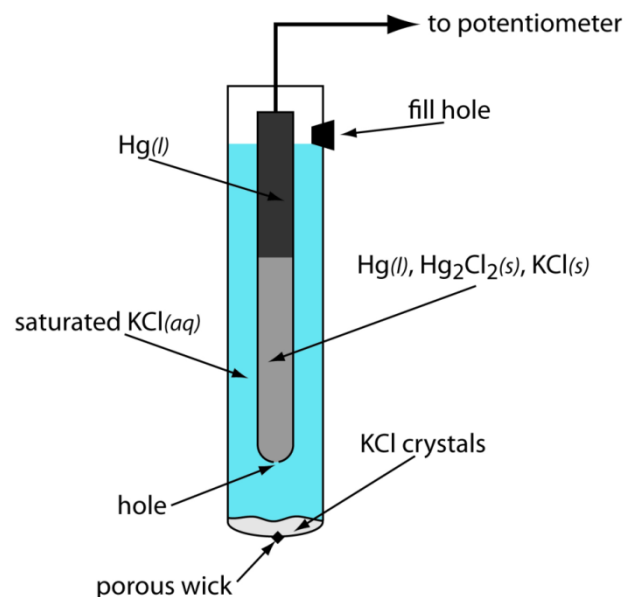
➤ **kalomel elektród:** $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$

Ezeknek a másodfajú elektródoknak a potenciálja állandó (ha $[\text{Cl}^-] = \text{állandó}$ és $T = \text{állandó}$).

Ag/AgCl-elektrod

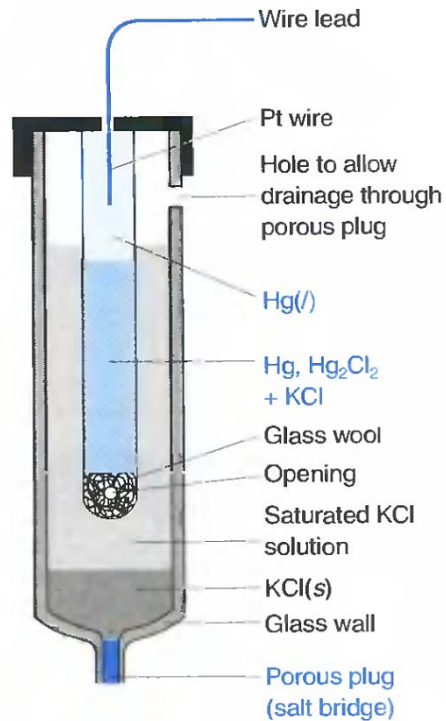


Kalomel-elektrod



Referencia vagy vonatkoztatási elektród

Kalomelelektrod



Ha az anion koncentrációja változatlan, az elektród potenciálja is változatlan.

$$\varepsilon = \varepsilon^0 - 0.0591 \lg[\text{Cl}^-]$$

Telített kalomel-elektrod (SCE):

$$\varepsilon^0 = +0.2412 \text{ V (1 bar, 25 } ^\circ\text{C)}$$



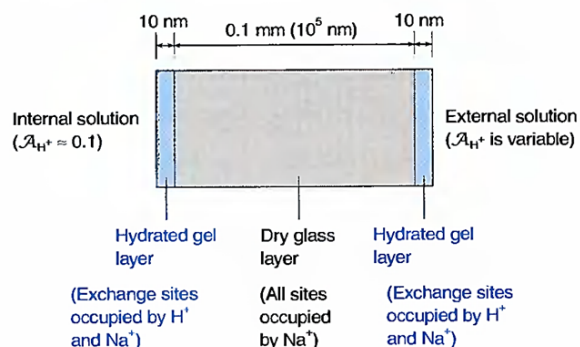
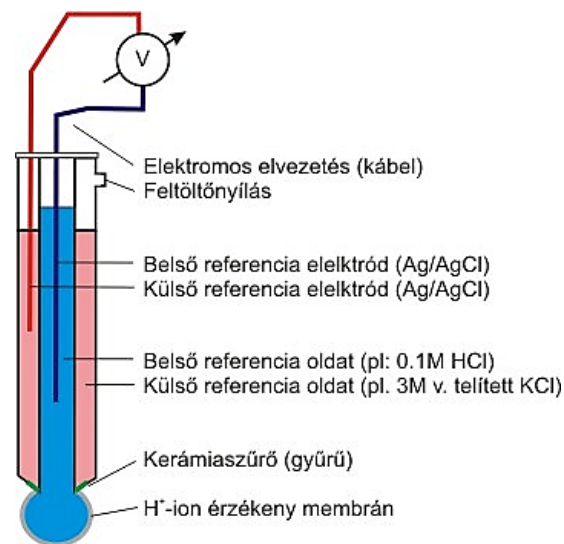
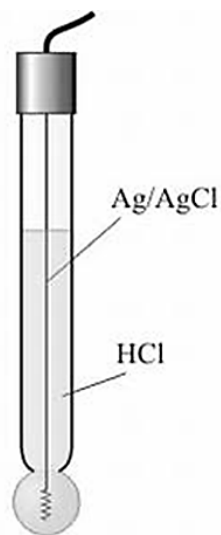
Indikátorelektrodok

Gyorsan és reverzibilisen változtatja a potenciálját a mérni kívánt ion koncentrációjának a változásával.

- Ion szelektív fém elektrodok
 - pl. inert nemesfém Pt, Au fémelektrodok
- Ion szelektív membránelektrodok
 - pl. hidrogénion szelektív elektrod, fluoridion szelektív elektrod
- gáz és enzim szelektív elektrod
 - Pl. CO₂ szelektív elektrod, ureáz szelektív elektrod

A membránelektrodok csak egy adott ion vagy molekula mennyiségével arányos potenciált hoznak létre. Ez úgy alakul ki, hogy a membrán belső oldalán egy zárt térben referenciaoldat van, míg a membrán külső része a vizsgált oldattal érintkezik. A membrán belső és külső részén eltérő töltés alakul ki amely az ún. membránpotenciált eredményezi.

Üvegelektrod, H⁺ szelektív elektrod



A belső elektrod potenciálja állandó, az üvegelektrodon mért potenciálváltozás a membrán külső oldalán kialakuló potenciálváltozással egyezik meg.

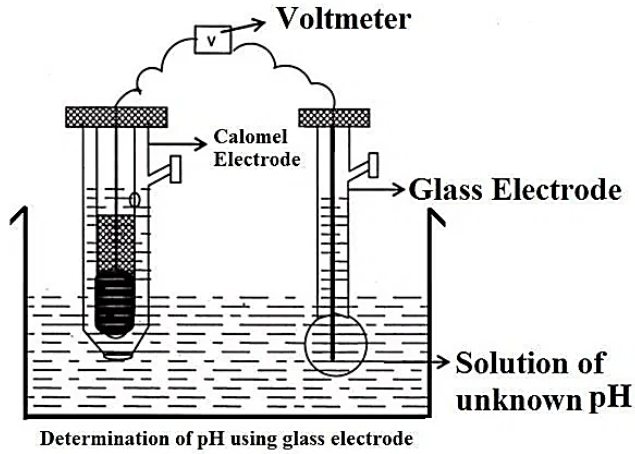
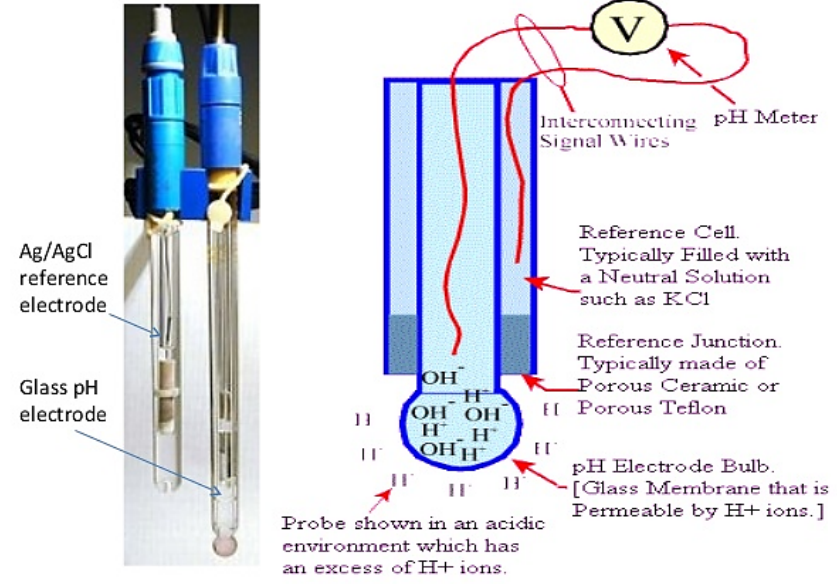
duzzasztott üveg-száraz üveg-duzzasztott üveg

Belül: pufferoldat

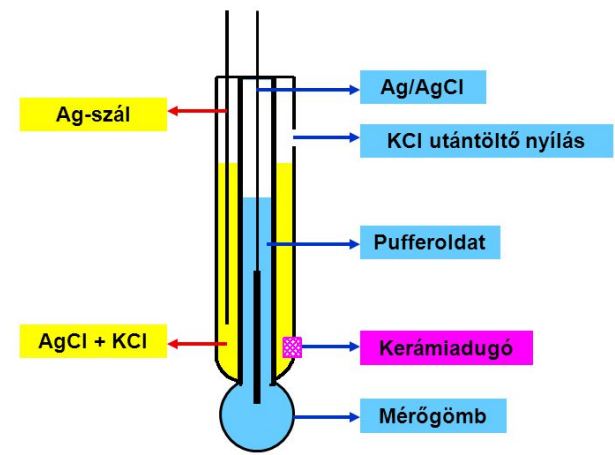
Kívül: mérendő oldat

Üvegelektrod, H⁺ szelektív elektrod

Construction of pH Glass Electrode

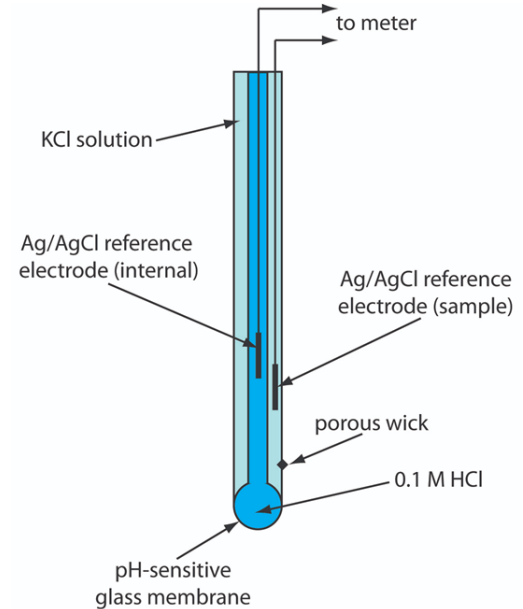


A kombinált üvegelektrod felépítése



Üvegelektrod, H⁺ szelektív elektrod

- Speciális üvegmembrán két oldala közötti potenciálkülönbséget méri.
- A belső elektródtér pufferoldatot tartalmaz → belső felület potenciálja állandó.
- A belső vonatkoztatási elektrod potenciálja szintén állandó → pH-mérés során az üvegelektrodon mért potenciálváltozás a külső elektródfelületen kialakuló potenciálváltozással egyezik meg.
- Nagyon széles koncentrációtartományban ad lineáris jelet (pH 2-12); a kisebb és nagyobb pH-jú oldatokban: sav-, illetve alkáli-hiba lép fel.

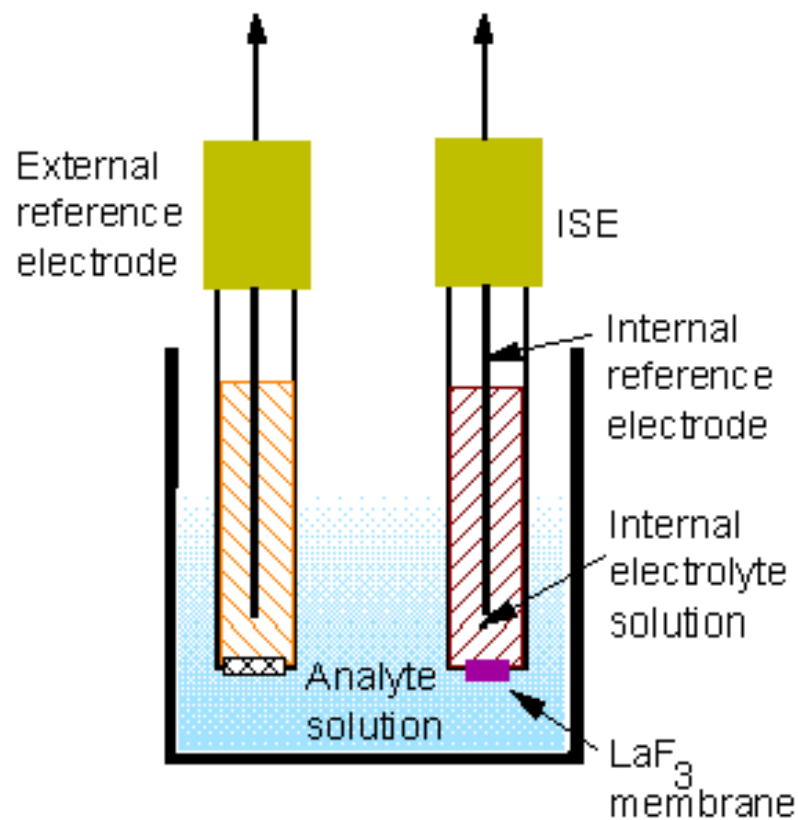


$$\varepsilon = \frac{RT}{F} \ln \frac{H_{\text{külső}}^+}{H_{\text{belső}}^+}$$

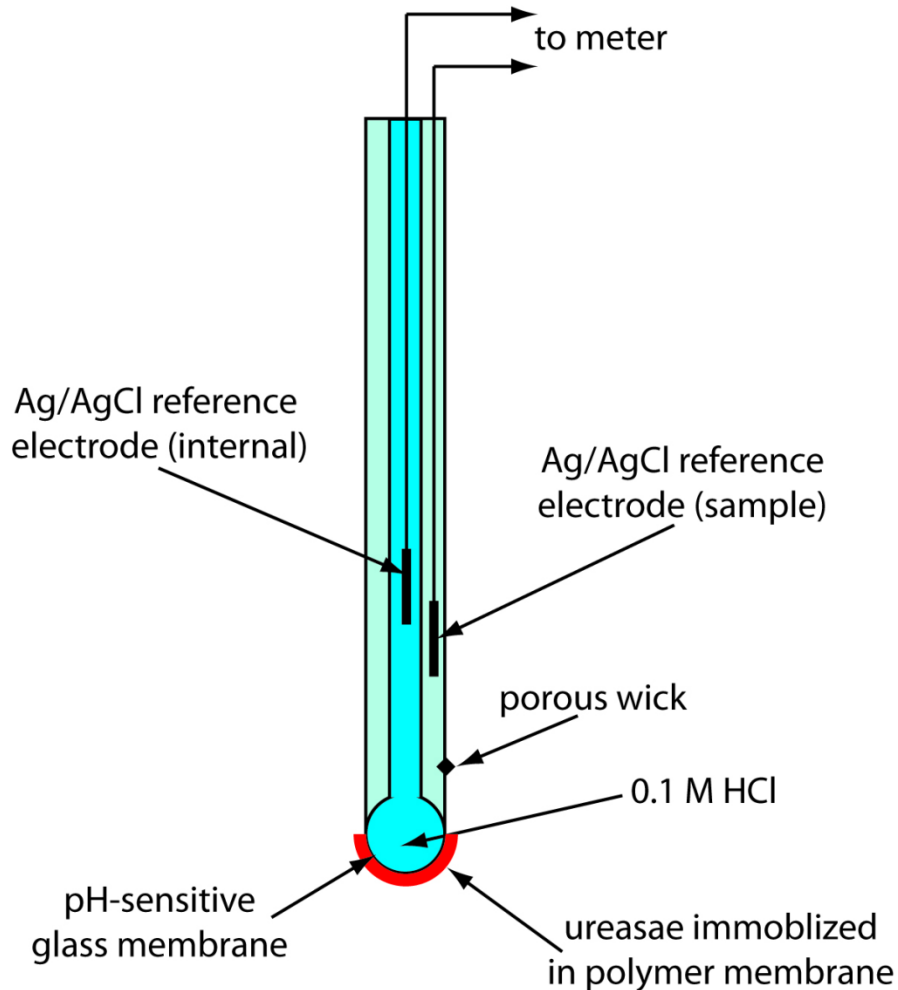
$$\varepsilon = K + \frac{RT}{F} \ln H_{\text{külső}}^+$$

F⁻ - szelektív elektród

A fluoridion szelektív elektród egy LaF₃ membránt tartalmaz, amely belülről egy állandó fluoridion koncentrációjú oldattal érintkezik. Az elektródot eltérő fluoridion koncentrációjú oldatokba helyezve a LaF₃ kristály külső oldalán eltérő potenciálok alakulnak ki, így az elektród [F⁻] mérésére lesz alkalmas.



Enzim szelektív elektród

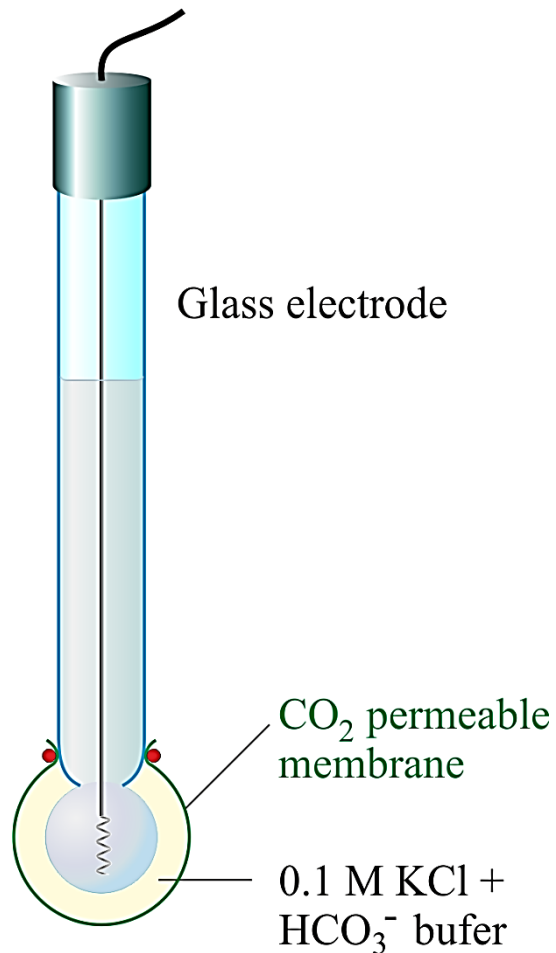


- Üvegelektrodra enzim réteget visznek fel.
pl. karbamid meghatározásához ez az enzim ureáz. Az ureáz a karbamidot ammóniává bontja, mely pH változást eredményez.

Enzim szelektív elektródok előnye:

- rendkívül szelektív
- nagy érzékenység

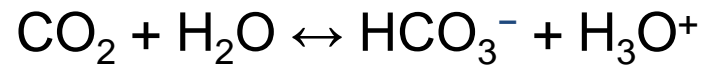
CO₂ szelektív elektród



➤ A CO₂ áteresztő membránon belül HCO₃⁻ iont tartalmazó pufferben elhelyezkedő üvegelektrod.

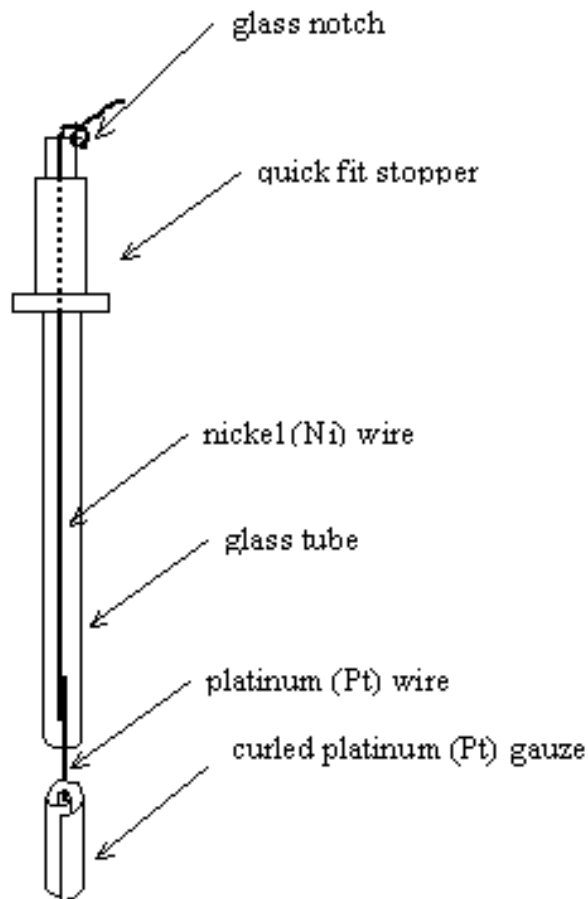
➤ A membránon csak a CO₂ tud áthatolni, a bement CO₂ arányában pH változás történik.

➤ A folyamat a következő egyenleten alapszik:



➤ Sok CO₂ csökkenti a pH-t.

Inert fémelektród, platina elektród



- Használható potenciálváltozással járó redoxi titrálások végbemenetelének a detektálására.
- A Pt elektród potenciálja a Nernst egyenletnek megfelelően fog függeni az oxidált és redukált formák koncentrációjától.
- A Pt elektródon kialakult potenciált számszerűsíthetjük, ha egy referenciaelektród segítségével elektrokémiai cellát (galvánelem) állítunk össze és mérjük a két elektród potenciáljának különbségét.

Potenciometriás analízis

Két területe ismert:

➤ **Direkt potenciometria**

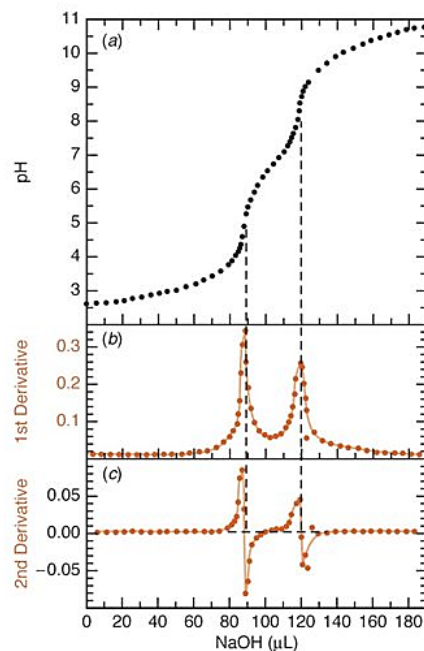
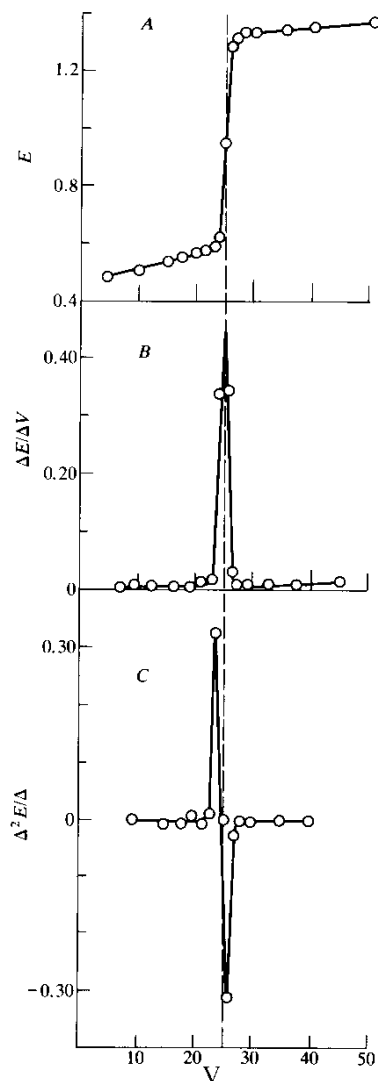
A mérendő feszültség pontos értékére vagyunk kíváncsiak, amelyből a Nernst-egyenlet alapján a keresett mintabeli komponens koncentrációja közvetlenül meghatározható.

pl. **egy minta pH-jának közvetlen mérése**

➤ **Potenciometrikus titrálás**

A keresett komponenst ismert koncentrációjú reagenssel visszük kémiai reakcióba, és a titrálás során a mért feszültség értékeket a titrálószer térfogatának a függvényében ábrázolva titrálási görbét veszünk fel. Az ekvivalenciaponthoz tartozó mérőoldat térfogatot keressük (titrálási görbe inflexiós pontja).

Potenciometriás analízis



titrálási görbe

(logaritmikus görbe:
a végpontnál ugrás
következik be!)

első derivált (*maximum-görbe*)

második derivált (*előjelet vált*)

Fontosabb paraméterek:

- adagolás sebessége
- egyensúly beállításához szükséges idő
- megengedett potenciálcsúszás
- az ekvivalenciapont definíciója (dE/dv)