



Elektroanalitikai módszerek

Elektroanalitikai módszerek

- A rendszer gerjesztése („gerjesztő bemenőjel”) vagy a válaszjel elektromos természetű
- A válaszjelet az alkotó komponens(ek) koncentrációjával, illetve a teljes mennyiséggel hozhatjuk kapcsolatba.
- Elektródok segítségével végrehajtott analitikai mérések

Elektroanalitikai módszerek

Határfelületi módszerek

Statikus módszerek
($I = 0$)

Potenciometria
EME

Potenciometriás titrálás
térfogatmérés

Dinamikus módszerek
($I > 0$)

Kontrollált feszültség

Voltametria
 $I = f(E)$

Amperometriás titrálás
térfogat

Elektrogravimetria
tömeg

Coulombmetria állandó
feszültségen

Konstans áramerősség

Coulombmetriás titrálás
 $Q = I t$

Elektrogravimetria
tömegmérés

Ionvándorláson alapuló módszerek

Vezetőképességmérés
($G = 1/R$)

Vezetőképességmérés titrálás
(*térfogat*)

Oscillometria
induktivitás, kapacitás

Dielektrometria
dielektromos állandó

A meghatározás lényege

Az általában

két elektródból és egy elektrolit-oldatból álló **mérő cella** olyan, a vizsgált anyag koncentrációjától valamilyen módon függő fizikai tulajdonságát mérjük, amely:

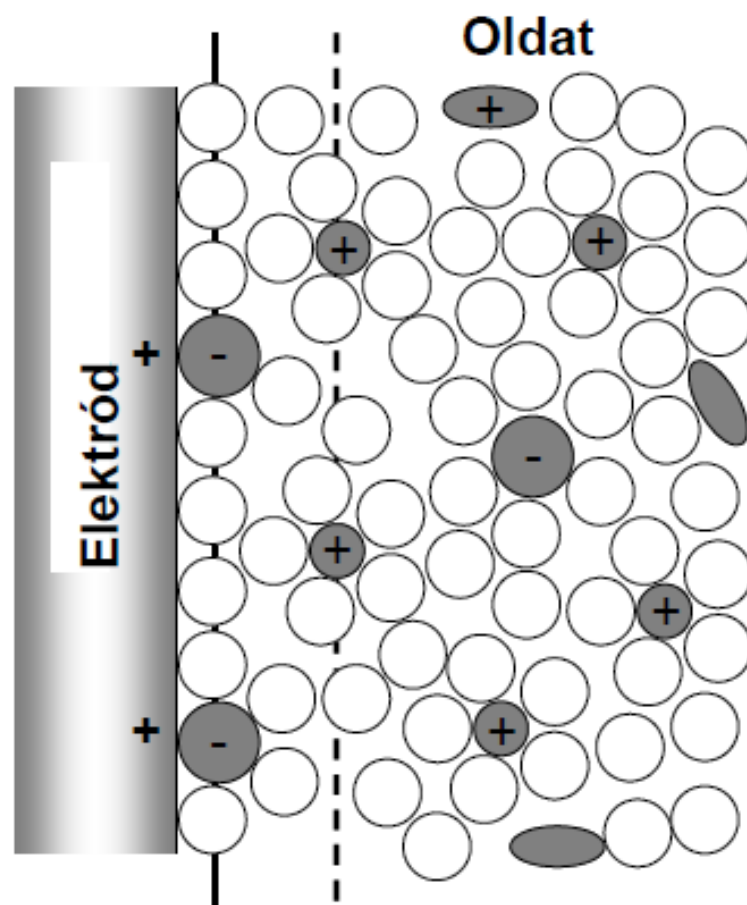
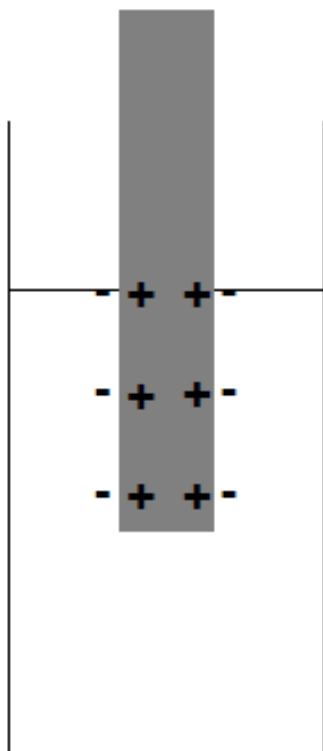
- az elektród és elektrolit érintkezési felületén, az ún. fázishatáron lejátszódó,
- illetve az elektrolit oldat áramvezetéssel kapcsolatos jelenségének

következménye.

Elektrokémiai alapfogalmak

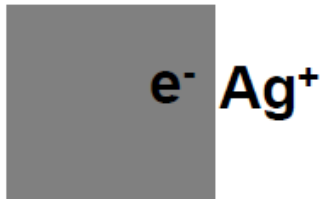
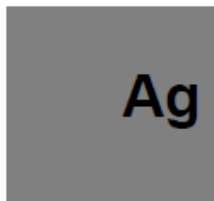
- **Elektrolit**: szabadon mozgó elektronokat tartalmazó oldat vagy olvadék.
- **Elektród**: az elektrolit oldattal közvetlenül érintkező fémes vezető.
- **Fémes vezető** : fémhuzal, amely összeköti az elektródokat, biztosítja az elektronok áramlását.
- **Elektródpotenciál fogalma**: Az elektród és az oldat közötti egyensúlyi elektromos potenciálkülönbség.
- **Elektromotoros erő** : A két elektród közötti maximális feszültség(potenciálkülönbség), amit akkor mérünk, ha a galvánelemben nem folyik áram.
- **Oxidáció; Redukció**

Az elektród/elektrolit határfelületen potenciálkülönbség alakul ki:
elektrokémiai kettősréteg



Elektrokémiai kettősréteg

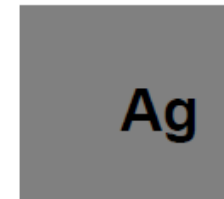
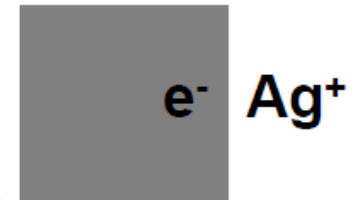
Elektród Elektrolit



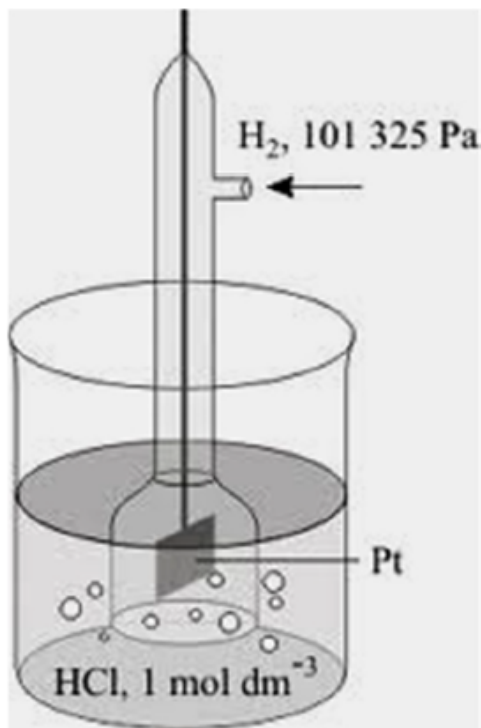
- **Kettősréteg kialakulásának oka:**

- az ion kémiai potenciálja a fémben és az elektrolitban eltérő
- bemerítés után folyamat indul meg, a fémion az alacsonyabb potenciálú helyre vándorol
- a kialakuló elektromos tér megállítja a folyamatot
- dinamikus egyensúly: folyamatosan oldódik és kiválik a fém, látszólag nem történik semmi (pl. ha lemérnénk, nem látnánk súlynövekedést)
- a dinamikus egyensúly az anyagi minőségtől és koncentrációtól függ

Elektród Elektrolit



Elektródfolyamat

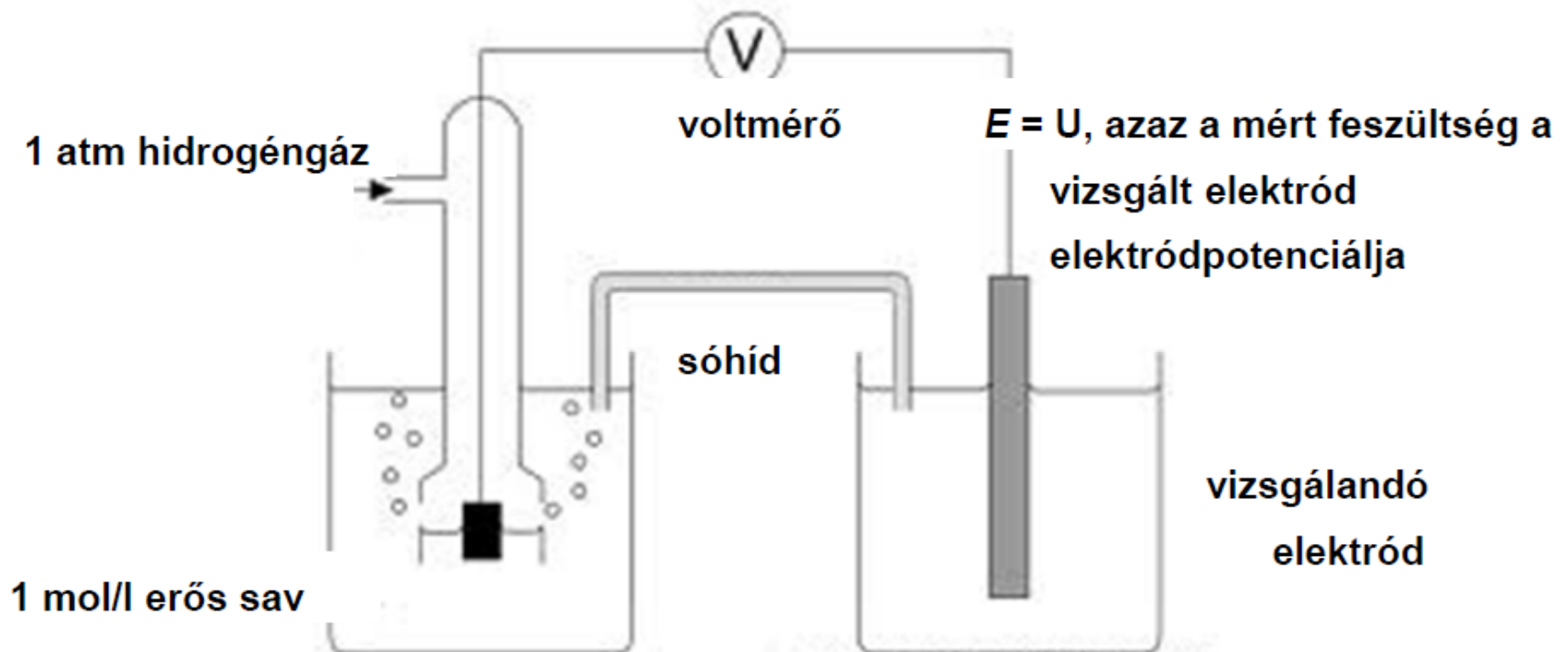


- **Elektródfolyamat:** elektródpotenciált kialakító egyensúlyi folyamat
- **Egyedi elektródpotenciál:** nem mérhető, mindig csak egy másik elektródhoz viszonyítva mérhető!!!
Vonatkoztatási alap kijelölése vált szükségessé:
 - **Standard hidrogén elektród:** Pt-elektrod 1 M erős sav oldatába merül, s 1 atmoszféra nyomású tiszta H₂ gázt buborékoltatnak. Ennek az elektródnak MEGEGYEZÉS szerint az elektródpotenciálja, $E_{H_2/H^+} = 0 \text{ V}$.



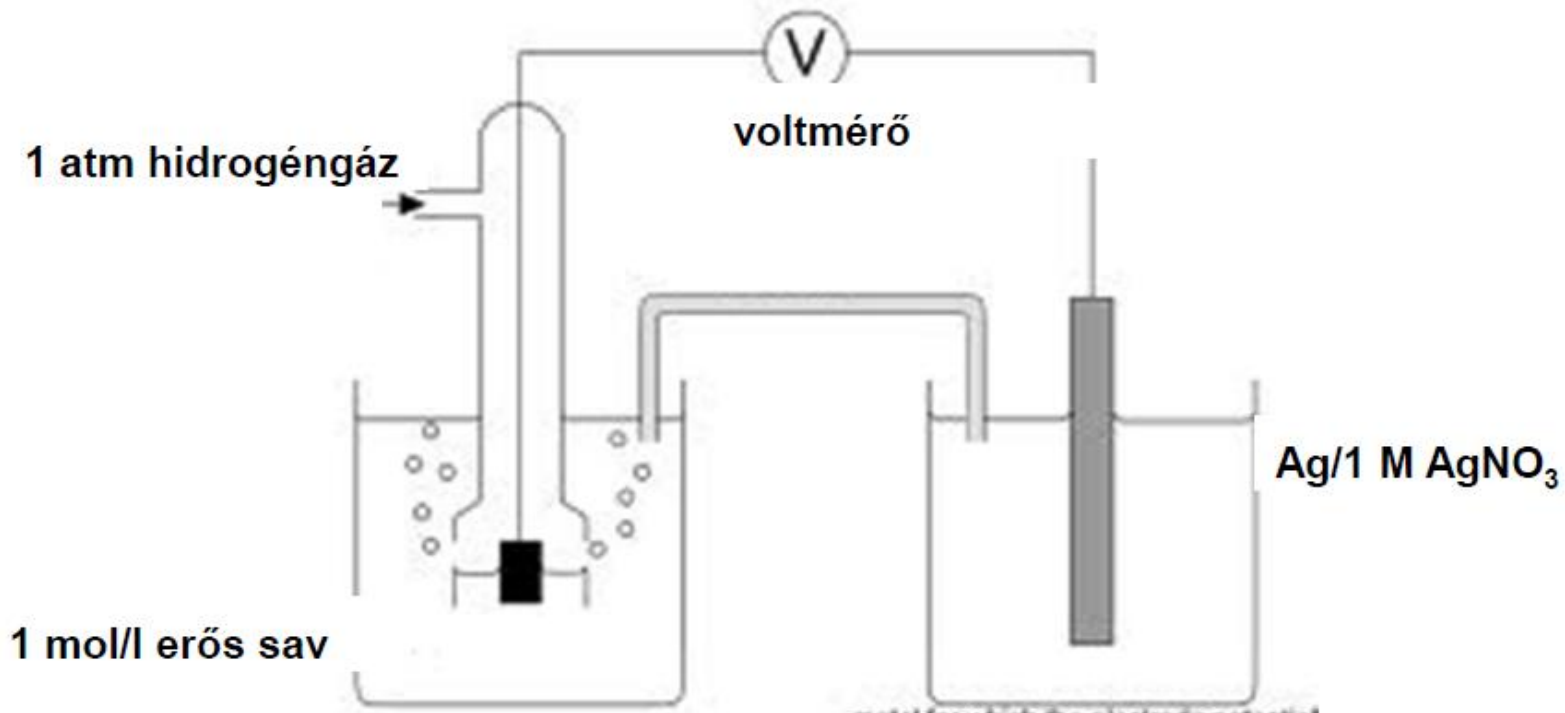
Elektródfolyamat

Más elektród elektródpotenciáljának meghatározása: egy sóhídon (vezetés van, de elektrolitok a mérés ideje alatt nem mennek át a másik félcellába) az adott elektród össze van kötve egy standard hidrogénelektóddal, s a két elektród között mért feszültség az adott elektród elektródpotenciálja



Standard elektródpotenciál

Standard elektródpotenciál (E^0): a vizsgált elektród a saját ionjának az 1 mol/l koncentrációjú oldatába merül



Elektródpotenciál függése a koncentrációtól

- Az elektród felületén kialakuló potenciál

- *Nernst*-egyenlet

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a$$

- E_0 normál-potenciál, R gázállandó, T absz. hőmérséklet, n elektronszám-változás, F *Faraday*-állandó (96487 C);
- 25°C-on:

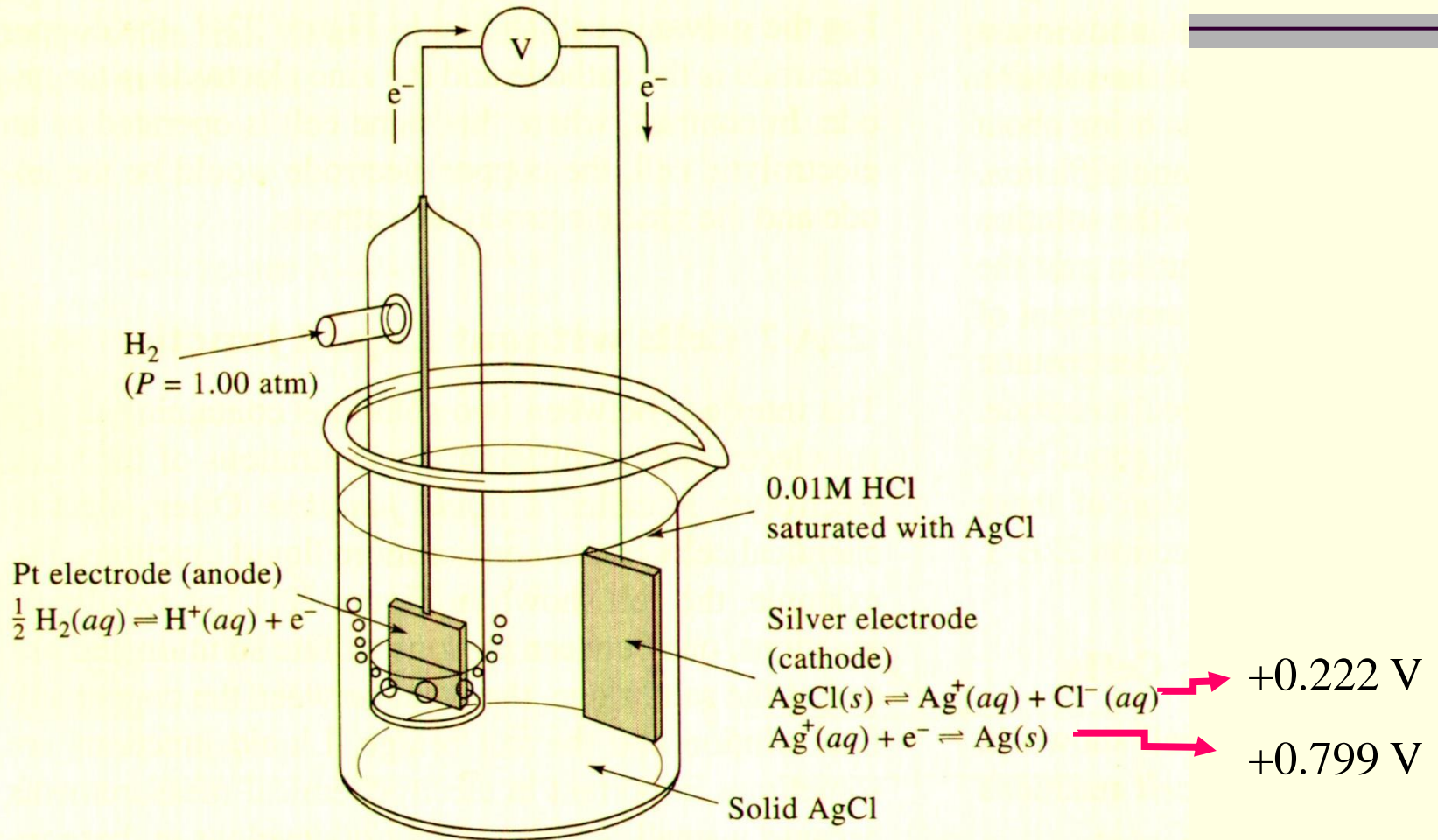
$$E = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg c$$

az elektródpotenciálból a létrehozó elektródaktív anyag koncentrációja kiszámítható

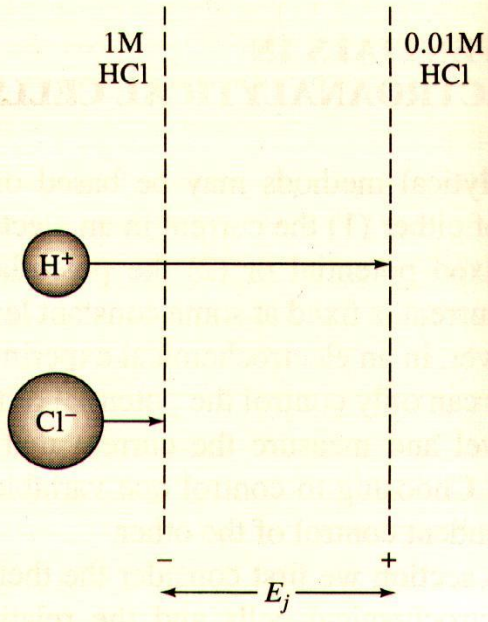
Standard elektródpotenciálok

Reaction	E^0 at 25°C, V
$\text{Cl}_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.359
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Br}_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.065
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s)$	+0.799
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{I}_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	+0.536
<u>$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$</u>	<u>+0.337</u>
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(l) + 2\text{Cl}^-$	+0.268
$\text{AgCl}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$	+0.222
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.010
<u>$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$</u>	<u>0.000</u>
$\text{AgI}(s) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{I}^-$	-0.151
$\text{PbSO}_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}(s) + \text{SO}_4^{2-}$	-0.350
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}(s)$	-0.403
<u>$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}(s)$</u>	<u>-0.763</u>

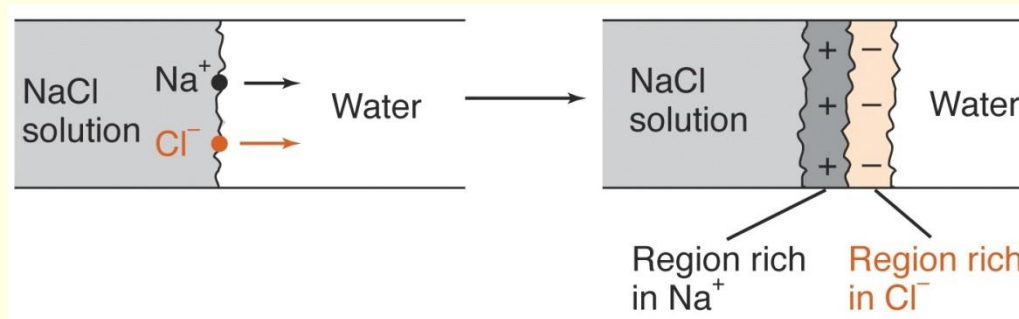
Galvácella egy elektrolitoldattal



Diffúziós potenciál (*junction potential*)



Egy határfelületen át az ionok mozgékonyságuknak megfelelően vándorolnak, és ha ez lényegesen különbözik, akkor potenciál-különbség alakul ki.



Ionok mozgékonyasága vízben

Table 15-1 Mobilities of ions
in water at 25°C

Ion	Mobility [$\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$] ^a
H ⁺	36.30×10^{-8}
Rb ⁺	7.92×10^{-8}
K ⁺	7.62×10^{-8}
NH ₄ ⁺	7.61×10^{-8}
La ³⁺	7.21×10^{-8}
Ba ²⁺	6.59×10^{-8}
Ag ⁺	6.42×10^{-8}
Ca ²⁺	6.12×10^{-8}
Cu ²⁺	5.56×10^{-8}
Na ⁺	5.19×10^{-8}
Li ⁺	4.01×10^{-8}
OH ⁻	20.50×10^{-8}

Fe(CN) ₆ ⁴⁻	11.45×10^{-8}
Fe(CN) ₆ ³⁻	10.47×10^{-8}
SO ₄ ²⁻	8.27×10^{-8}
Br ⁻	8.13×10^{-8}
I ⁻	7.96×10^{-8}
Cl ⁻	7.91×10^{-8}
NO ₃ ⁻	7.40×10^{-8}
ClO ₄ ⁻	7.05×10^{-8}
F ⁻	5.70×10^{-8}
HCO ₃ ⁻	4.61×10^{-8}
CH ₃ CO ₂ ⁻	4.24×10^{-8}

a. The mobility of an ion is the terminal velocity that the particle achieves in an electric field of 1 V/m. Mobility = velocity/field. The units of mobility are therefore (m/s)/(V/m) = $\text{m}^2/(\text{s} \cdot \text{V})$.

Elektrokémiai alapfogalmak

Galvánelem: a kémiai energiának elektromos energiává való alakítására alkalmas berendezés.

- Benne önként végbemenő redoxireakciók termelik az elektromos energiát.
- Felépítése:
 - Két elektród (két különböző, saját elektrolitjába merül fém vagy fémes vezető)
 - Fémes vezető (a két elektródot köti össze, az elektronok a negatív potenciálú helyről a pozitívabb potenciálú hely felé áramlanak)
 - Diafragma (az elektródok elektrolitjai érintkeznek egymással, de keveredésüket megakadályozza, az ionok mozgását az elektrolitok között megengedi).

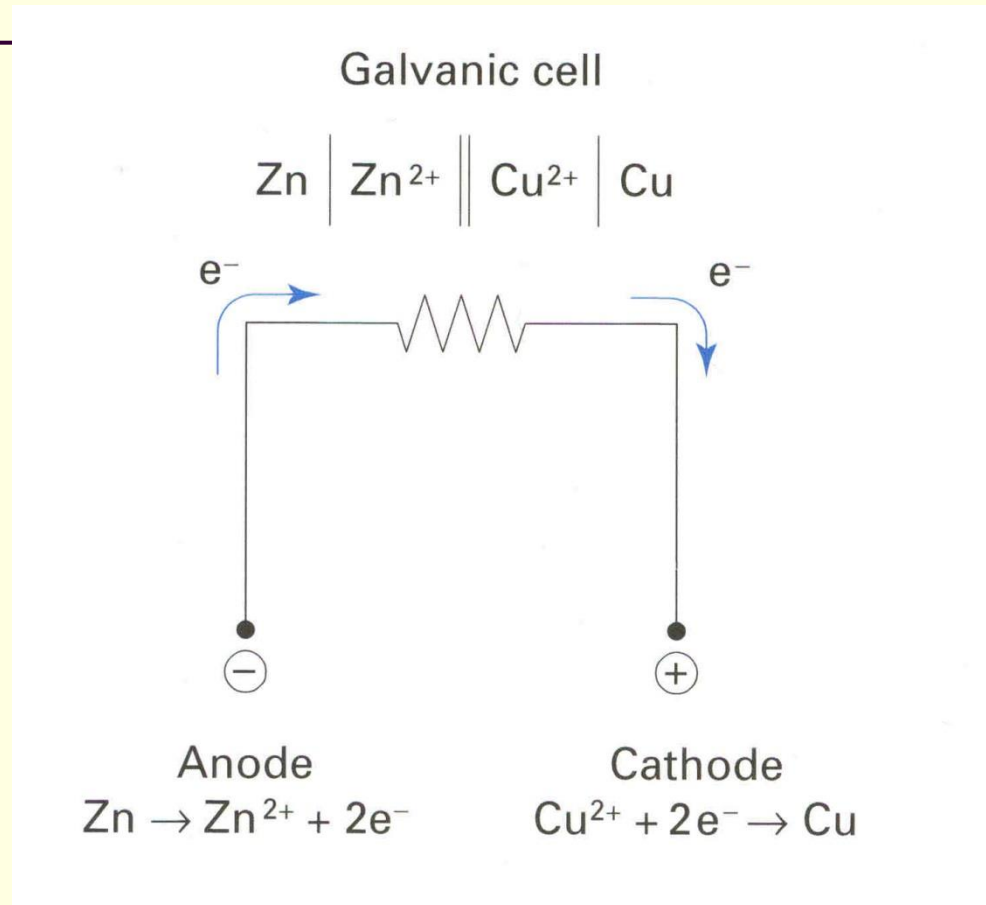
Elektrokémiai alapfogalmak

Elektrolízis: az elektromos energia hatására bekövetkező redoxireakció.

■ **Elektrolizáló cella:** olyan berendezés, amelyben az elektromos energia alakul át kémiai energiává.

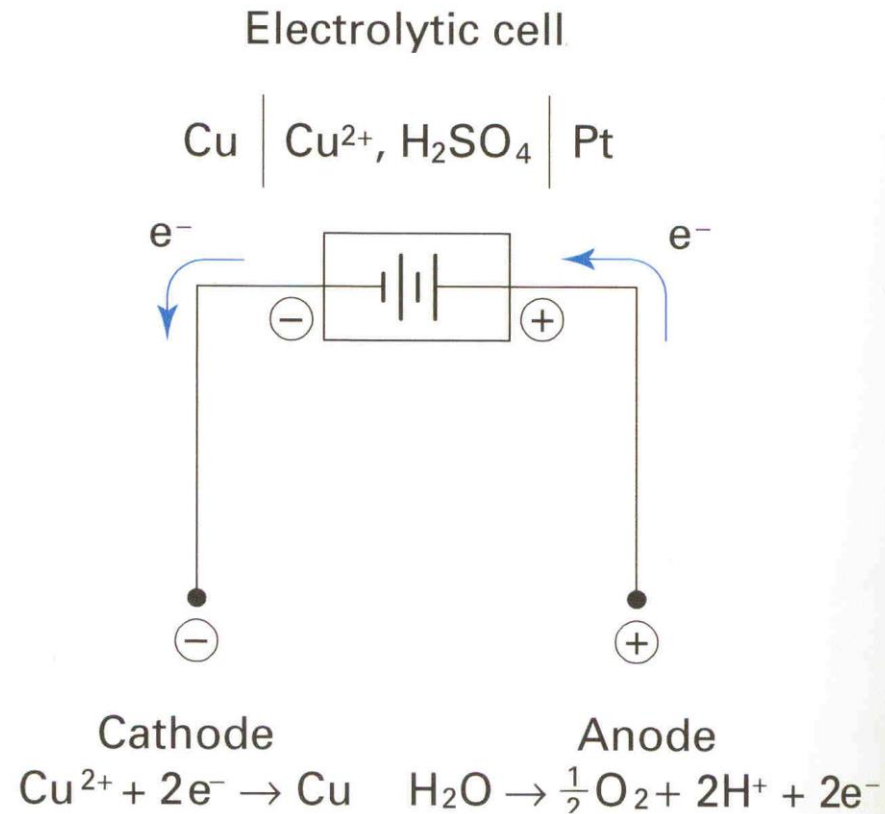
■ **Bomlásfeszültség:** a folyamatos elektrolízishez szükséges minimális feszültség.

Galvácella



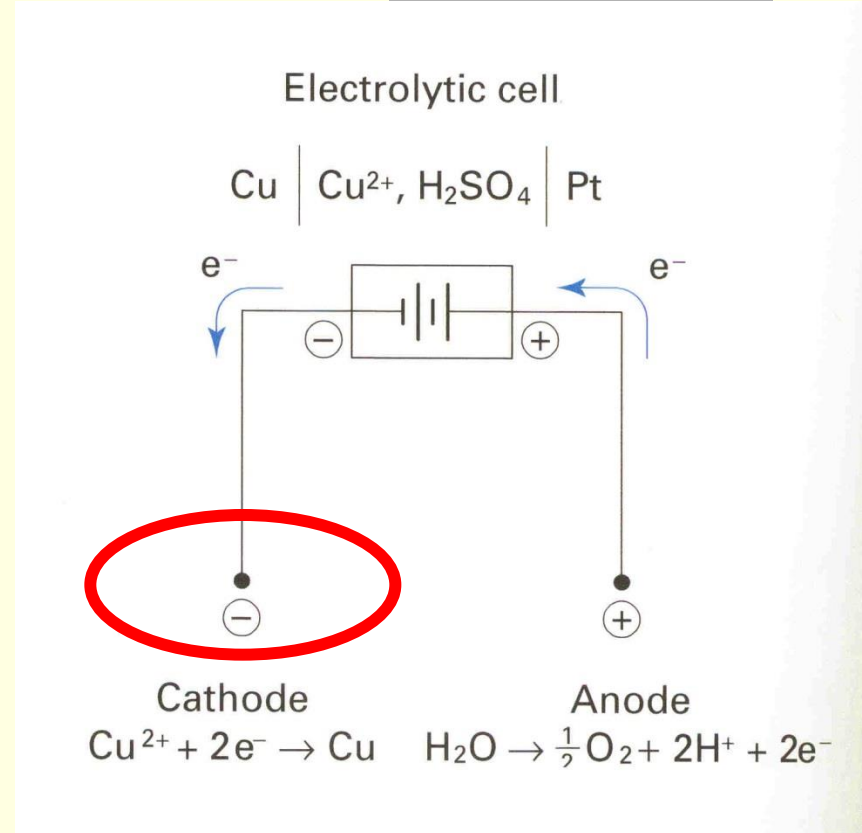
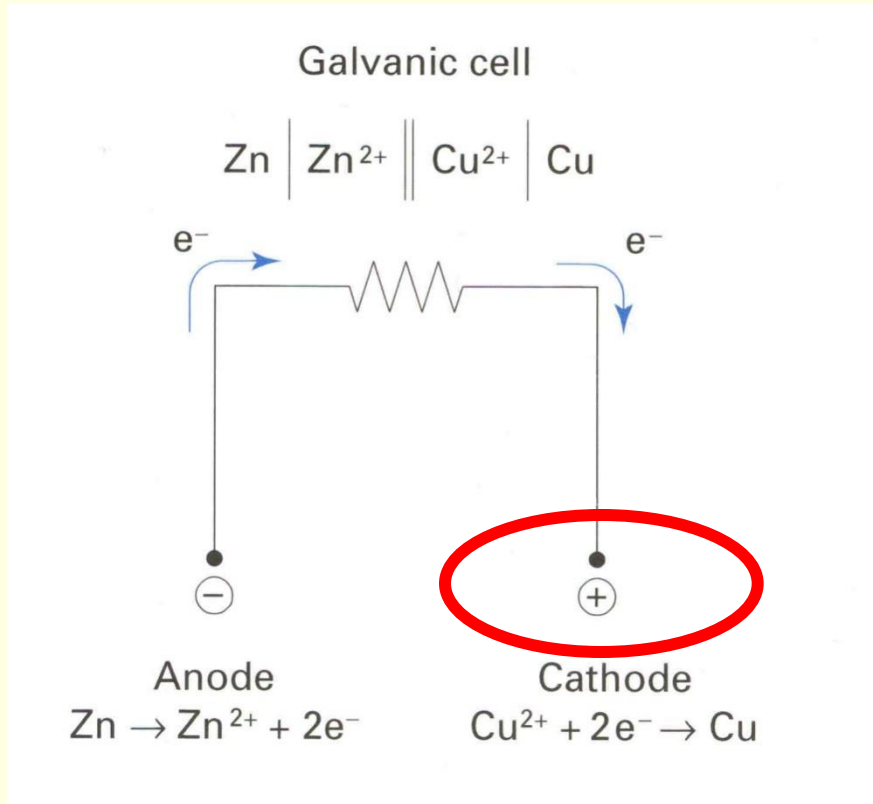
Példa: potenciometriás mérés

Elektrolitikus cella

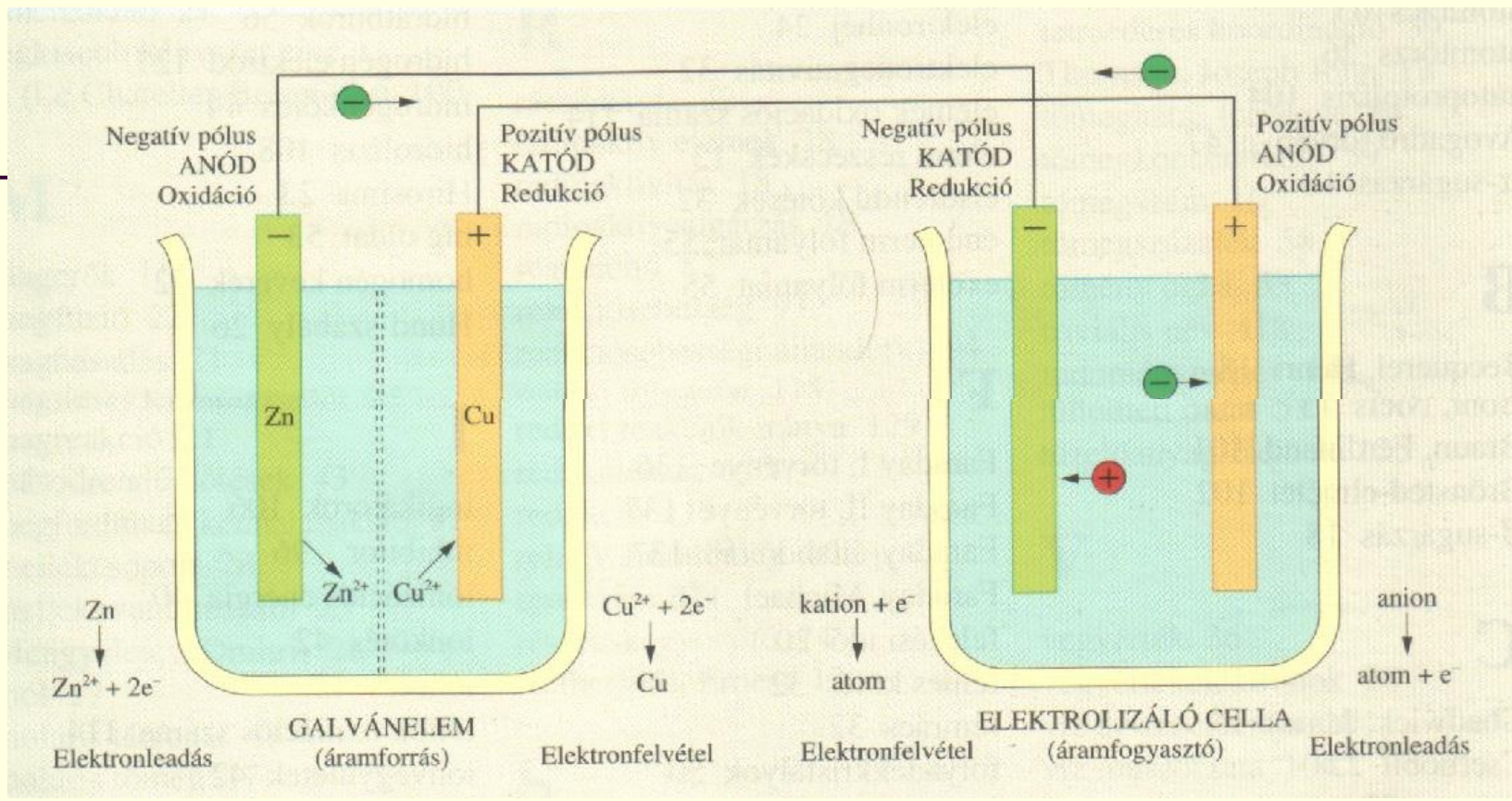


Példa: vezetőképességi mérés

Pozitív vagy negatív anód vagy a katód ?



- Mindkét esetben oxidáció az anód felületén és redukció a katód felületén megy végbe



Negatív pólus
ANÓD
Oxidáció

Pozitív pólus
KATÓD
Redukció

Negatív pólus
KATÓD
Redukció

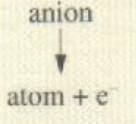
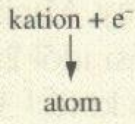
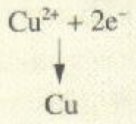
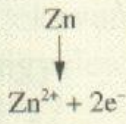
Pozitív pólus
ANÓD
Oxidáció

Zn

Cu

Zn

Cu



GALVÁNELEM
(áramforrás)

ELEKTROLIZÁLÓ CELLA
(áramfogyasztó)

Elektronleadás

Elektronfelvétel

Elektronfelvétel

Elektronleadás



Potenciometria

Elve

- Az **elektródpotenciálok mérésén** alapuló elektroanalitikai eljárás, amelynél a mérendő ion, komponens meghatározására a vizsgálandó oldatban elhelyezett indikátorelektrodon kialakuló potenciáljelet (elektród-potenciált) használjuk.
 - Elektródpotenciált **önmagában nem lehet mérni**,
 - ezért a vizsgálandó oldatot, valamint az indikátor- és egy állandó potenciálú referencia (vonatkoztatási=referencia) elektródot tartalmazó elektrokémiai cella (galvánecella) feszültségét (elektromotoros erejét) mérjük úgy,
 - hogy a mérés során jelentős áram nem halad át a cellán.
 - A potenciálkülönbség mérésével adott kísérleti körülmények között az oldatban lévő vizsgálandó ion koncentrációját, vagy az oldat oxidáló, redukáló erejét határozhatjuk meg.

A galvánecella felépítése

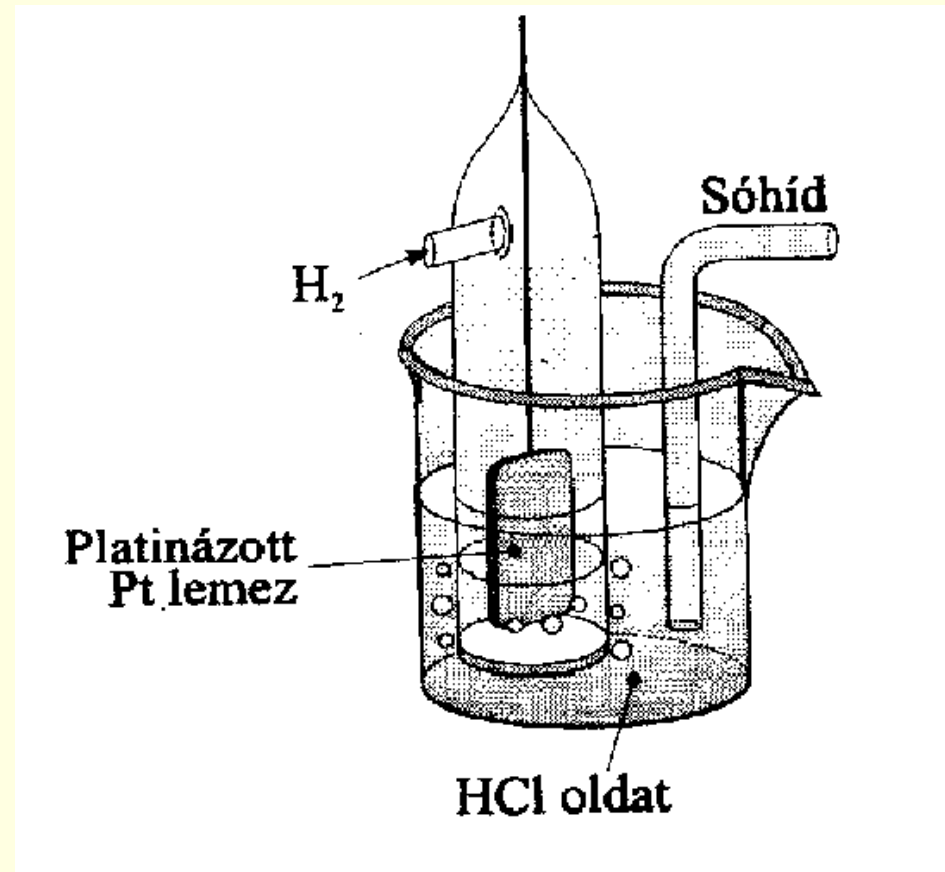
- Átvitel nélküli cella: $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{ZnCl}_2 (c_1) \mid \text{Zn}$
- Átviteles cella: $\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{KCl} (c_2) \mid \mid \text{ZnCl}_2 (c_1) \mid \text{Zn}$
- Lényeges különbség
 - az átvitel nélküli cella csak elektród-oldat határfelületet (I),
 - az átviteles cella a KCl és a ZnCl_2 oldat érintkezésénél folyadék-folyadék határfelületet (I I) is tartalmaz. A fellépő potenciál itt a **diffúziós potenciál**.

A galvánecella felépítése

- Minden folyadék-folyadék határfázist tartalmazó cella esetében a cellafeszültség az elektródpotenciálok különbségén kívül tartalmazza a folyadék-folyadék határfelületi potenciál értékét is.
 - A folyadék-folyadék határfelületi potenciál értéke jelentősen csökkenthető **sóhid** alkalmazásával.
 - A sóhid egy olyan sónak a koncentrált vagy telített oldata, amelynek kationjai és anionjai azonos mozgékonyaságúak.
 - E célra pl. a **kálium-klorid**

Elektródok potenciálja

- Valamennyi elektród potenciálját közös megállapodás szerint
 - a standardként kiválasztott elektród
 - a normál hidrogénelektrod potenciáljához viszonyítják.
- Felépítése:
 - Platinázott Pt-lemez merül H^+ -ionokat tartalmazó oldatba, melyen hidrogéngázt buborékoltatunk át.



A galvánecellák felírásánál

- Az oxidált formát a bal oldalra, míg a redukált formát a jobb oldalra írjuk fel:



- A pozitív elektródpotenciál ebben az esetben azt jelenti, hogy az oxidáló komponens aktívabb, mint a hidrogén-ion,
- míg a negatív potenciál azt jelenti, hogy a redukáló komponens aktívabb, mint a hidrogén-ion.

A galvánecella feszültsége:

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{jobb}} - E_{\text{bal}}$$

A potenciometriás eljárások módszerei

- direkt potenciometria
 - árammentes galvánecellában végezzük
- potenciometriás titrálás (indirekt potenciometria)
 - $I = 0$ áramerősségnél, valamint árammal terhelt körben is egy vagy két polarizált elektróddal végezzük

Elektródok

■ Indikátor elektród

- amely az elektródfolyamatban résztvevő anyag (a mérendő anyag) aktivitását, illetve koncentrációját
- azok logaritmusával arányos potenciáljel kialakulásán keresztül jelzi.

■ Referencia elektród

- amelynek potenciálját a normál hidrogénelektrodra vonatkozóan előzetesen meghatározták.
- Pl. a telített kalomelelektrod

Referencia elektród folyt.

■ Fogalma:

- A potenciometriás mérőcellák azon elektródja, amelynek potenciálja a mérendő ion, illetve komponens aktivitásától, illetve koncentrációjától független és állandó.

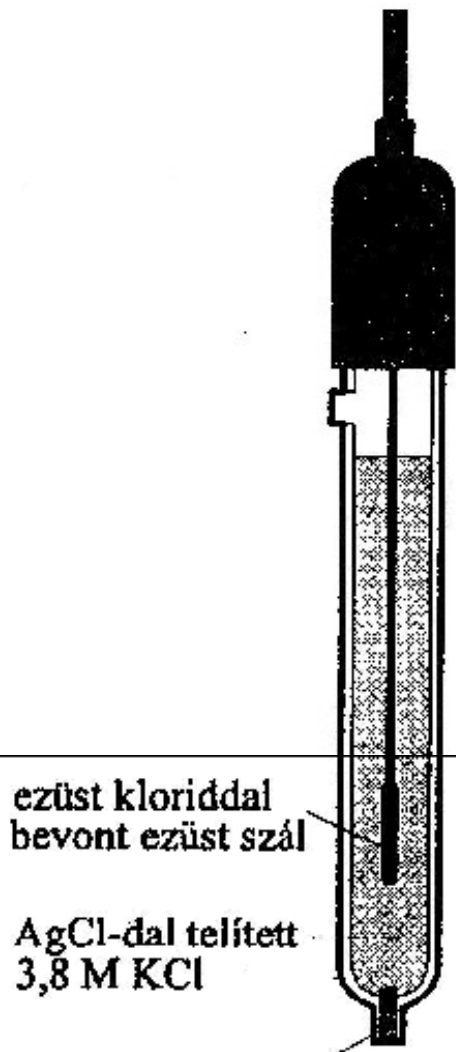
■ követelmények:

- reverzibilitás
- az elektród potenciáljának
 - reprodukálhatósága
 - időbeli állandósága

Referencia elektród folyt.

Legfontosabb képviselőik:

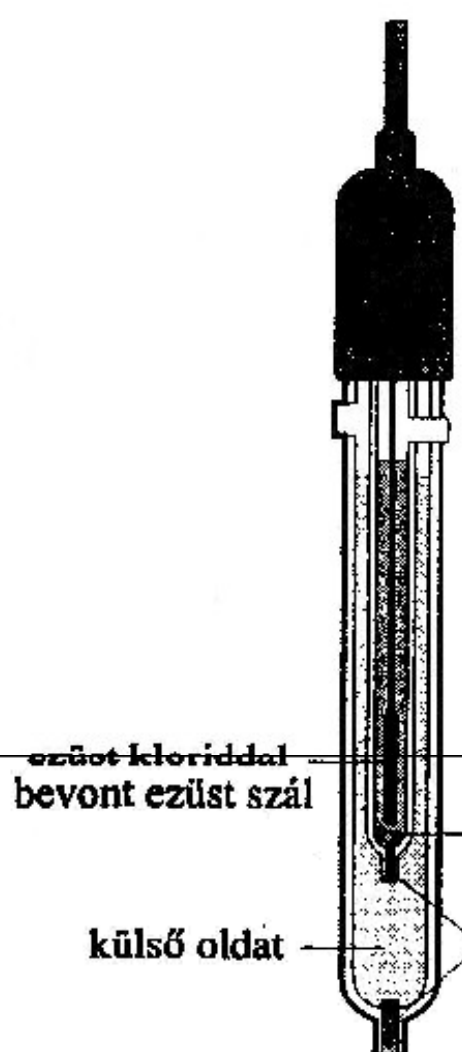
- Kalomel elektród
 - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$
 - 0,1; 1 M-os és a telített kálium-kloridot tartalmazó változata
- Ezüst, ezüst-klorid elektród: $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$
 - 1 mól/l-es **KCl** oldatba **AgCl** kristályokat teszünk és ebbe merül az (AgCl-el bevont) **Ag** szál
 - leginkább a 0,1 M-os és a telített kálium-kloridot tartalmazó elektród



ezüst kloriddal
bevont ezüst szál

AgCl-dal telített
3,8 M KCl

sóhid (kerámia szűrő)

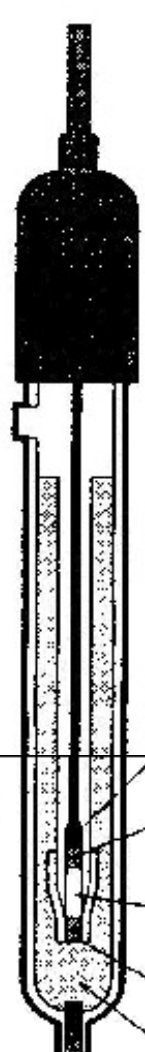


ezüst kloriddal
bevont ezüst szál

külső oldat

AgCl-dal telített
3,8 M KCl

sóhid
(kerámia szűrő)



higany

higany klorid

3,8 M KCl-dal átitatott
gyapjú szövet

sóhid (kerámia szűrő)

3,8 M KCl

sóhid (kerámia szűrő)

Elektródok főbb típusai

- Elektroncsere-egyensúly alapján működő elektródok
 - Fémelektródok
- Fázishatár-egyensúly alapján működő elektródok
- Molekulaszelektív elektródok

Fémelektrodok

- elsőfajú elektrodok (pl. $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$)
 - a fém saját ionjának oldatával van egyensúlyban
 - több hátrányuk van („keresztreakciók”)
- másodfajú elektrodok (pl. $\text{AgCl}(s) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-$)
 - a fém az oldat ionjával csapadékot képez
- harmadfajú elektrodok (pl. higany-elektrod pCa mérésre)
 - fémek, amelyek más kationokra érzékenyek
- redox („zérusfajú”) elektrodok (pl. Pt, Au, Pd elektrodok)
 - inert fém-elektrodok

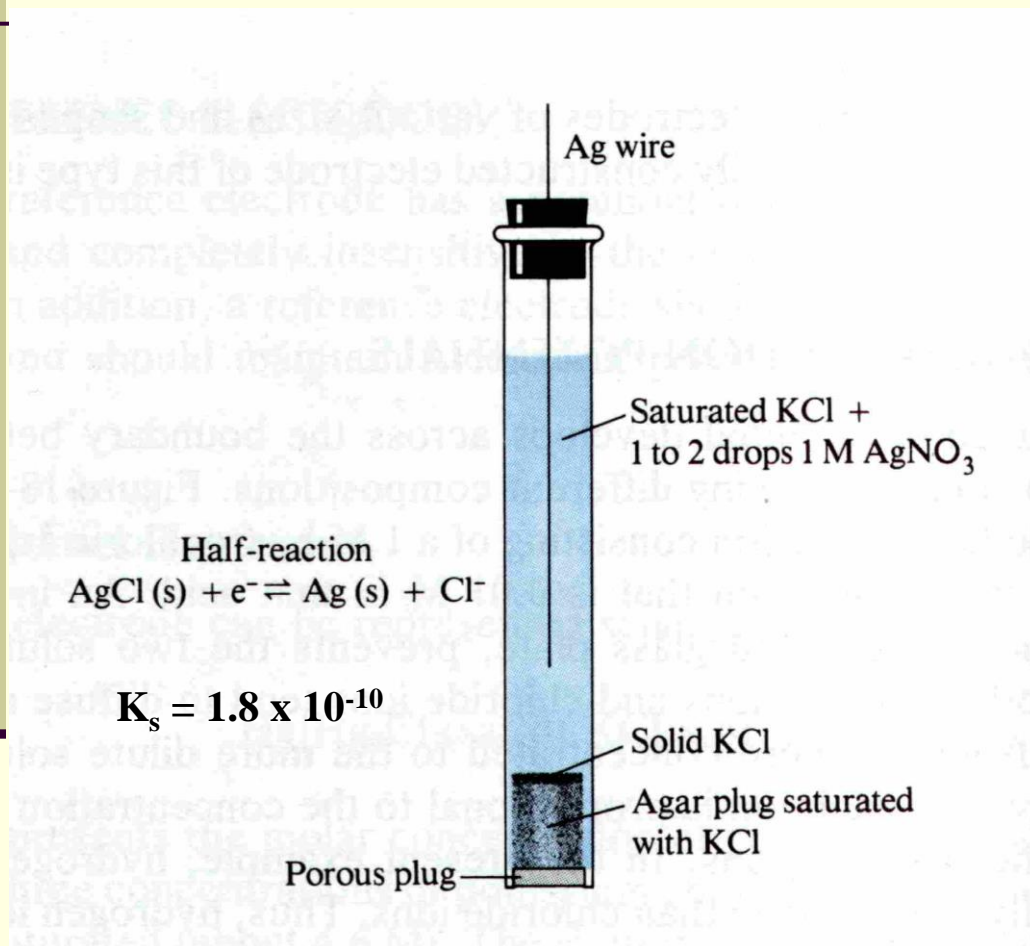
$$E_{ind} = E_0 - 0.0592 \log \frac{a_{\text{Ce}^{3+}}}{a_{\text{Ce}^{4+}}}$$

Ezüst - ezüst-klorid elektród

Ag-huzal, AgCl-dal
bevonva, amely telített
KCl oldatba merül

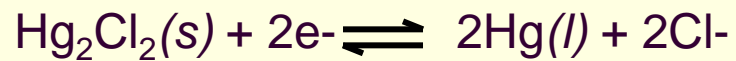
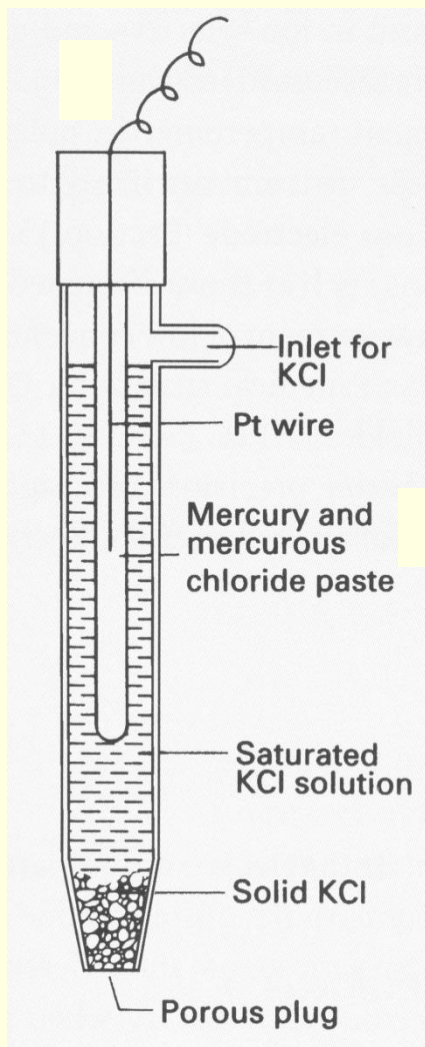
Ha a Cl-ion
koncentrációja konstans,
akkor az elektródpotenciál
stabil:

$$E_0 = + 0.222 \text{ V}$$



$$E = E_0 + 0.059 \log K_s - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

Kalomel elektródok



$$E_0 = + 0.268 \text{ V}$$

Fázishatár-egyensúly alapján működő elektródok

■ **Üvegelektrodok**

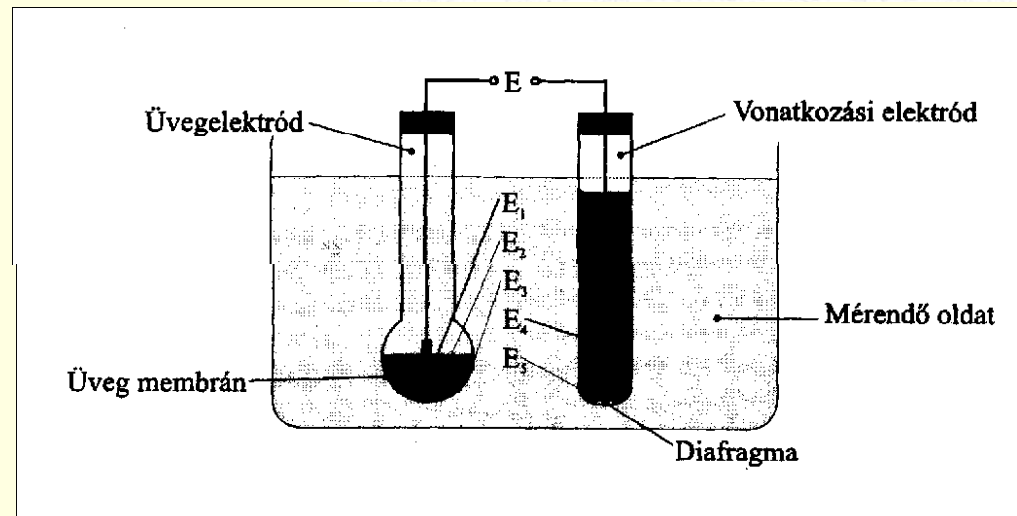
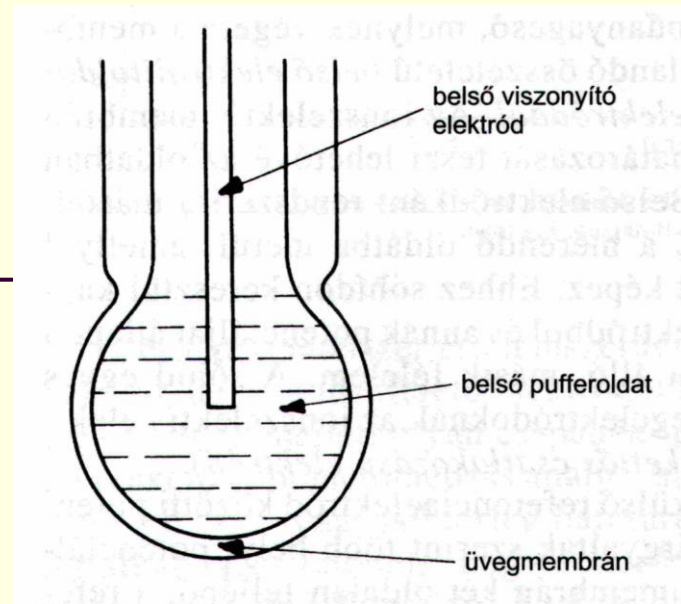
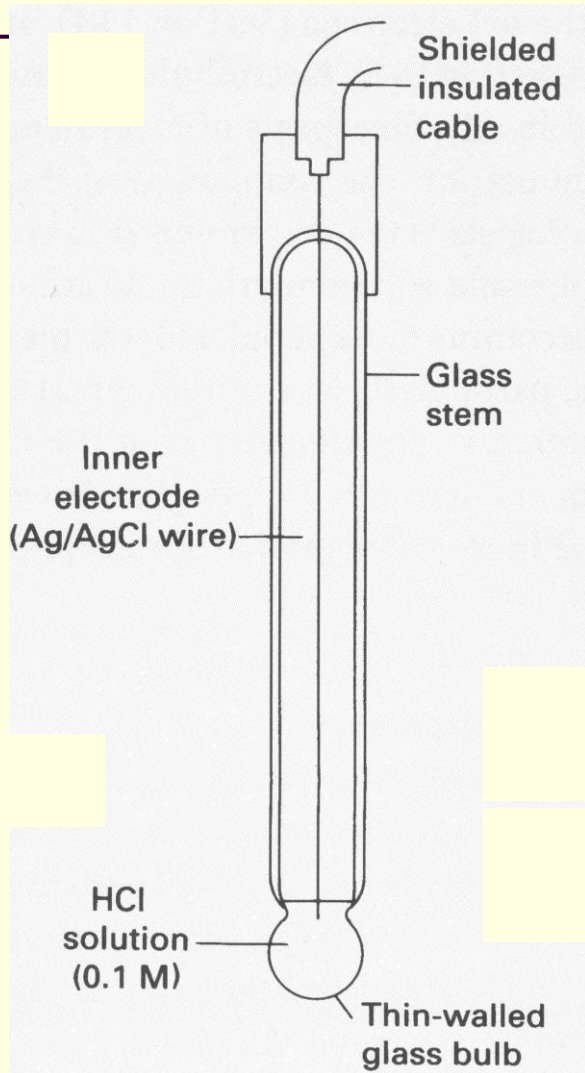
- pH-szelektív üvegelektród
- Fémionszelektív üvegelektrodok pl.: Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+

■ **Folyadékmembrán elektródok** (PVC-ben immobilizált aktív anyagot tartalmazó elektródok)

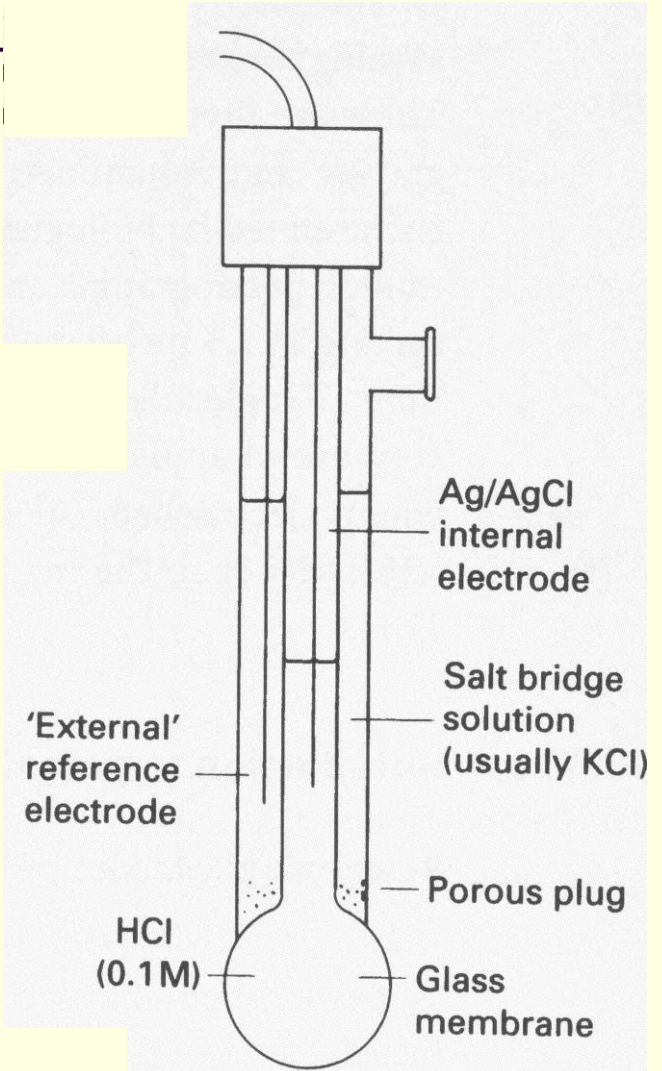
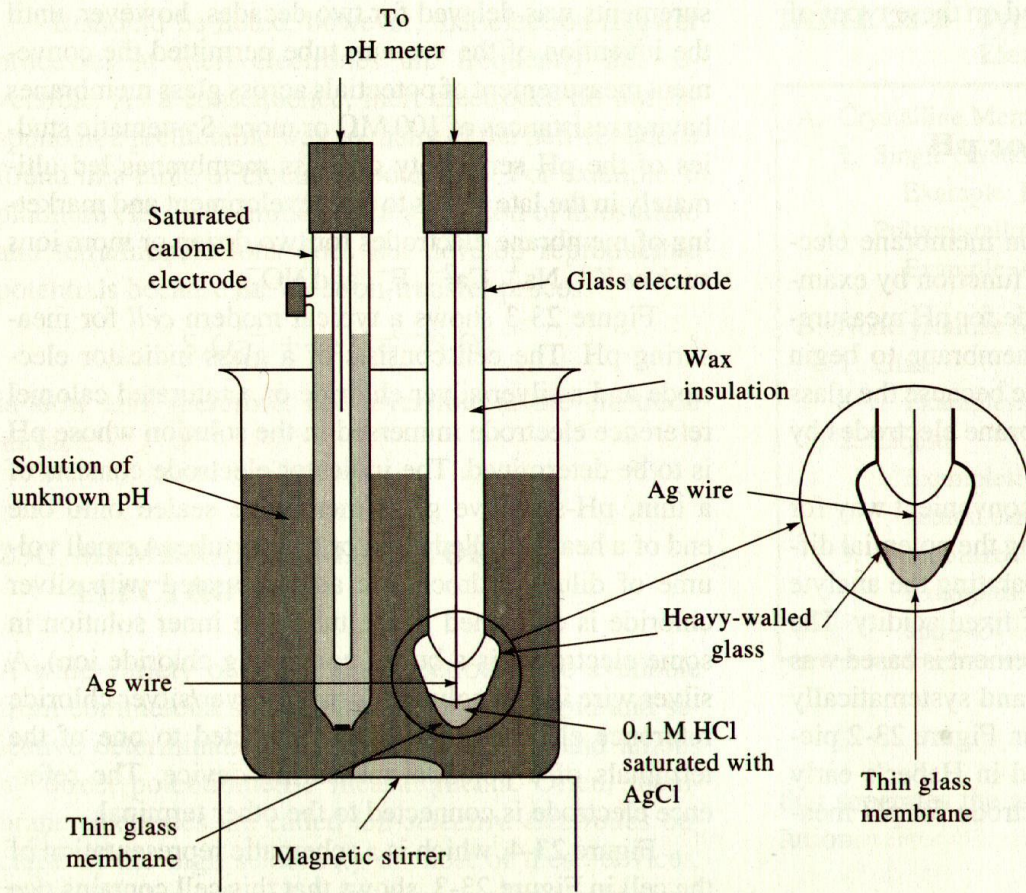
- Szerves ioncserélő alapú elektródok pl.: Ca^{2+} , NO_3^- elektród
- Komplex egyensúlyra épülő ionszelektív elektródok pl.: K^+ , NH_4^+ elektród

■ **Csapidékalapú ionszelektív elektródok** pl.: F^- , Cl^- , Cu^{2+} elektródok

Az üvegelektrod



pH-mérés és kombinált üvegelektrod



Molekulaszelektív elektródok

- Enzimelektródok pl.: karbamid-, aminosav érzékeny elektródok
- Gázmolekula-szelektív elektródok pl.: kén-dioxid, ammónia, stb. mérésére alkalmasak

Potenciometrikus mérések

■ Direkt potenciometria:

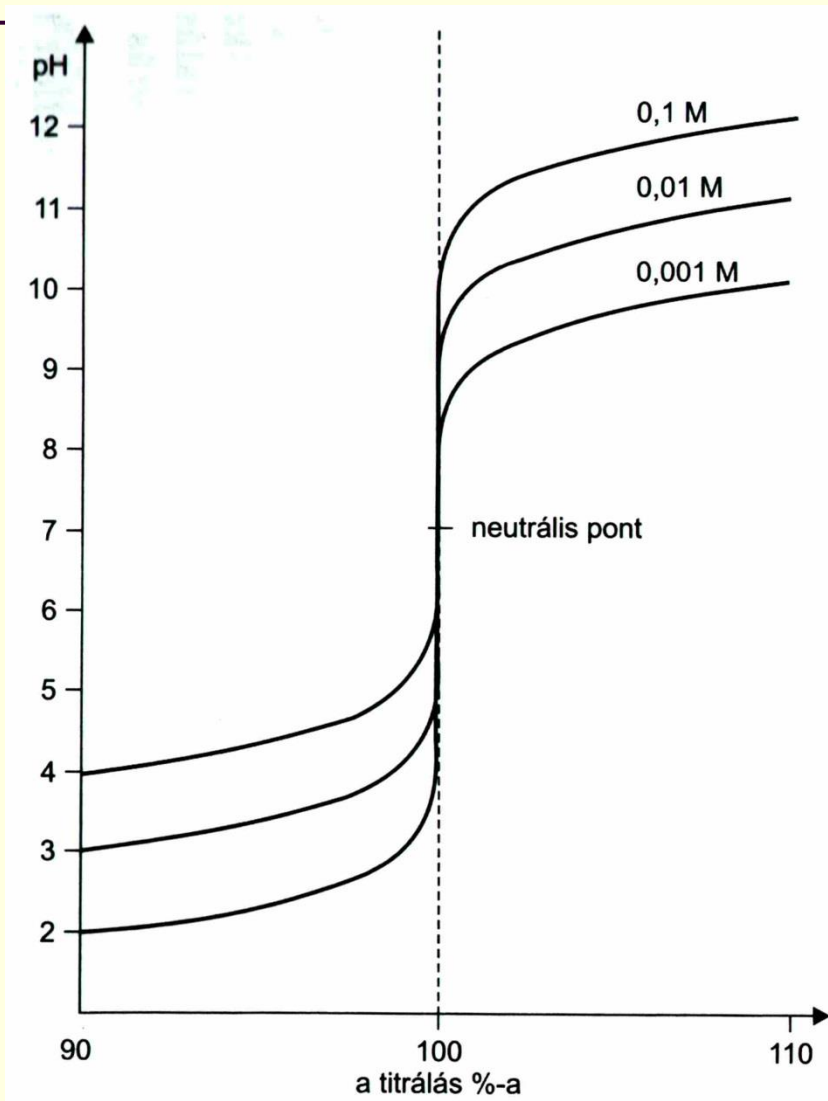
- A mérendő ion koncentrációjának logaritmusával arányos potenciáljelet mérjük és a mért potenciáljel alapján meghatározzuk a mérendő ion aktivitását, illetve koncentrációját. Ez történhet
 - a mért cellafeszültség alapján
 - kalibrációs görbe alkalmazásával

■ Potenciometrikus titrálás:

- az indikátorelektrodot a titrálás előrehaladtának követésére használjuk, vagyis mérjük a potenciálváltozást az adott titrálás folyamán.
- Meghatározhatjuk a teljes titrálási görbét, de elvégezhetjük a titrálást előre beállított végpont potenciálig is.

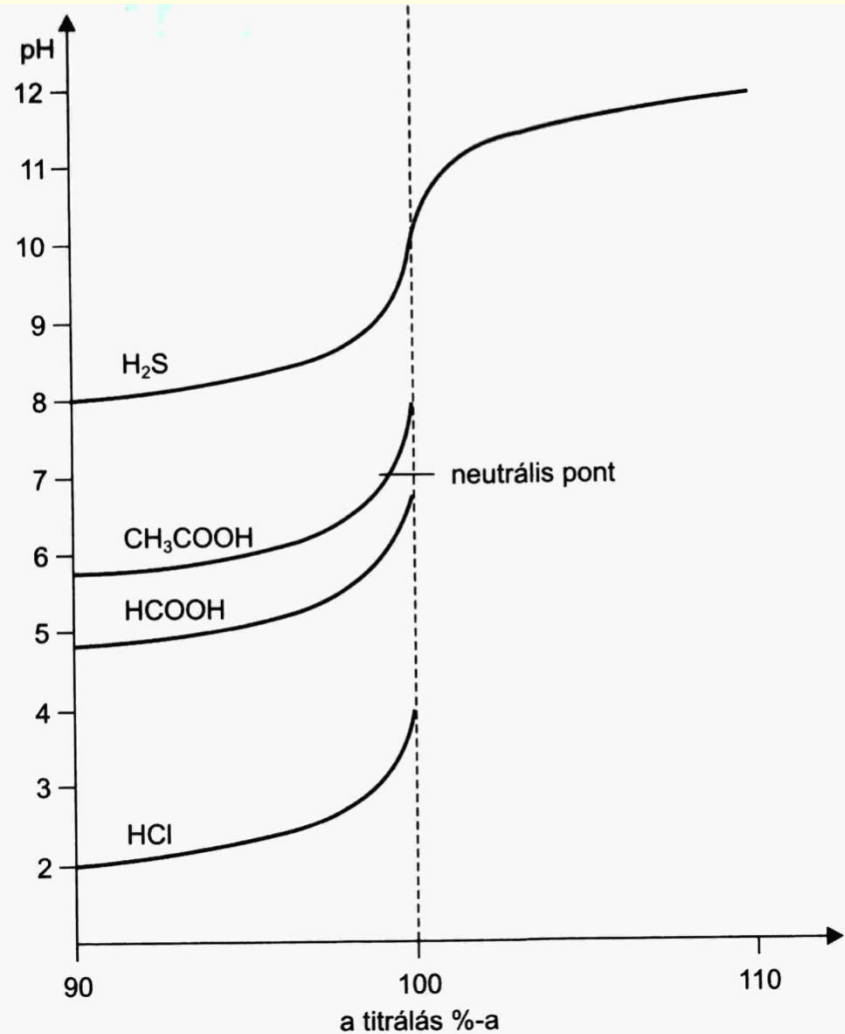
Potenciometrikus titrálás

Titrálási görbék



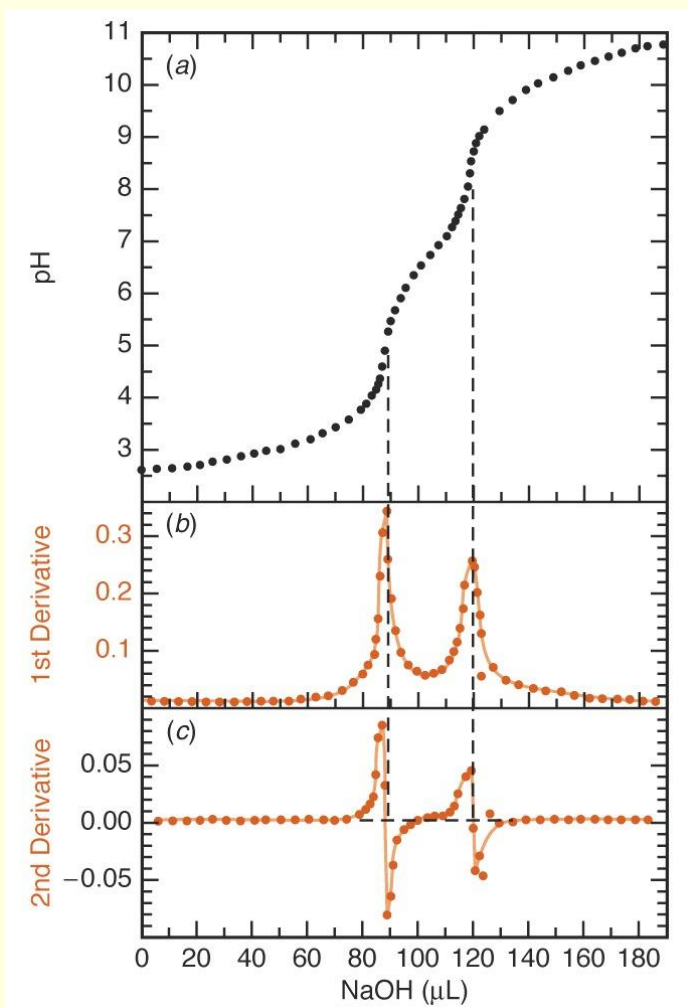
- Erős sav (HCl) titrálása erős bázissal (NaOH)

Gyenge savak titrálási görbéi



- az ugrás nem a semleges érték (pH 7) körül van

Végpontjelzés a titrálási görbe segítségével



titrálási görbe

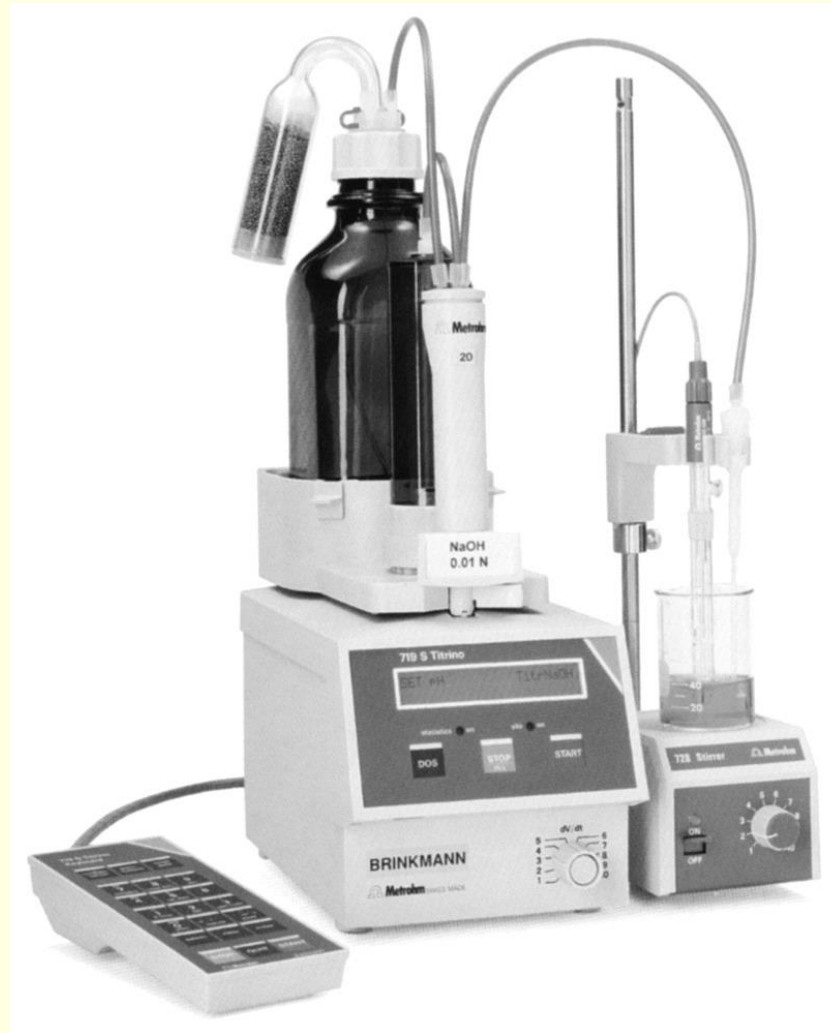
(logaritmikus görbe:

a végpontnál ugrás következik be!)

első derivált (maximum-görbe)

második derivált (előjelet vált)

Automata titrator





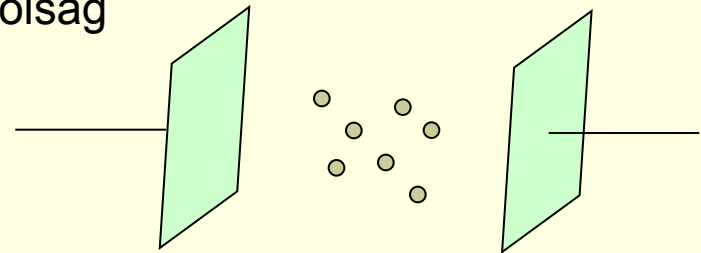
Konduktometria

Vezetőképességmérés (konduktometria)

- A vezetőképességmérés szolgálhat közvetlen koncentrációmérésre (*direkt konduktometria*) és titrálások végpontjelzésére (*indirekt konduktometria*)

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l}$$

- κ fajlagos vezetőképesség (1 cm élhosszú kockában lévő elektrolitoldat vezetőképessége)
- A az elektródok felülete
- l az elektródok közötti távolság

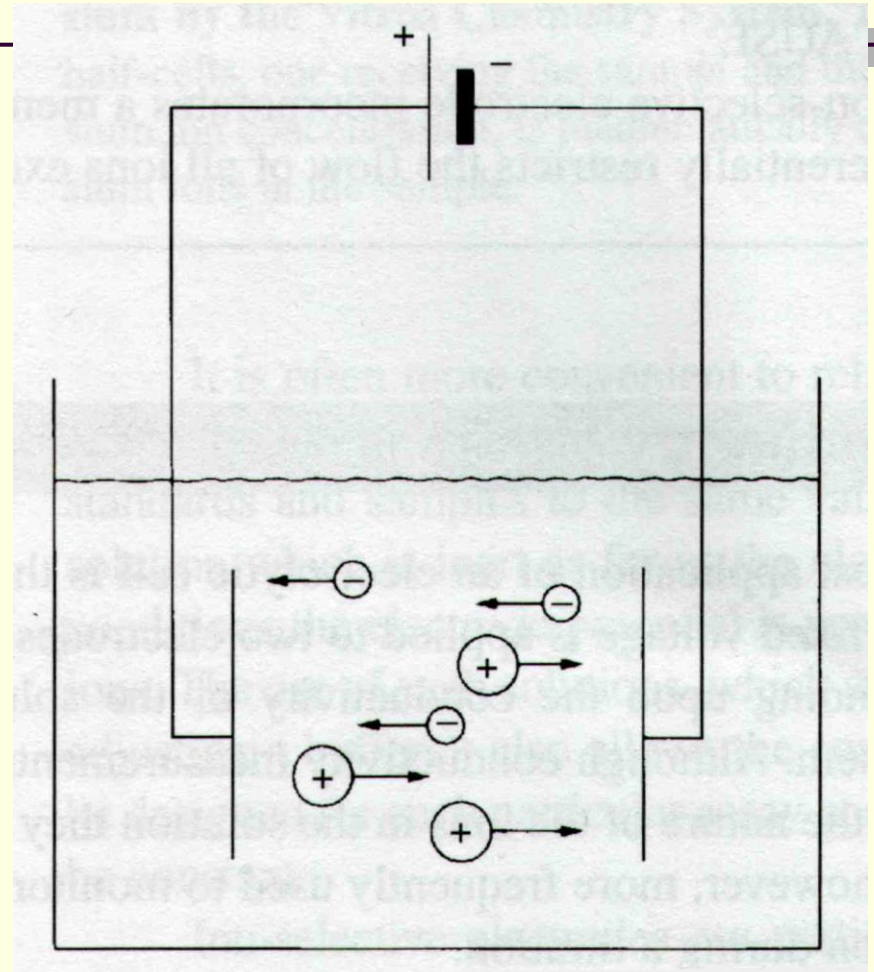


- a vezetőképesség mértékegysége

$$\text{siemens (S)} = \Omega^{-1}$$

Egy oldat vezetőképessége

- Kohlrausch törvénye alapján a (teljes) vezetőképesség az elektrolit kationjai és anionjai vezetőképességének az összege
- Nem specifikus (anyagi minőséget nem lehet meghatározni)



Ekvivalens vezetőképesség

- egy elektrolit ekvivalens vezetése az 1 g-ekv mennyiséget tartalmazó oldat vezetőképessége

$$\text{ekvivalens vez.kép} = 1000 \frac{\kappa}{c}$$

- c: az elektrolit oldat koncentrációja (grammekv/dm³)
- értéke függ az ionerősségtől
- cella-állandó: l/A hányados (jele C)
- fajlagos vezetőképesség: $\kappa=C/R$
- standardként KCl oldatokat használunk a vezetőképesség meghatározására (Kohlrausch)

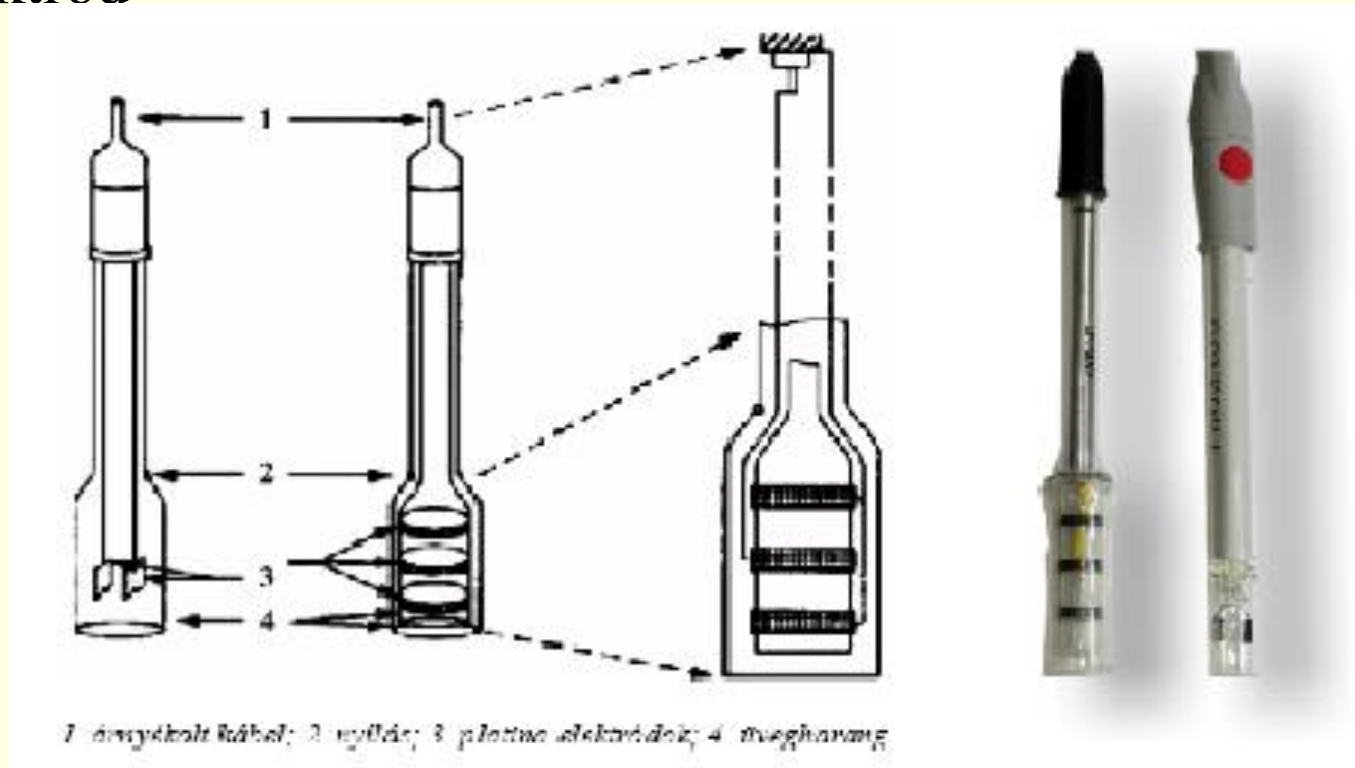
Mérőrendszer

- Mérőcella
- Konduktométer
 - Jelmérő, feldolgozó, -átalakító, -közlő
 - keletkezett jel feldolgozása
 - digitális vagy analóg formában történő kijelzés
- Mintatartó edény
- Kiegészítő tartozékok
 - vezetékek, állvány ...



Mérőcella

- Központi egység
- Adott felületű és egymáshoz képest adott, rögzített távolságban elhelyezkedő indifferens elektródokat tartalmaz
 - Harang-elektrod



Mérési módszerek

■ Direkt konduktometria

- közvetlen koncentráció meghatározás
- ismerni kell a vezetőképesség és a koncentráció kapcsolatát
külső standard módszer

■ Konduktometriás titrálás

- vizsgált oldat vezetőképesség-változásának mérése, a
titráltsági fok vagy a mérőoldat fogyásának függvényében



Coulometria (Coulombmetria)

Mérés elve

Állandó feszültség vagy állandó áramerősség mellett az elektrokémiai cellán átfolyó töltés mennyiségét határozza meg.

- **Azt a töltés mennyiséget (Q) mérjük**, amelyet egy komponens
 - oxidációs vagy redukciós reakcióban történő átalakítására
 - vagy reagens termelésre felhasználunk.
- **A meghatározandó komponens**
 - vagy az elektród felületén lép reakcióba
 - vagy pedig az elektrolízis során termelt reagenssel reagál. (Coulombmetriás titrálás)

Környezeti analitikai alkalmazása

- Vizekben lévő összes halogénezett szerves szennyező vegyület meghatározására
 - AOX (adszorpciós műveletekkel)
 - EOX (extrakciós műveletekkel)

Elméleti háttere

Elektromos áram hatására kémiai reakció megy végbe.

- **Elektrolizáló cella:** a galvánelemhez hasonlóan elektródok és elektrolit alkotják
 - Az elektrolit ionjai az ellentétes töltésű pólus felé mozognak
 - kationok a negatív pólus (katód) felé, itt redukció játszódik le
 - anionok a pozitív pólus (anód) felé, itt oxidáció történik
- **Bomlásfeszültség:** a kialakuló galvánelem elektromotoros ereje
 - ennél nagyobb feszültséget kell az elektródokra kapcsolni, hogy az önként lejátszódó folyamattal (l. galvánelem) ellentétes irányú reakció (vagyis elektrolízis) menjen végbe

Elméleti háttere

Az elektrolízis mennyiségi összefüggései:

Faraday törvényei

I.: Az elektrolízis során az elektródon leválasztott anyag tömege (m) arányos

az elektrolízis idejével (t) és az elektrolizáló áramerősséggel (I)

$$m = k \cdot I \cdot t = k \cdot Q \quad (I \cdot t = Q, \text{ töltés})$$

m : az elektródon átalakuló anyag tömege (g)

k : arányossági tényező, anyagi minőségre jellemző érték (g/C)

I : elektrolizáló áramerősség (A)

t : elektrolízis időtartama (s)

Elméleti háttere

II.: Ugyanakkora töltésmennyiség által leválasztott anyagok egymással kémiaailag egyenértékűek

$$m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot I \cdot t$$

m: az elektródon átalakuló anyag tömege

M: moláris tömeg

z: ion töltésszáma

F: Faraday-állandó (96487 C/mol, 1 mol elektron töltése)

1 mol egységnyi töltésű ion semlegesítéséhez 96500 C töltésmennyiség szükséges.

A két törvény egyesítve:

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

n: anyagmennyiség

Coulometria

A módszer alapkövetelménye

az analitikai célra használt elektródreakció
áramhasznosítása 100 % legyen

- az az áram, csak a meghatározandó komponens redoxi reakciója következtében keletkezzen
 - mert a töltésmennyiségből csak ebben az esetben számíthatunk anyagmennyiséget.
- Az áram hasznosítását zavaró reakciók befolyásolhatják, pl.
 - az oldószer
 - a segédelektrod,
 - az elektródanyag reakciója valamely oldatbeli komponenssel.

Coulometria

A módszer előnyei:


- Számos reagens állítható elő elektrolízissel és alkalmazható coulombmetriás elemzéshez.
 - Egyenként nem stabilis reagensek is előállíthatók (pl. Cu(I), Ag(II) stb.)
- Mikro- vagy ultramikro elemzések is elvégezhetők, mivel az elektromos töltés igen pontosan mérhető.
- A titrálások kivitelezhetők
 - vagy homogén közegben, folyamatos reagens adagolással
 - vagy elválasztott cellában generálva a reagenst és utána adva a minta oldathoz.
- Kétféle megvalósítása
 - **potenciosztatikus**
 - **galvanosztikus módszerek.**

Potenciosztatikus módszer

- A vizsgálandó komponenst állandó elektródpotenciál mellett választjuk le.
- Három elektródos mérőcellát alkalmazunk, amelybe
 - egy munkaelektrodot (pl. Pt-spirál)
 - egy segédelektrodot
 - egy vonatkoztatási elektródot helyezünk.
- A zavaró kémiai reakciók termékeit a munkaelektrodtól egy diafragmával választjuk el.

Galvanosztatikus módszer

- Konstans áramerősséggel elektrokémiai úton olyan reagenst termelünk, mellyel a meghatározandó komponenst titráljuk.
- Egyenértékpont jelzésre független módszert alkalmazunk. Pl:
 - vizuális indikálást
 - fotometriát
 - elektrokémiai eljárást (pl. amperometria)



Köszönöm a figyelmet!