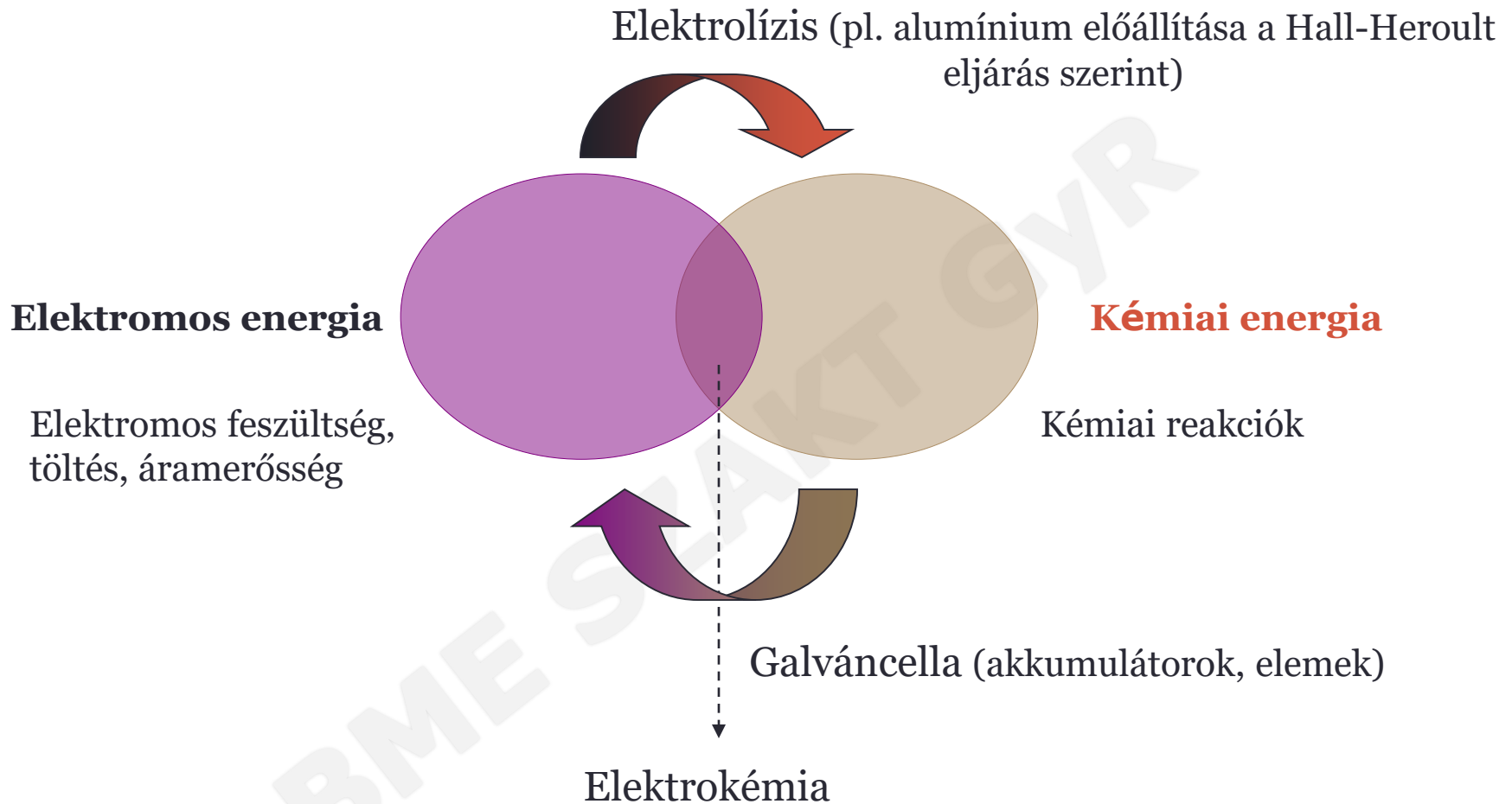


Elektrokémia



Elektrokémia alkalmazásai

- Elektroszintézis

- Hall-Heroult folyamat
- 1886 Charles Hall (22 évesen)
- Elektrolitikus alumínium gyártás ($\text{Na}_3\text{AlF}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ olvadékban elektrolitikus Al leválasztás)
- 2.5×10^5 A (az USA elektromos energiájának 4.5 %-a)

- Bevonatok (Króm, nikkell, stb.)

- Elemek, akkumulátorok

(-) $\text{Pb(s)}/\text{PbSO}_4(\text{s}), \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) // \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}), \text{PbO}_2(\text{s})/\text{Pb(s)}$ (+)

Li-ion

- Elektrokromatikus kijelzők

- Elektroanalízis

Elektroanalízis/Elektroanalitika

- Elektromos mennyiség mérése alapján mennyiségi vagy minőségi analitikai információ kinyerése
- Elektromos mennyiségek: Áram, Töltés, Feszültség, Ellenállás/Impedancia, Vezetőképesség
- Elektrokémiai cella (legalább két elektród amelyeket elektrolit fázis választ el egymástól)

Galvánecellák

Spontán kémiai reakció elektromos energiát generál

Elektrolizáló cellák

Elektromos energia hatására kémiai reakció zajlik

NurdRage

Real Experiments, Real Science

This video hosted by: Dr. N. Butyl Lithium

www.YouTube.com/NurdRage

Elektroanalitikai módszerek

„Határfelületi” módszerek

Statikus módszerek ($i=0$) (Galváncella)

- Potenciometria (E)
- Potenciometriás titrálás (V)

Dinamikus módszerek ($i \neq 0$) (Elektrolizáló cella)

Áram kontroll

- Coulombmetriás titrálás ($Q=It$)
- Elektrogravimetria (m)

Feszültség kontroll

- Voltametria ($i=f(E)$)
- Amperometria ($E=konst, i$)
- Amperometriás titrálás
 $i=f(V)$
- Coulombmetria ($Q = \int_0^t I dt$)

„Oldat tömegi” módszerek

- Konduktometriás titrálás (V)
- Konduktometria ($G=1/R$)

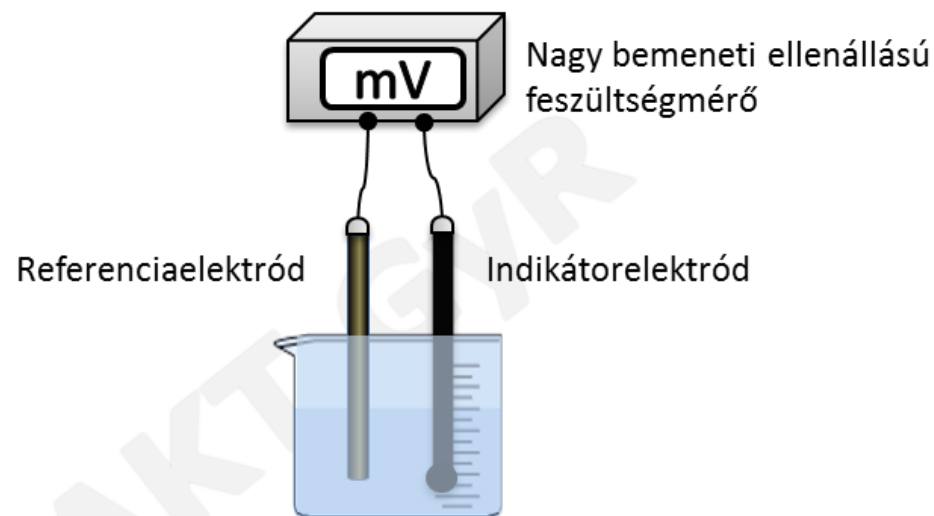
Elektroanalitikai módszerek

Mért mennyiség	Ellenőrzött paraméter	Módszer neve
E E, titrálószer térfogat függvényében	$i=0$ $i=0$	Potenciometria Potenciometriás titrálás
Leválasztott anyag tömege	E	Elektrogravimetria (ellenőrzött potenciál mellett)
i i, titrálószer térfogat függvényében	E az idő függvényében E	Voltametria Amperometriás titrálás
Q	E	Coulombmetria
$1/R=G$ (vezetés) $1/R$ a titrálószer függvényében	E	Vezetésmérés Vezetőképességi titrálás

Potenciometria

- A potenciometria az elektródpotenciálok mérésén alapuló elektroanalitikai eljárás, amelynél a mérendő ion, komponens meghatározására a vizsgálandó oldatban elhelyezett indikátorelektrodon kialakuló potenciáljelet (elektrodpotenciált) használjuk.
- egy indikátor-, és az állandó potenciálú referenciaelektrodot tartalmazó elektrokémiai cella (galvánelem) feszültségét (e.m.e.-jét) mérjük, úgy, hogy a mérés során jelentős áram nem halad át a cellán.
- „ $i=0$ ” valójában nA, pA, fA
- Nagy bemeneti ellenállású feszültségmérő (pH mérő)

Nagy bemenő ellenállású feszültségmérő



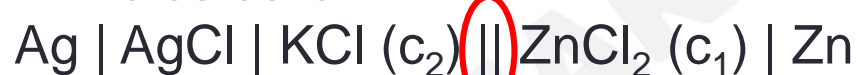
Alapfogalmak. Galvánecellák

- Átviteles és átvitel nélküli cellák:

Átvitel nélküli cella:



Átviteles cella

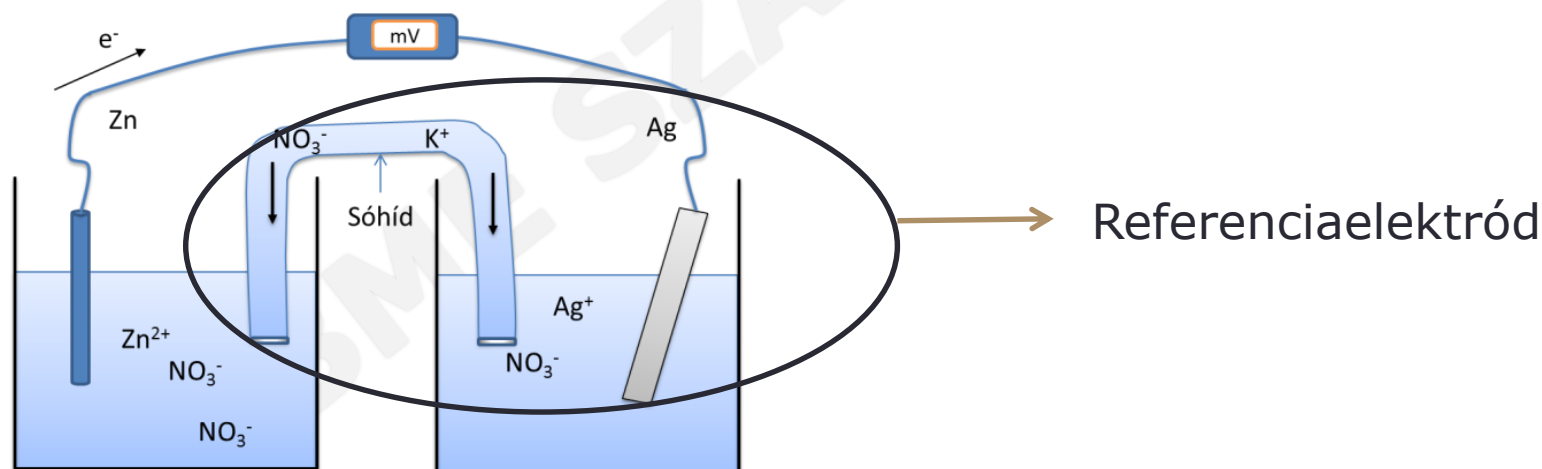
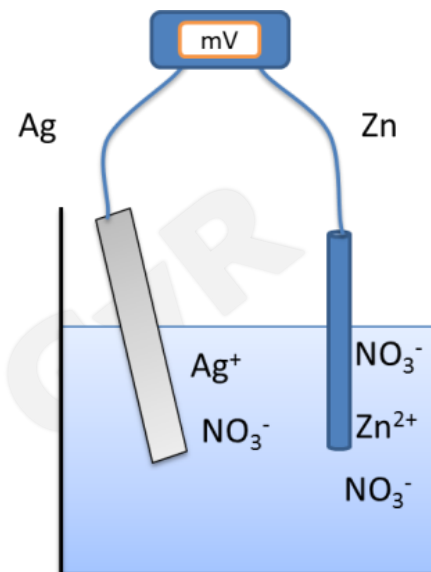
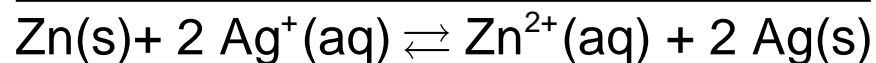
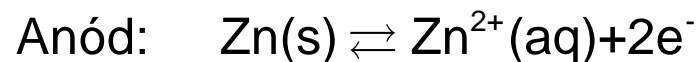


Folyadék/elektród
határfelület

Folyadék/folyadék
határfelület

Diffúziós
potenciál

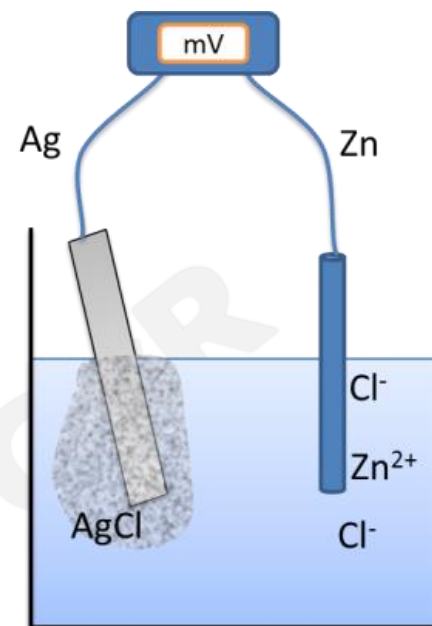
Miért van szükség átviteles cellákra?



Cellafeszültség

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

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zn}^{2+}} - E_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Cl}^-}^2$$



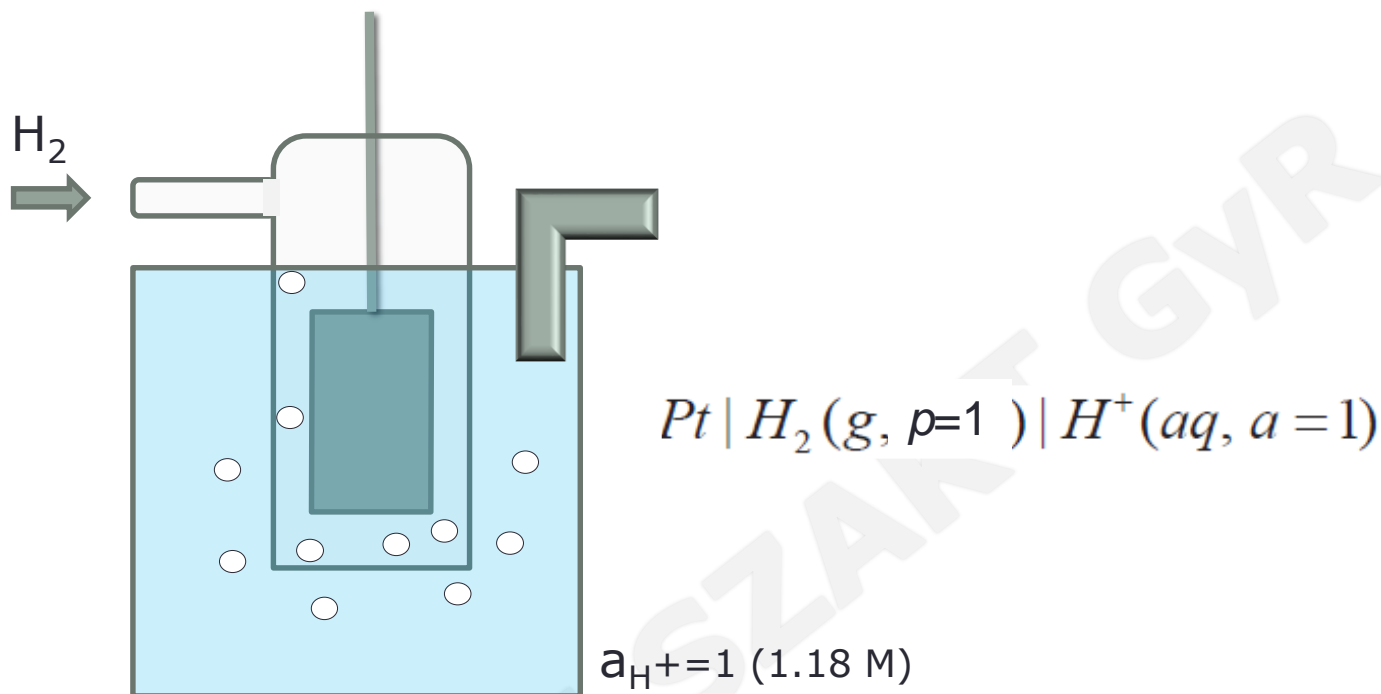
a különböző felépítésű (átviteles, ill. átvitel nélküli) potenciometriás cellákra általános alakban felírva:

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref.}} + E_{\text{diff.}}$$

illetve

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{ind.}} - E_{\text{ref.}}$$

Standard hidrogénelektród



Standard redoxpotenciál

Erős oxidálószer



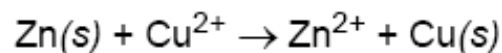
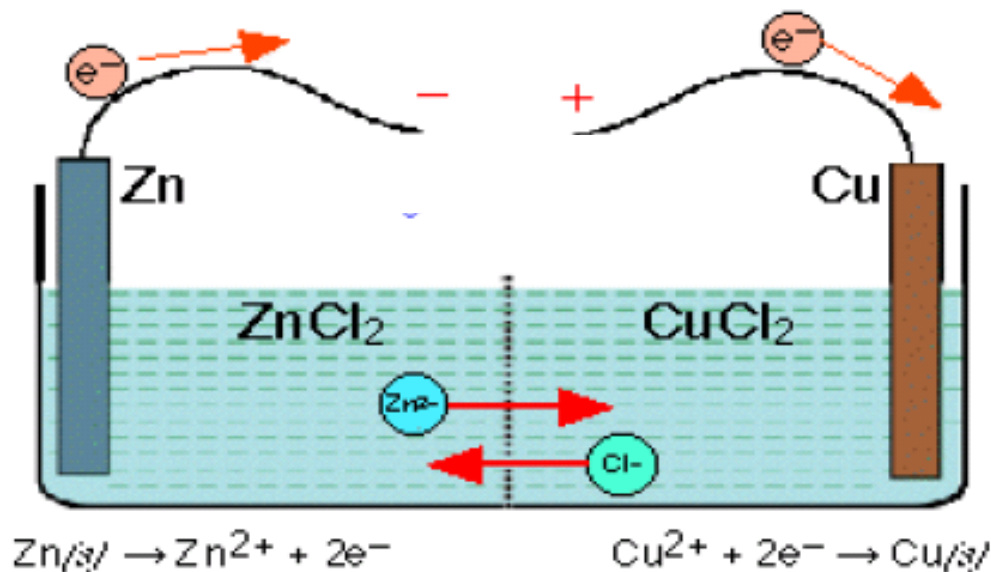
E^0 (V)

$F_2(g) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 F^-(aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51
$Cl_2(g) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 Cl^-(aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^-$	$\longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^-$	$\longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23
$Br_2(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09
$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$I_2(s) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^-$	$\longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Pb(s)$	- 0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$	- 0.26
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$	- 0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	- 0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$	- 0.76
$2 H_2O(l) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	- 0.83
$Al^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\longrightarrow Al(s)$	- 1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Mg(s)$	- 2.37
$Na^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Na(s)$	- 2.71
$Li^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Li(s)$	- 3.04



Erős redukálószer

Cellafeszültség



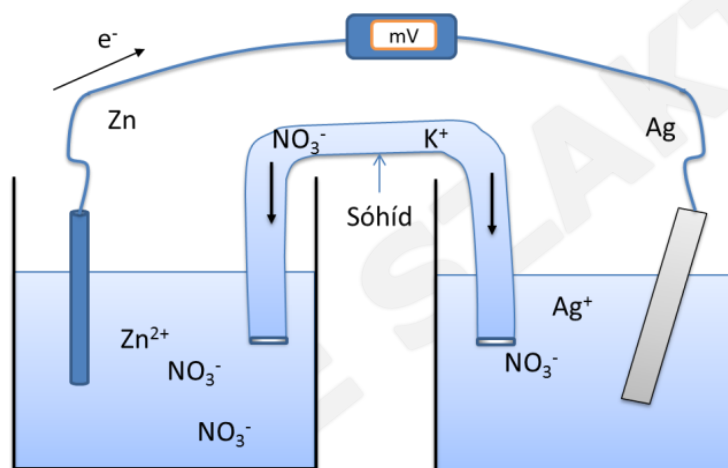
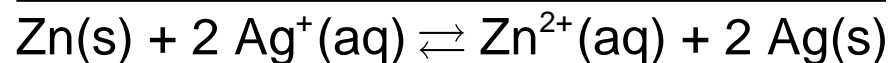
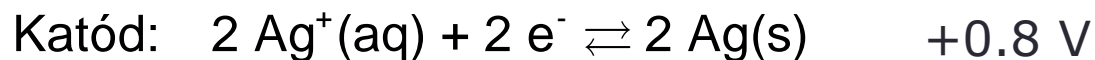
Bal-oxidáció-anód

	E^0, V
$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}$	+ 0.34
$2\text{H}^{+} + 2e^{-} \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0.76

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

Cellafeszültség

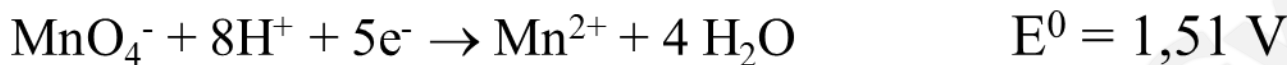
Spontán folyamat: $\Delta G < 0$, $\Delta G = -nFE \rightarrow E > 0$



Nernst-egyenlet



$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$



$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

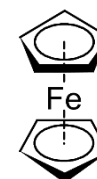
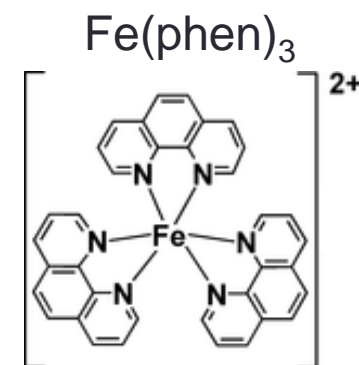
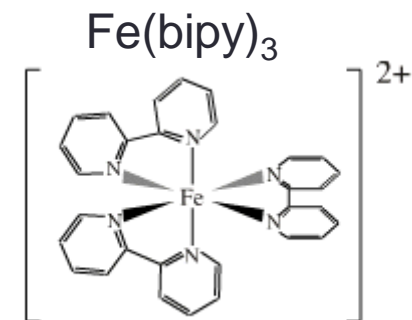
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln [\text{H}^+]^8 + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{3+}}^{0'} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Formál potenciál: figyelembe veszi az oxidált és redukált formák egyéb egyensúlyait, pl. komplexképződés.

Komplexképzés hatása az E⁰-ra

	$\text{Fe}^{2+} + 2 e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.447
	$\text{Fe}^{3+} + 3 e \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.037
→	$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
	$2 \text{HFeO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 6 e \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$	2.09
	$\text{HFeO}_4^- + 4 \text{H}^+ + 3 e \rightleftharpoons \text{FeOOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$	2.08
	$\text{HFeO}_4^- + 7 \text{H}^+ + 3 e \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	2.07
	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{H}^+ + 2 e \rightleftharpoons 2 \text{FeOH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.16
→	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.358
	$\text{FeO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 3 e \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	2.20
	$[\text{Fe}(\text{bipy})_2]^{3+} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_2]^{2+}$	0.78
→	$[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{3+} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$	1.03
	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
→	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$	1.147
→	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+} + e \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (1 molar H_2SO_4)	1.06
→	$[\text{Ferricinium}]^+ + e \rightleftharpoons \text{ferrocene}$	0.400



Aktivitás vs. koncentráció

$$a = \gamma c, \quad (a = \gamma c / c^\circ)$$

ahol γ az aktivitási együttható, és c a moláris koncentráció, c° a standard vagy referencia koncentráció.

Az aktivitási együttható értéke a Debye-Hückel elmélet alapján a z töltésű ion esetében a következő egyenlettel számolható:

$$\lg \gamma = \frac{-0.51 z^2 \sqrt{I}}{1 + \alpha \sqrt{I} / 305}$$

ahol I az elektrolitoldat ionerőssége, α a hidratált ion átmérője (pm).

Az egyenlet 0.1 M –nál kisebb ionerősségek esetében alkalmazható.

Az ionerősség az elektrolitoldat, ionok töltésével súlyozott, összionkoncentrációját adja meg a következő összefüggés szerint:

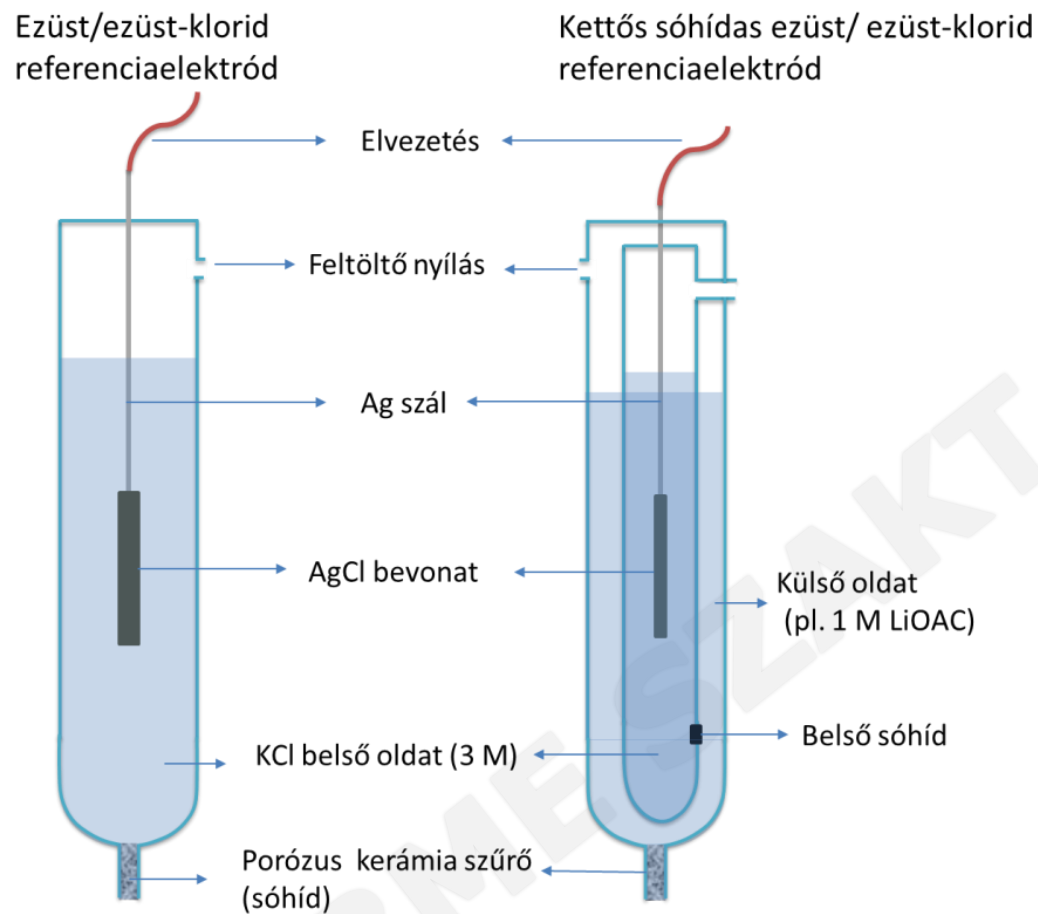
$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 .$$

ahol Σ az oldat összes ionjára vonatkozik.

Kielland–féle táblázat

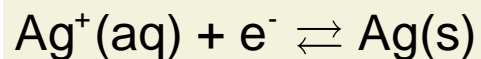
Ion	α , pm	Ionerősség				
		0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
H ⁺	900	0.967	0.933	0.914	0.86	0.83
Li ⁺	600	0.965	0.930	0.909	0.845	0.81
Na ⁺ , IO ₃ ⁻ , HCO ₃ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , H ₂ AsO ₄ ⁻	400	0.964	0.927	0.901	0.815	0.77
K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺ , OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , NO ₃ ⁻	300	0.964	0.925	0.899	0.805	0.755
Mg ²⁺ , Be ²⁺	800	0.872	0.755	0.69	0.52	0.45
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺	600	0.870	0.749	0.675	0.485	0.405
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ra ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻	500	0.868	0.744	0.67	0.465	0.38
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	400	0.867	0.740	0.660	0.445	0.355
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ce ³⁺ , La ³⁺	900	0.738	0.54	0.445	0.245	0.18
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	400	0.725	0.505	0.395	0.16	0.065
Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	1100	0.588	0.35	0.255	0.1	0.065
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	500	0.57	0.31	0.2	0.048	0.021

Referenciaelektrodok



7

Referenciaelektrod potenciálja



$$E = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+}}{a_{\text{Ag}}} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

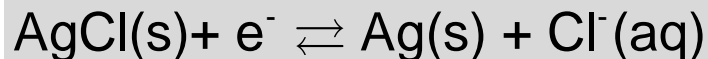
$$L_{\text{AgCl}} = a_{\text{Cl}^-} \times a_{\text{Ag}^+}$$

$$L_{\text{AgCl}} = 1.77 \times 10^{-10}, 25^\circ\text{C}$$

$$E = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{L_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 + \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

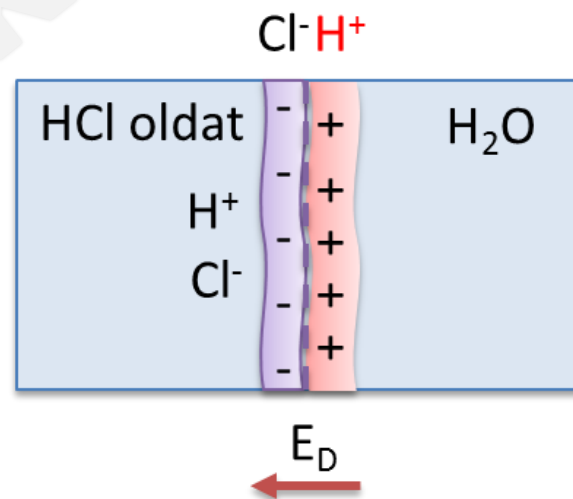
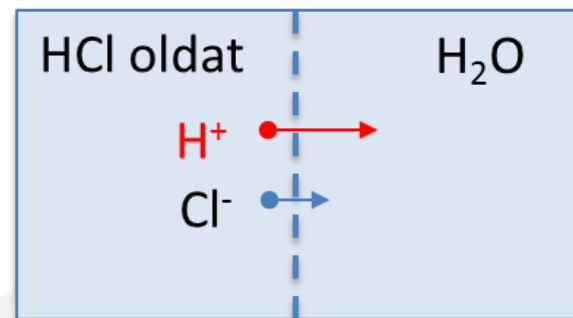
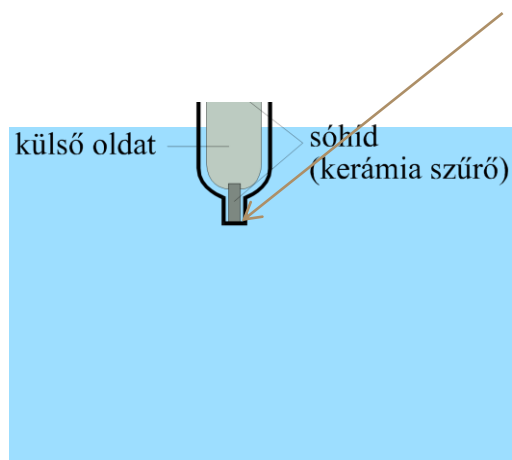
$$E_{\text{Ag} / \text{Ag}^+}^0 = 0,799 \text{ V} \quad \frac{RT}{F} \ln L_{\text{AgCl}} = \frac{8,314 \times 298,15}{96488} \ln(1,77 \times 10^{-10}) = -0,577 \text{ V}$$

$$E = E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$



Diffúziós potenciál

-folyadék-folyadék határfelület



Diffúziós potenciál

$$E_D = \frac{-\sum_n z_n u_n (c_n' - c_n'')}{\sum_n z_n^2 u_n (c_n' - c_n'')} \times \frac{RT}{F} \ln \frac{\sum_n z_n^2 u_n c_n'}{\sum_n z_n^2 u_n c_n''}$$

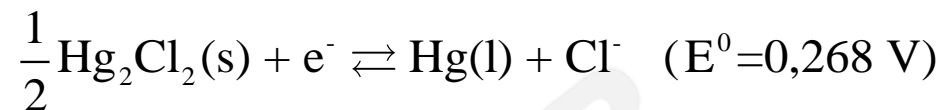
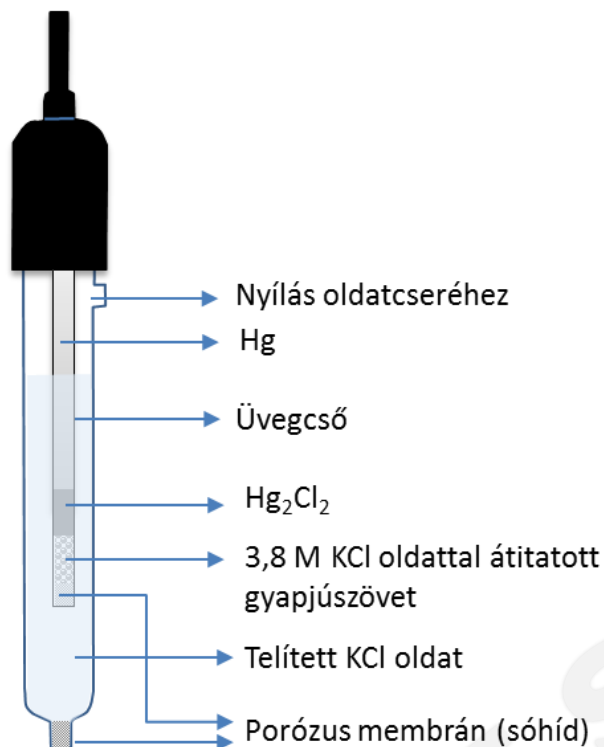
u_i az i ion mozgékonyága

c_i' c_i'' az i ion koncentrációja a mintaoldatban, illetve a referenciaelektrod sóhídjában

Ion	Mobilitás [m^2/sV]
H^+	$36,30 \times 10^{-8}$
OH^-	$20,50 \times 10^{-8}$
SO_4^{2-}	$8,27 \times 10^{-8}$
Cl^-	$7,91 \times 10^{-8}$
K^+	$7,62 \times 10^{-8}$
NH_4^+	$7,61 \times 10^{-8}$
NO_3^-	$7,40 \times 10^{-8}$
Ca^{2+}	$6,12 \times 10^{-8}$
Na^+	$5,19 \times 10^{-8}$
CH_3COO^-	$4,24 \times 10^{-8}$
Li^+	$4,01 \times 10^{-8}$

Folyadék folyadék határfelület	E_D (mV)
0,1 M KCl 0,1 M NaCl	6,4
3,5 M KCl 0,1 M NaCl	0,2
3,5 M KCl 1 M NaCl	1,9
0,1 M KCl 0,1 M HCl	-27
3,5 M KCl 0,1 M HCl	-3,1

Telített kalomel referenciaelektród



$$E = E_{\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

A telített kalomelelektród potenciálja 25° C-on 0,241 V.

Indikátor elektródok

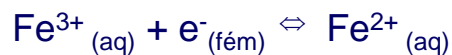
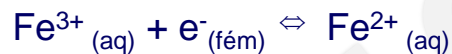
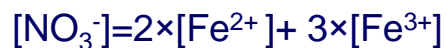
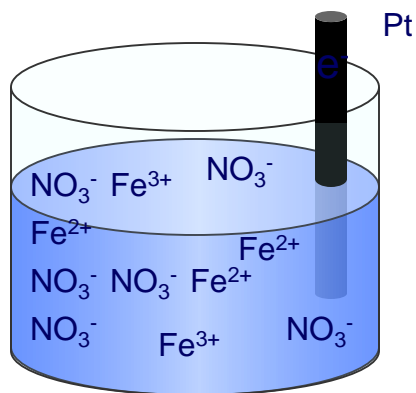
Elektroncsere-egyensúlyon alapuló indikátorelektrodok	Ioncsere-egyensúlyon alapuló indikátorelektrodok (ionszelektív elektrodok)	Molekulaszelektív elektrodok
<p><i>Redoxielektrodok,</i></p> <p>pl. Pt, Au</p> <p><i>Elsőfajú elektrodok,</i> fém-elektrodok, pl. Cu/Cu²⁺, Ag/Ag⁺</p> <p><i>Másodfajú elektrodok,</i> pl. Ag/AgCl, Cl⁻ Hg/Hg₂Cl₂, Cl, Hg/Hg₂SO₄, SO</p>	<p><i>Szilárd membránú ionszelektív elektrodok:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • H⁺ - szelektív üvegelektrod • egyéb kationokra szelektív üvegelektrodok, pl. Na⁺, K⁺ • Csapadékalapú elektrodok, pl. F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, S²⁻, Cu²⁺ meghatározására <p><i>Folyadékmembrán ionszelektív elektrodok:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Szerves ioncserélő alapú elektrodok, pl. Ca²⁺, NO₃⁻, ClO₄⁻ meghatározására ▪ Ionofor alapú ionszelektív elektrodok, pl. K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, H⁺, Na⁺, Pb²⁺, Ag⁺ meghatározására ▪ Polikation és polianion elektrodok, pl. heparin meghatározására 	<p><i>Potenciometriás gázmolekula-szelektív elektrodok,</i> pl. CO₂, SO₂, NH₃</p> <p><i>Potenciometriás enzimelektrodok,</i> pl. karbamid</p>

Redoxi elektródok

- Pt, Au



Redoxpotenciál



Oldat

Fém

-

+

Oldat

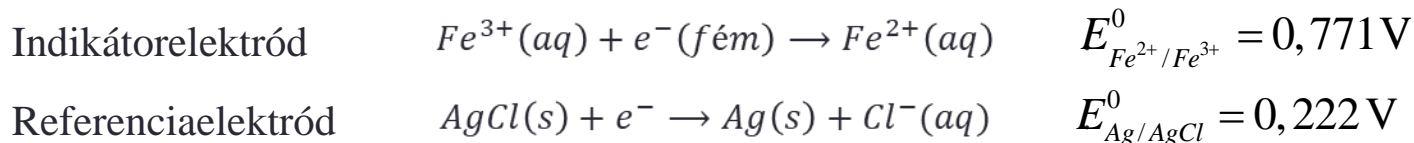
Fém

+

-

$$E_{\text{fém}} - E_{\text{oldat}} = \text{konstans} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

Redox potenciál mérés

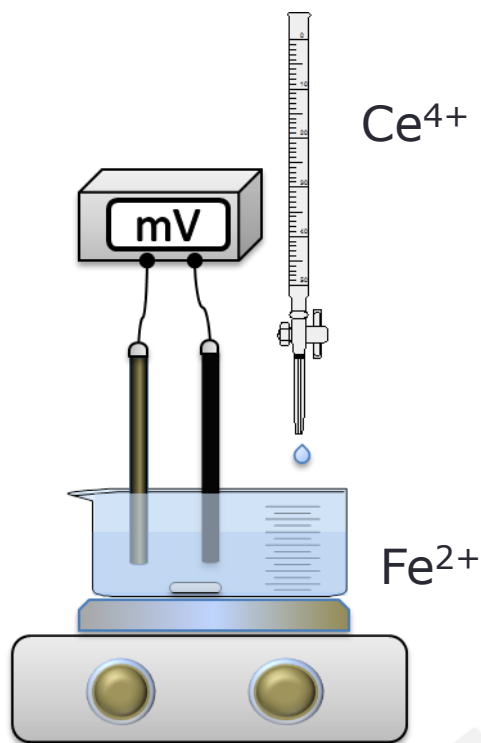
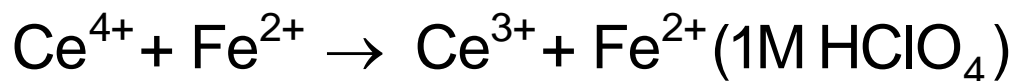


$$E_{ref} = E_{Ag/AgCl}^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^{-}} \quad E_{ref} = 0,21V$$

$$E_{ind} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

$$E = E_{ind} - E_{ref} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} - E_{ref} = konst + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$$

Redoxi titrálás (Fe^{2+} meghatározás Ce^{4+} mérőoldattal)



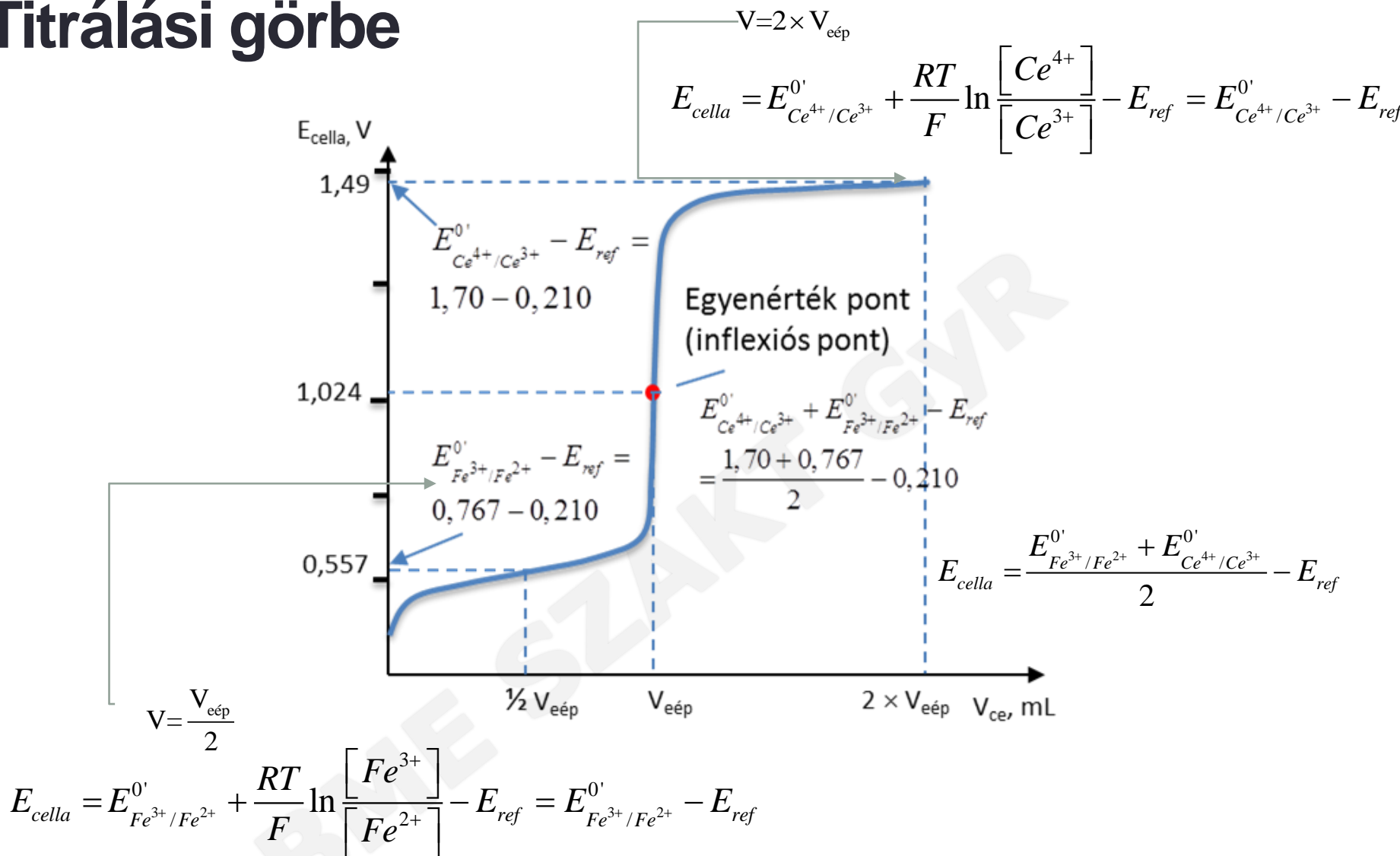
indikátorelektrod: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}}^{0'} = 0,767 \text{ V (1 M HClO}_4)$$

indikátorelektrod: $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$

$$E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{0'} = 1,70 \text{ V}$$

Titrálási görbe



Elsőfajú elektródok

Ag/Ag⁺

Alkalmazás: csapadékos titrálás AgNO₃ mérőoldattal

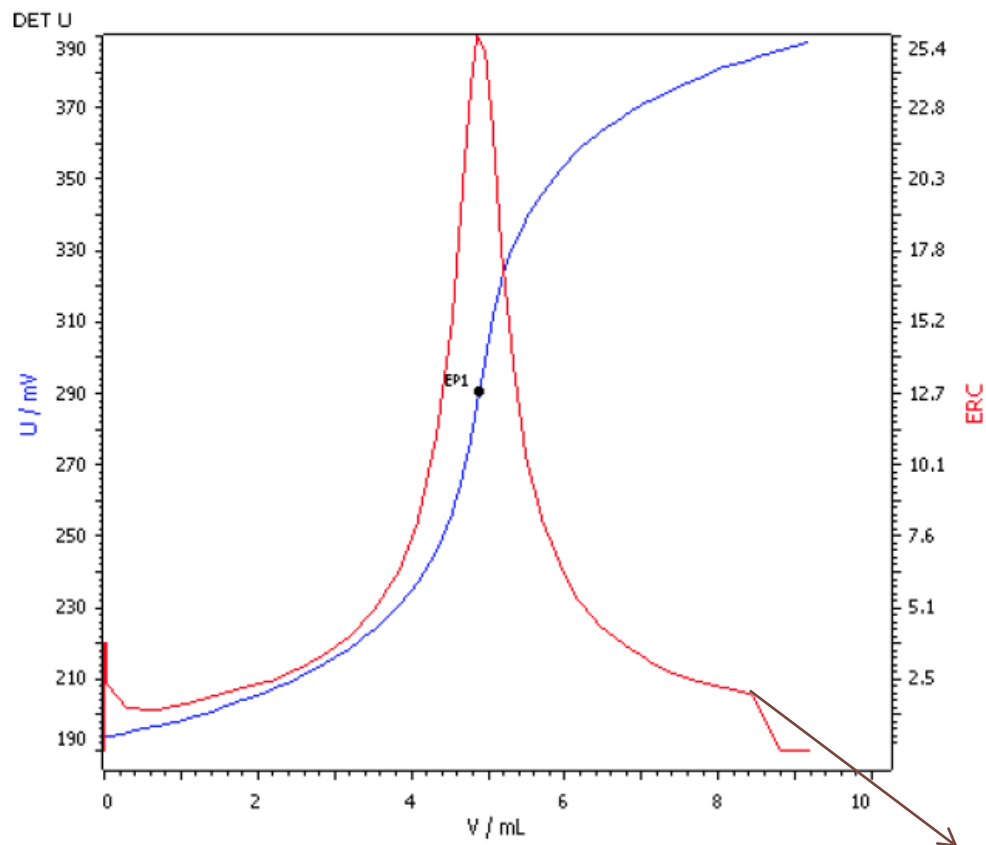
$$E = E^0 + \frac{2.303RT}{F} \lg a_{\text{Ag}^+} - E_{\text{ref}} = \text{konst} - \frac{2.303RT}{F} p\text{Ag}$$

Kombinált ezüstelektrod



Gyakorlati példák

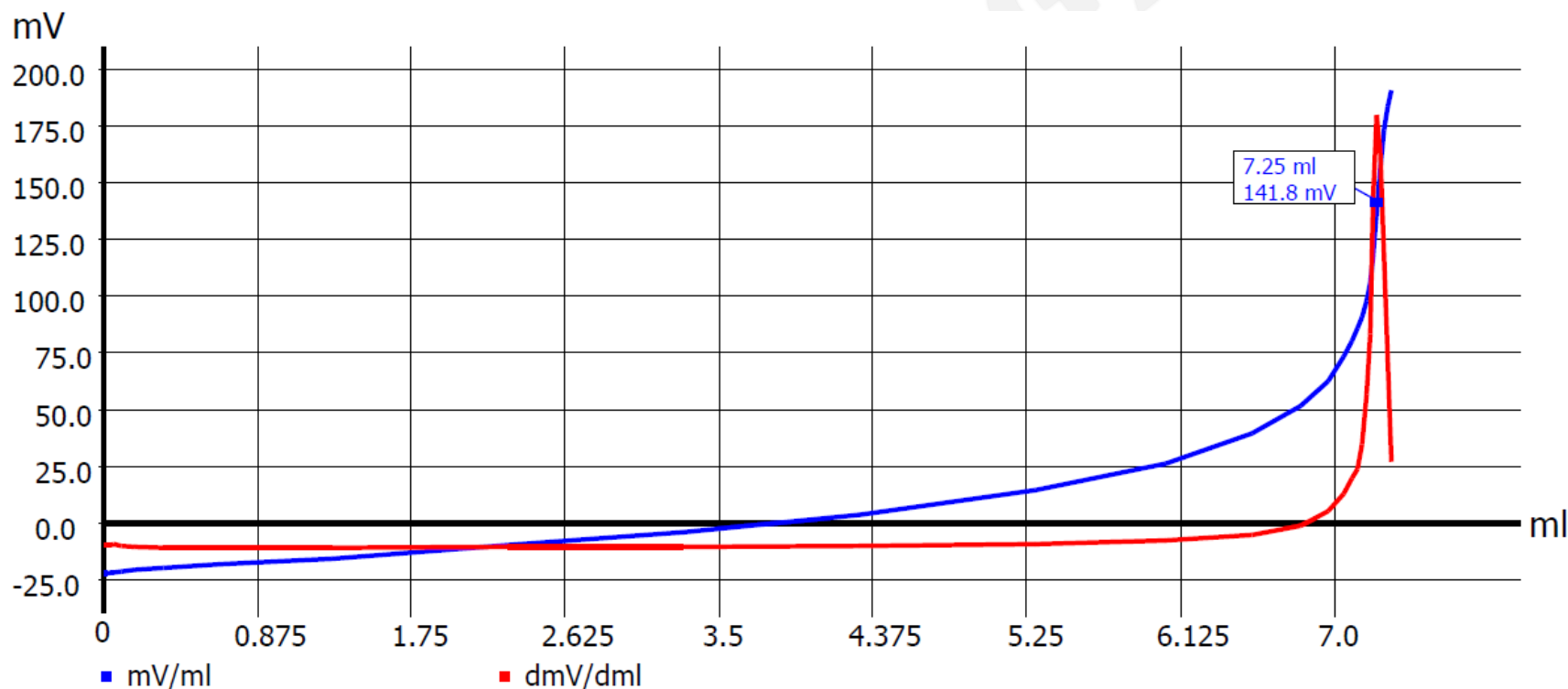
- Készétel konzervek (tipikusan pépesítés után + víz)



Első derivált dE/dV

Vaj sótartalma

- (2-3 g vaj, forralt vízben)



Indikátor elektródok

Elektroncsere-egyensúlyon alapuló indikátorelektrodok	Ioncsere-egyensúlyon alapuló indikátorelektrodok (ionszelektív elektrodok)	Molekulaszelektív elektrodok
<p><i>Redoxielektrodok,</i> pl. Pt, Au</p> <p><i>Elsőfajú elektrodok, fémelektrodok,</i> pl. Cu/Cu²⁺, Ag/Ag⁺</p> <p><i>Másodfajú elektrodok,</i> pl. Ag/AgCl, Cl⁻ Hg/Hg₂Cl₂, Cl, Hg/Hg₂SO₄, SO</p>	<p><i>Szilárd membránú ionszelektív elektrodok:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> • H⁺ - szelektív üvegelektrod • egyéb kationokra szelektív üvegelektrodok, pl. Na⁺, K⁺ • Csapadékalapú elektrodok, pl. F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻, SCN⁻, S²⁻, Cu²⁺ meghatározására <p><i>Folyadékmembrán ionszelektív elektrodok:</i></p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Szerves ioncserélő alapú elektrodok, pl. Ca²⁺, NO₃⁻, ClO₄⁻ meghatározására ▪ Ionofor alapú ionszelektív elektrodok, pl. K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, H⁺, Na⁺, Pb²⁺, Ag⁺ meghatározására ▪ Polikation és polianion elektrodok, pl. heparin meghatározására 	<p><i>Potenciometriás gázmolekulaszelektív elektrodok,</i> pl. CO₂, SO₂, NH₃</p> <p><i>Potenciometriás enzimelektrodok,</i> pl. karbamid</p>

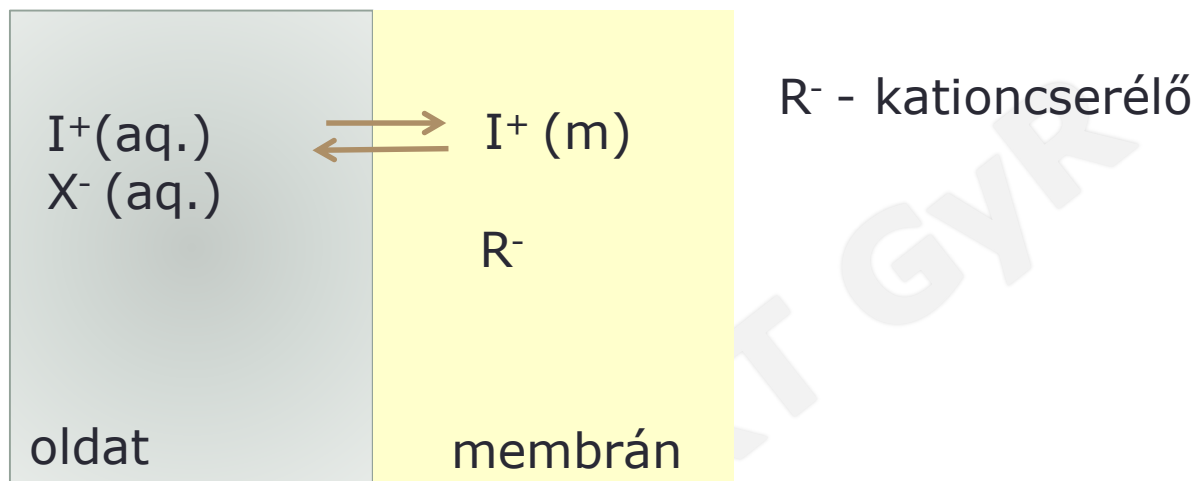
Alkalmazási területek

Akalmazási terület	Leggyakrabban meghatározott ionok
Természetes vizek, szennyvizek analízise	CN^- , F^- , S^- , Cl^- , NO_3^-
Mezőgazdasági analízisek	NO_3^- , Cl^- , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , I^- , CN^-
Élelmiszeripari termékek vizsgálata	Na^+ , Cl^- , F^- , Ca^{2+} , K^+ , NO_3^- , NO_2^-
Mosószergyártás ellenőrzése	Ca^{2+} , Ba^{2+} ,
Papírgyártási analízis	S^{2-} , Cl^-
Robbanóanyaggyártással kapcsolatos mérések	F^- , Cl^- , NO_3^-
Fémbevonatok készítésénél használt oldatok vizsgálata	Cl^- , S^{2-}
Ásványok, kőzetek analízise	F^- , Ca^{2+}
Élettani kutatások, klinikai meghatározások	Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}

BME

Kis kapacitású ioncserélők

ioncsere-egyensúly

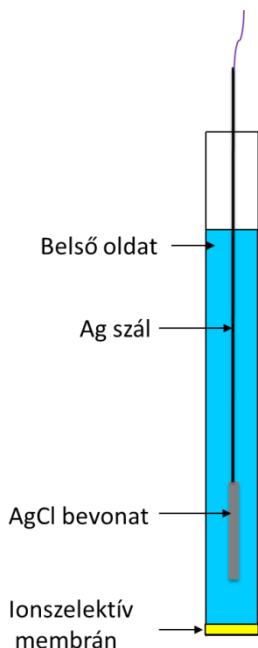


A fázishatár potenciál és az ion aktivitás függésének levezetéséhez felírjuk az ion elektrokémiai potenciálját a mintaoldatban és a membránban, amelynek általános képlete a következő:

$$\mu_I = \mu_I^0 + RT \ln a_I + ZF\phi$$

ahol μ_I az I ion elektrokémiai potenciálja, μ_I^0 az I ion standard kémiai potenciálja, ϕ az I ion elektromos potenciálja. Termodinamikai egyensúlyban a I ion elektrokémiai potenciálja a két fázisban egyenlő, azaz $\mu_{I,m} = \mu_{I,o}$ ahol m és o indexek az ionszelektív membrán, illetve a mintaoldat fázisára vonatkoznak.

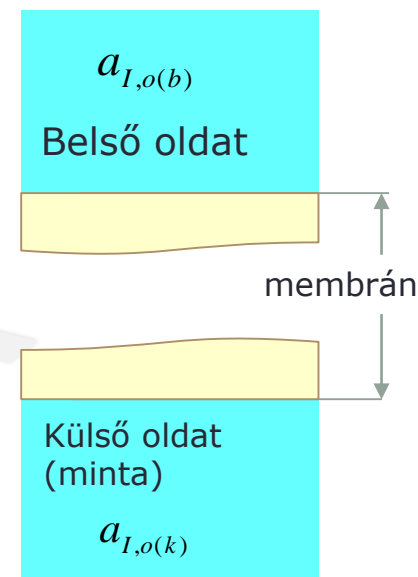
Fázishatár potenciál



$$\mu_{I,m}^0 + RT \ln a_{I,m} + ZF\phi_m = \mu_{I,o}^0 + RT \ln a_{I,o} + ZF\phi_o$$

$$E_{FH} = \phi_m - \phi_o = \frac{\mu_{I,o}^0 - \mu_{I,m}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{I,o}}{a_{I,m}}$$

$$E_M = E_{FH}^{belső} + E_{FH}^{külső}$$



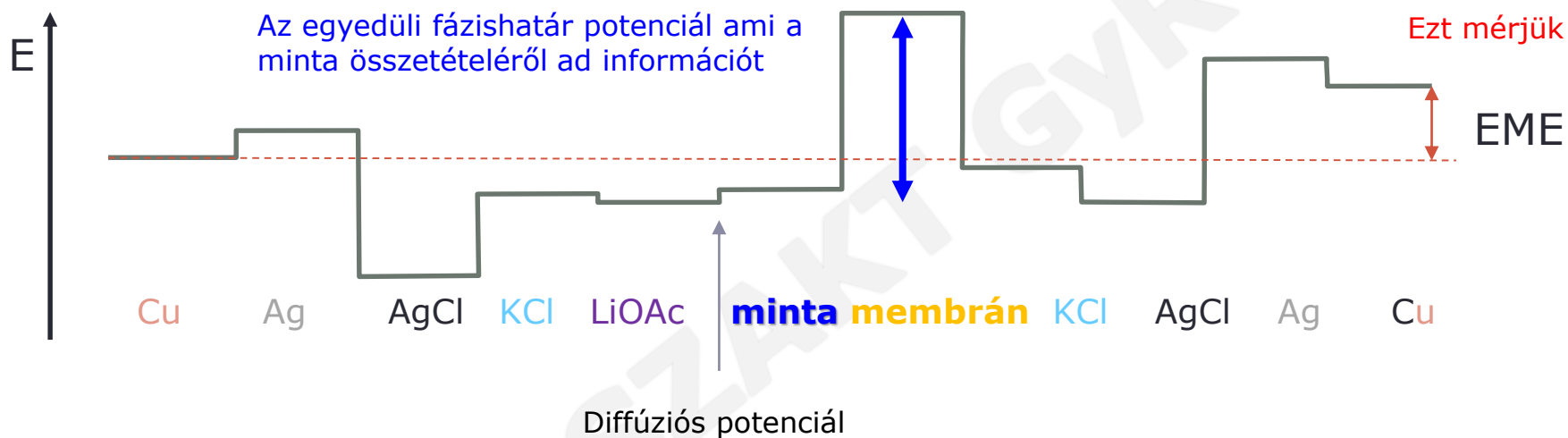
$$E_M = \frac{\mu_{I,m}^0 - \mu_{I,o(b)}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{I,m} - \frac{RT}{zF} \ln a_{I,o(b)} + \frac{\mu_{I,o(k)}^0 - \mu_{I,m}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{I,o(k)} - \frac{RT}{zF} \ln a_{I,m}$$

$$E_M = \frac{\cancel{\mu_{I,m}^0} - \mu_{I,o(b)}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{I,m} - \frac{RT}{zF} \ln a_{I,o(b)} + \frac{\mu_{I,o(k)}^0 - \cancel{\mu_{I,m}^0}}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{I,o(k)} - \frac{RT}{zF} \ln a_{I,m}$$

$$E_M = \frac{\mu_{I,o(k)}^0 - \mu_{I,o(b)}^0}{zF} + \frac{RT}{zF} \ln a_{I,o(k)} - \frac{RT}{zF} \ln a_{I,o(b)} \quad a_{I,o(b)} = konst$$

$$E_M = konst + \frac{RT}{zF} \ln a_I$$

Fázishatár



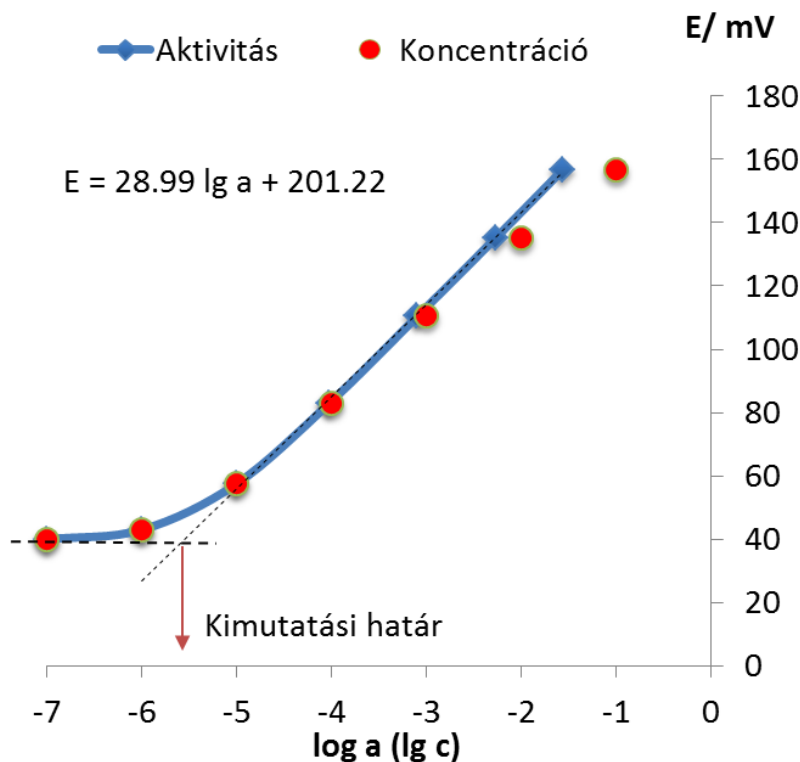
A minta|membrán kivételével minden fázishatár potenciált konstans értéken kell tartani.

$$E = konst + \frac{RT}{zF} \ln a_I \quad \frac{RT}{F} \ln 10 = \frac{8.314 \times 298.15}{96485.340} 2.303 = 0.059167V$$

$$E = konst + S \log a_I$$

$$S = 59.16/z \text{ mV/dekád (25 °C)}$$

Kalibráció



Ionerősség beállítás

$$E = E^0 + \frac{S}{z_i} \lg a_i = E^0 + \frac{S}{z_i} \lg c_i \gamma_i = E^0 + \frac{S}{z_i} \lg \gamma_i + \frac{S}{z_i} \lg c_i$$

$$E = E^{0'} + \frac{S}{z_i} \lg c_i$$

$$E^{0'} = E^0 + \frac{S}{z_i} \lg \gamma_i$$

ISA – ionic strength adjuster

TISAB- total ionic strength adjustment buffer

Potenciometriás szelektivitási tényező

Nikolsky féle-empirikus egyenlet

$$E = E^0 + \frac{0,05915}{z_I} \lg \left(a_i + \sum_J K_{IJ}^{pot} a_J^{z_I/z_J} \right)$$

$$K_{IJ}^{pot} a_J^{z_I/z_J} \ll a_i$$

Szelektivitási tényező meghatározása különoldatos módszerrel

$$E_I = E^0 + \frac{S}{z_I} \lg a_i$$

$$E_J = E^0 + \frac{S}{z_I} \lg (K_{IJ}^{pot} a_J^{z_I/z_J})$$

$$\log K_{IJ}^{pot} = \frac{E_J - E_I}{S} + \lg \left(\frac{a_i}{a_J^{z_I/z_J}} \right)$$

K_{IJ}^{pot} tulajdonképpen annak az $\frac{a_i}{a_J^{z_I/z_J}}$ aránynak felel meg, amelynél a zavaró és az elsődleges ion

oldatában mért cellafeszültségek megegyeznek.

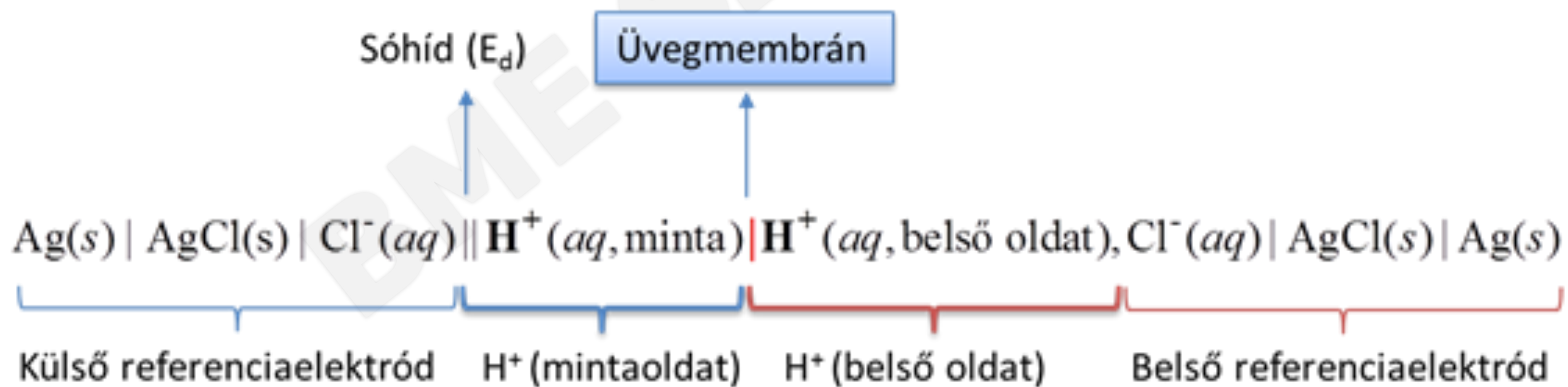
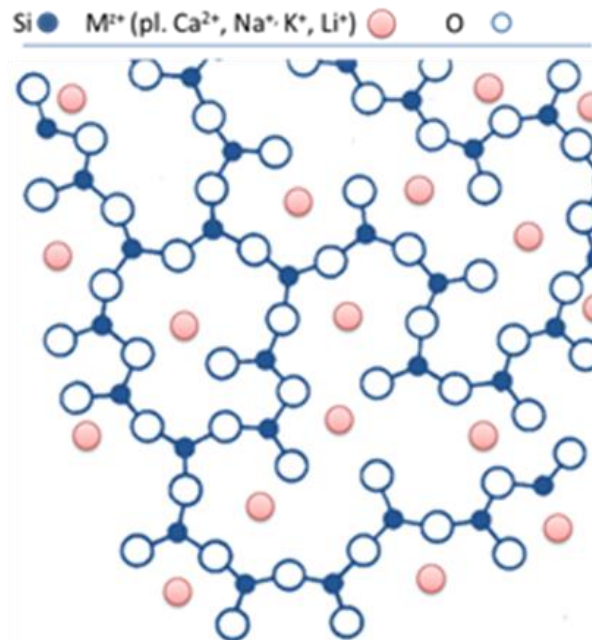
Üvegelektród

1906 Max Cremer

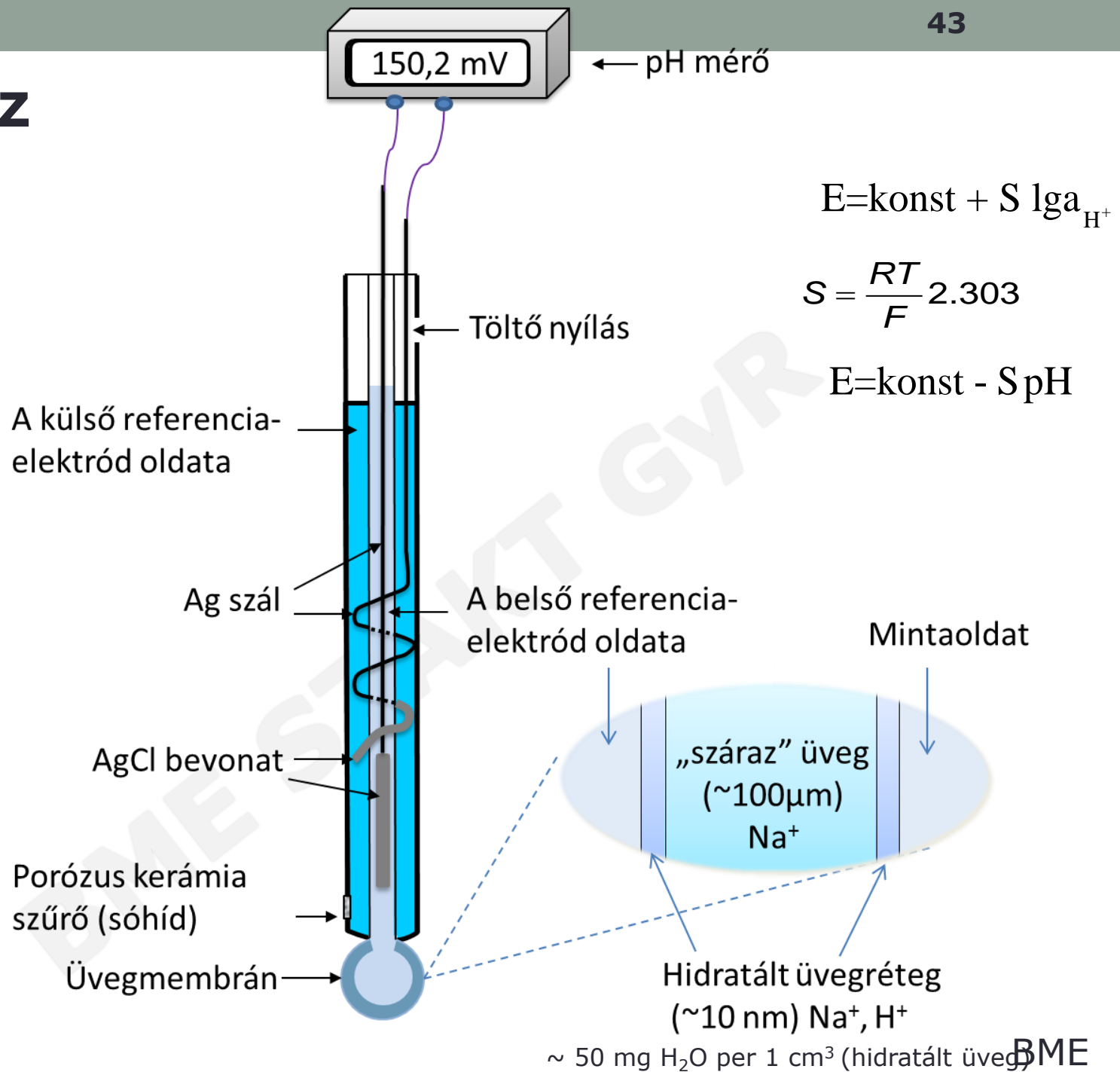


BME

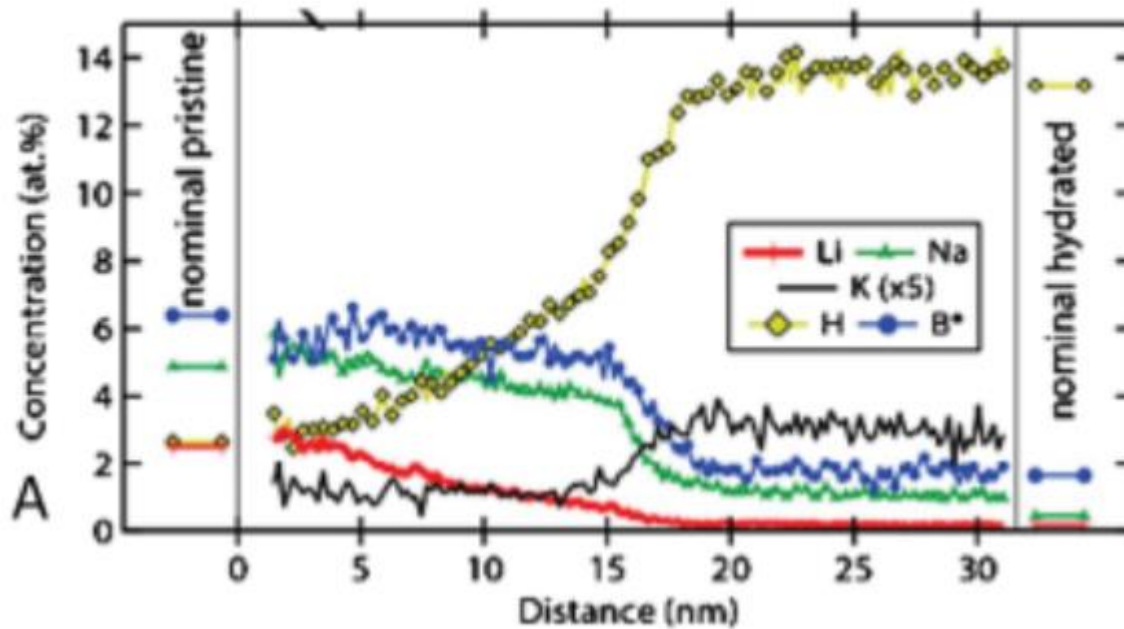
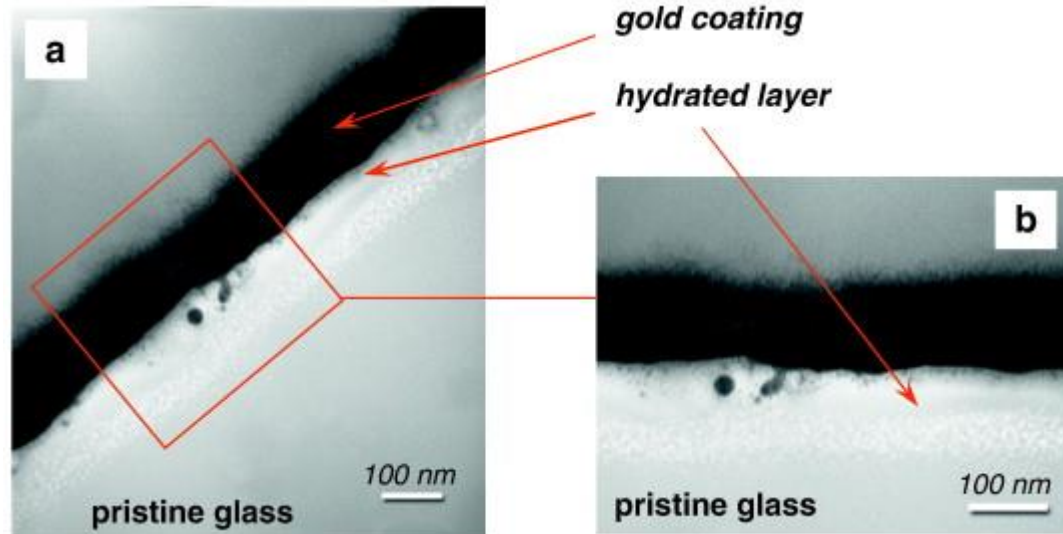
Üvegmembrán



pH-válasz



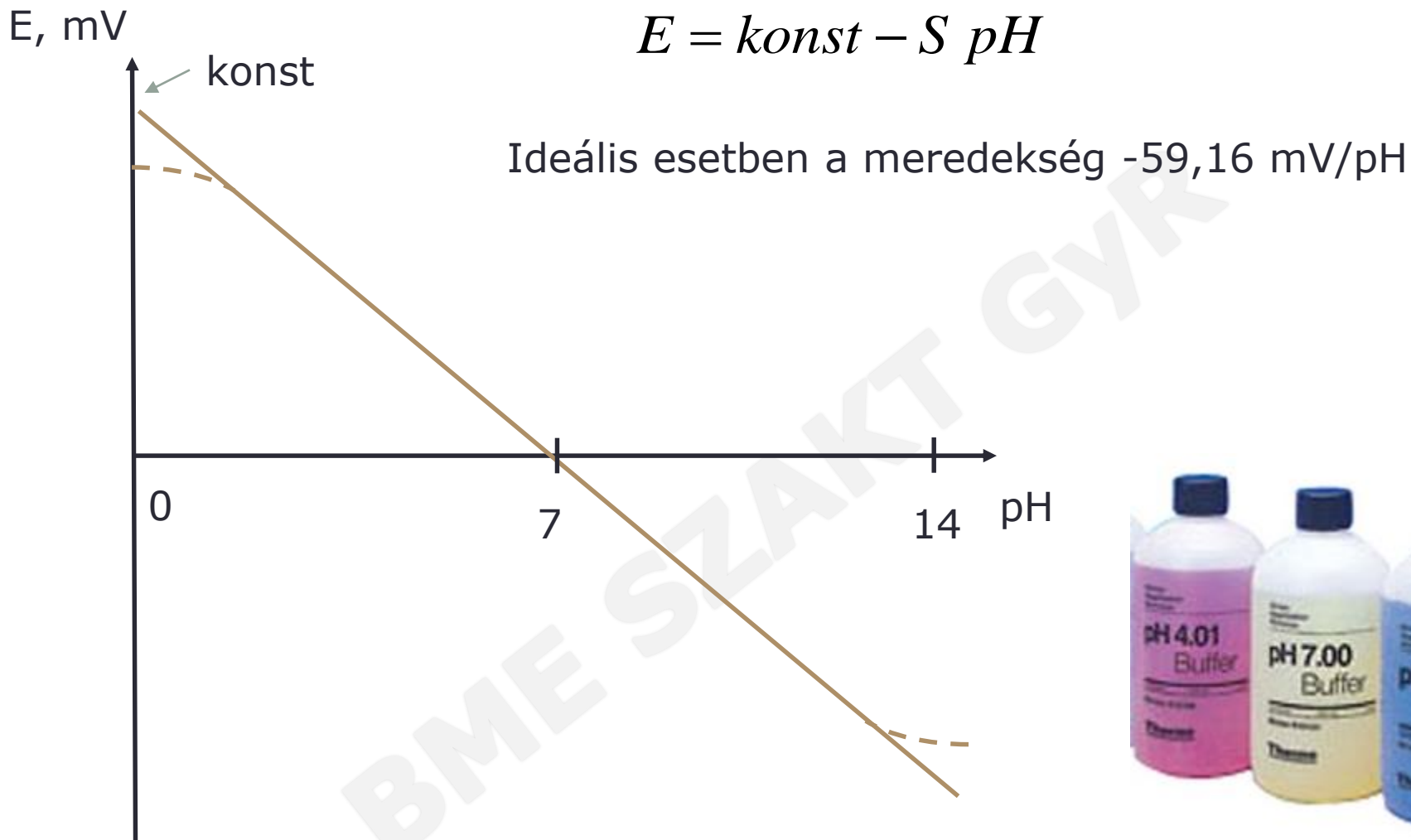
Hidratált üveg



pH^+



pH kalibráció



Kalibráló oldatok = pufferek (általában a pH 2 tizedes pontossággal van megadva)

Eltérés az elméleti választól

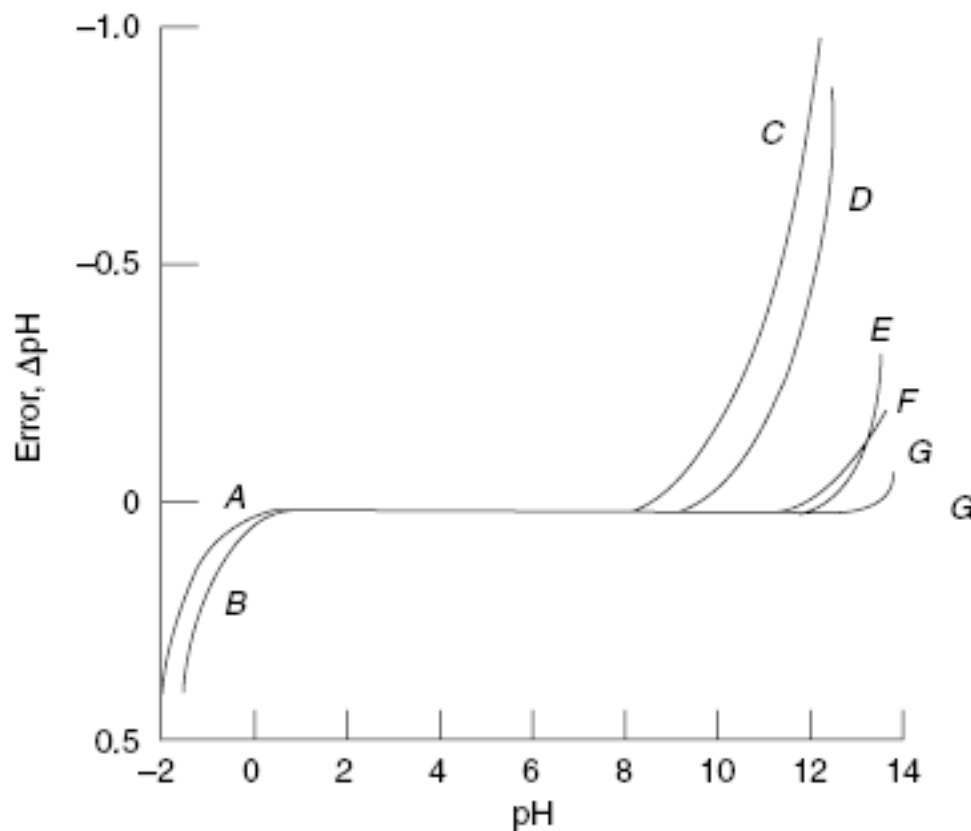


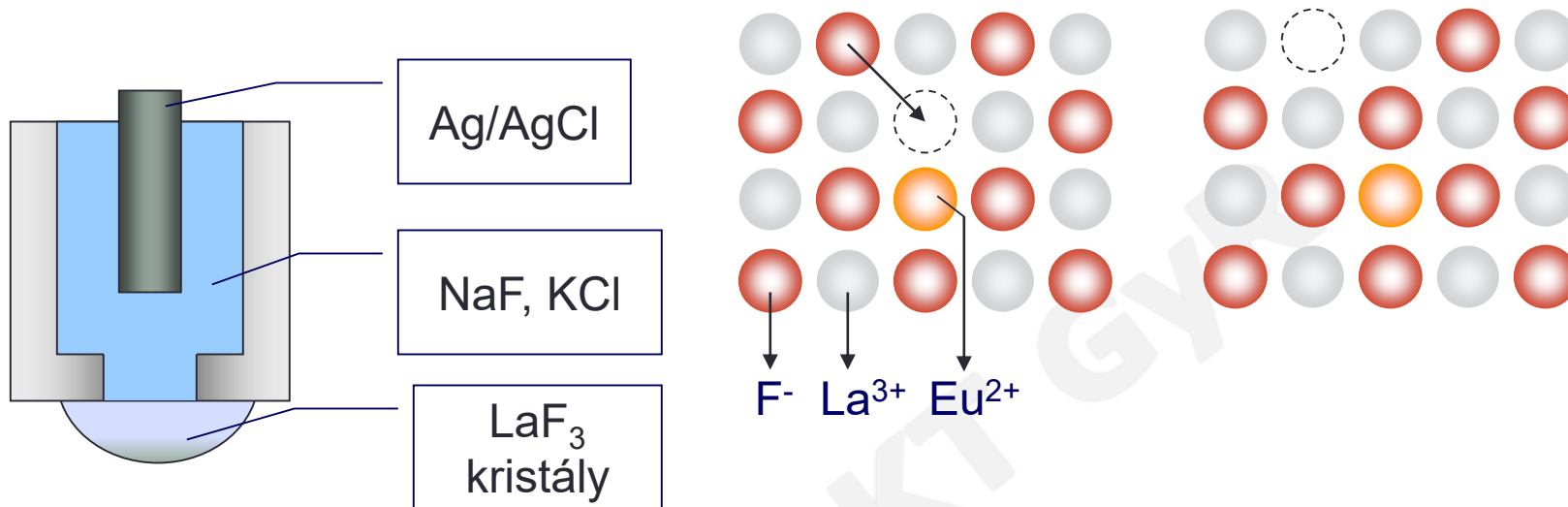
Figure 5.7 The alkaline and acid errors of several glass pH electrodes: *A*, Corning 015/H₂SO₄; *B*, Corning 015/HCl; *C*, Corning 015/1 M Na⁺; *D*, Beckman-GP/1 M Na⁺; *E*, L&N BlackDot/1 M Na⁺; *F*, Beckman E/1 M Na⁺; *G*, Ross electrode. (Reproduced with permission from Ref. 17.)

pH mérők



Fluoridion-szelektív elektród

1960 Ross



$$E = E^0 - S \lg a_{F^-}$$

$$K_{F^-, OH^-}^{pot} = 0.1$$

BME SZAKKÉPZŐ

TISAB

Az ionerősség és pH beállítására, illetve esetleges zavaró ionok maszkírozására **TISAB** oldatot használunk (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). A mintához és a kalibráló oldatokhoz háttérként alkalmazzuk.

$$E = E^0 + S \lg a_{F^-} = E^0 + S \lg c_{F^-} \gamma_{F^-} = E^0 + S \lg \gamma_{F^-} + S \lg c_{F^-} = konst + S \lg c_{F^-}$$

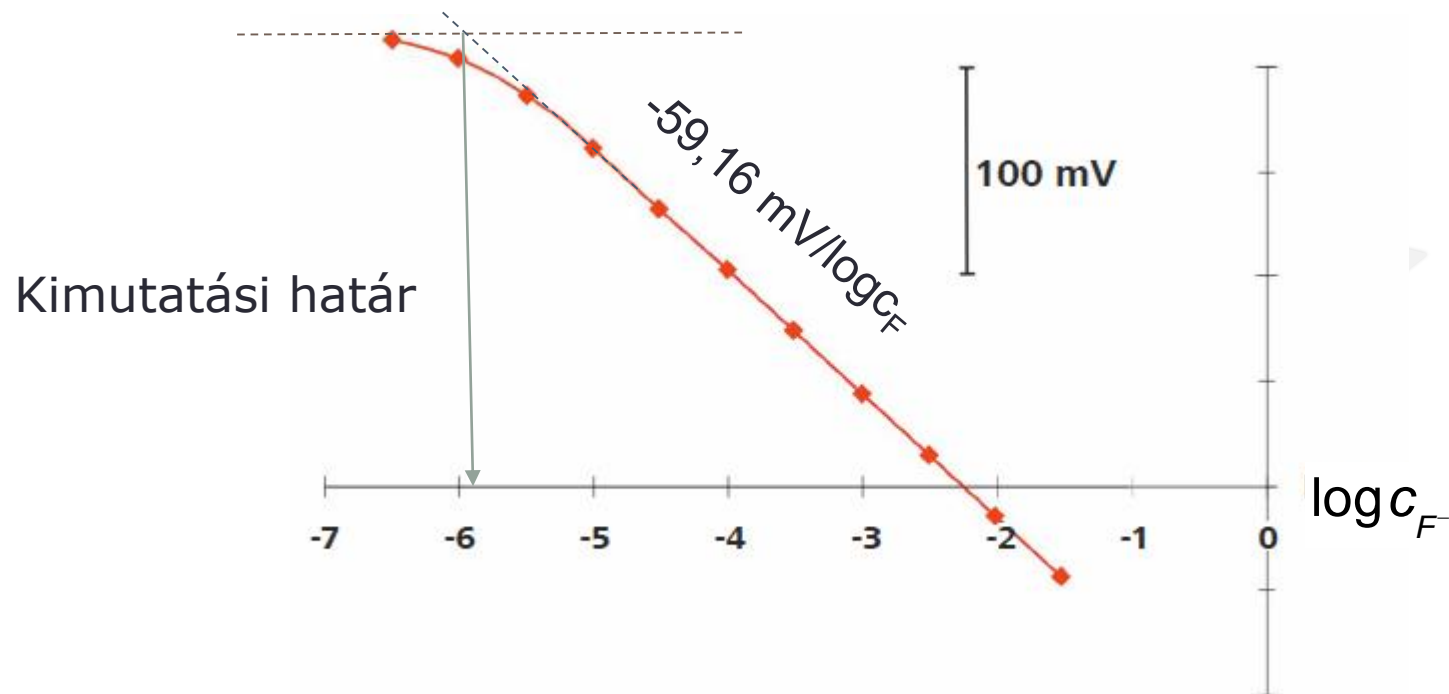
Az állandó ionerősség miatt a F⁻ ion aktivitási koefficiense nem változik és a konstans potenciál tagban összevonható (ebben az esetben a kalibrálásnál a F⁻ koncentráció függvényében ábrázoljuk a mért cellafeszültség értékeket)

A hidroxiddal szembeni gyenge szelektivitás a fluoridion meghatározást mindenképpen savas közegben kell végezni (pH 5 - 5.5)

TISAB (több összetétel létezik), tipikusan:

- 0.01 M acetát puffer pH 5-5.5 (az optimális pH beállítására);
- 1 M NaCl (az ionerősség beállítására);
- 4 g/l CDTA (1,2-diaminociklohexán N,N,N',N'-tetraecetsav) (a fluoriddal stabil komplexet képező ionok, pl. Al³⁺ és Fe³⁺ maszkírozására; a F⁻ felszabadítására)

Kalibráció



Normál F^- tartomány ivóvízben: $0.7 \div 1.2 \text{ mg/L}$

Csapadék-alapú szilárdmembrán elektródok

Mérendő ion	Membrán	Mérési tartomány	Zavaró ionok
Cl^-	AgCl	$1-5 \times 10^{-5}$	S^{2-} , I^- , Br^- , CN^-
Br^-	AgBr	$1-5 \times 10^{-6}$	S^{2-} , I^-
I^-	AgI	$1-5 \times 10^{-8}$	S^{2-}
S^{2-}	Ag_2S	$1-10^{-7}$	
CN^-	AgI	$10^{-2} - 8 \times 10^{-6}$	S^{2-} , I^-
SCN^-	AgSCN	$1-5 \times 10^{-6}$	S^{2-} , I^- , CN^- , Br^-
F^-	LaF_3	$1-10^{-6}$	OH^- (pH > 8.5)
Ag^+	Ag_2S	$1-10^{-7}$	Hg^{2+}
Cu^{2+}	CuS	$10^{-1} - 10^{-8}$	S^{2-} , Ag^+ , Hg^{2+} , Fe^{3+}
Cd^{2+}	CdS	$10^{-1} - 10^{-7}$	Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+}
Pb^{2+}	PbS	$10^{-1} - 10^{-6}$	Cd^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+}

Folyadékmembrán elektródok - Összetevők

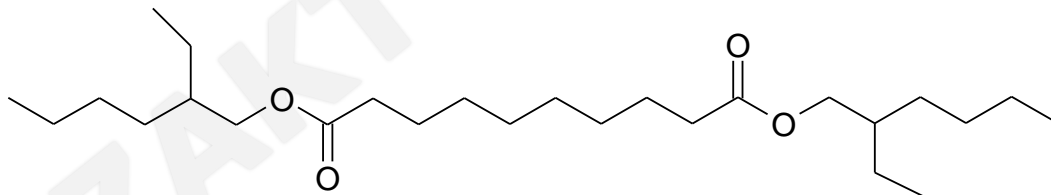
Membrán mátrix: esetek döntő többségében lágyított PVC

HIDROFÓB (vízzel nem elegyedő fázis)

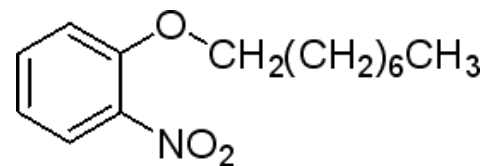
Tipikus összetétel: PVC:Lágyító=1:2

Folyadék? $T > T_g$ (üvegedési hőmérséklet \rightarrow viszkózus folyadék)

PVC(33%)–DOS, $\epsilon_r = 4.8$



PVC(33%)–NPOE $\epsilon_r = 14$

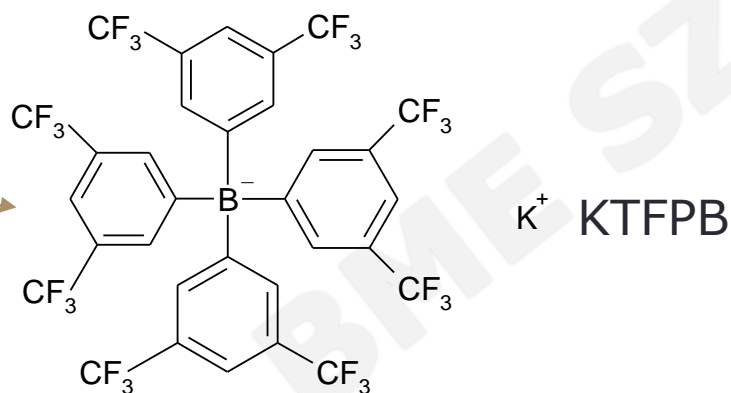


Aktív komponens: **ioncserélő vagy ionofor** (szelektív komplexképző)

Lipofil anion vagy kation, lipofil só

Kation-szelektív membrán

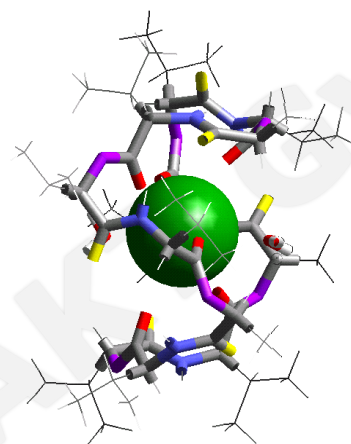
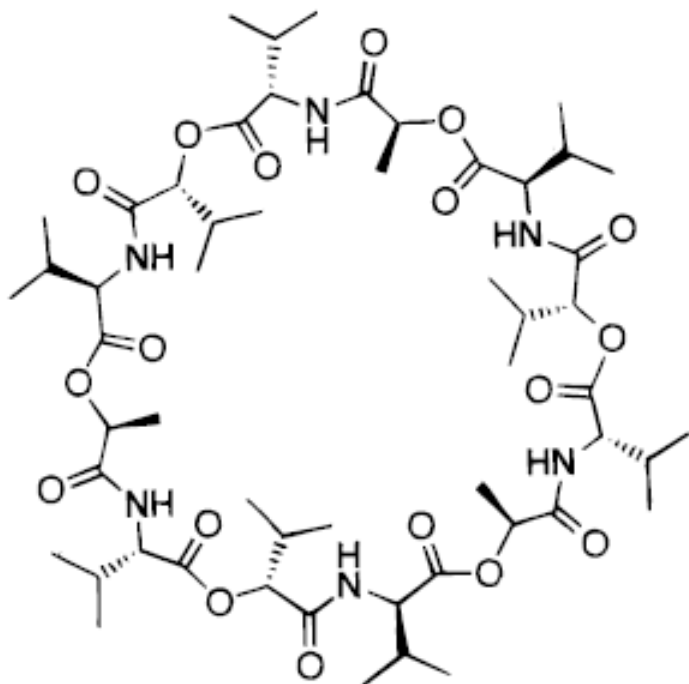
- 1% Ionofor \longrightarrow Szelektív komplexképzés
- 50% (mol) lipofil anion \longrightarrow permszelektivitás
- PVC (33%) \longrightarrow } Membrán mátrix
- Lágyító (66%) \longrightarrow }



Anion-szelektív membránoknál (lipofil kation)

Ionoforok

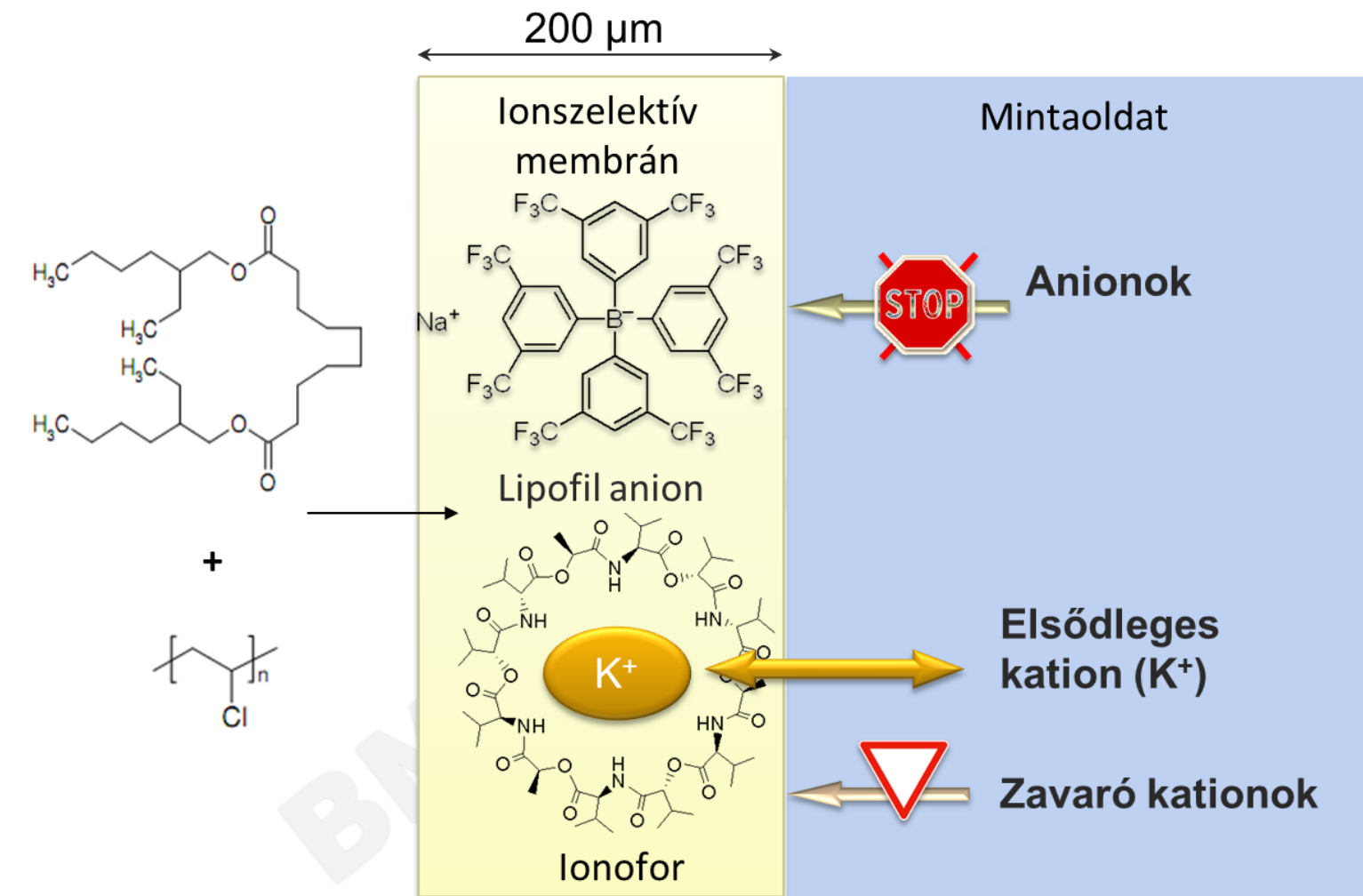
Valinomycin (Kálium ionofor)



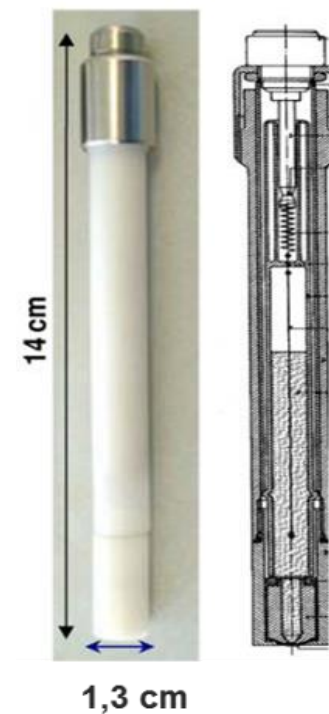
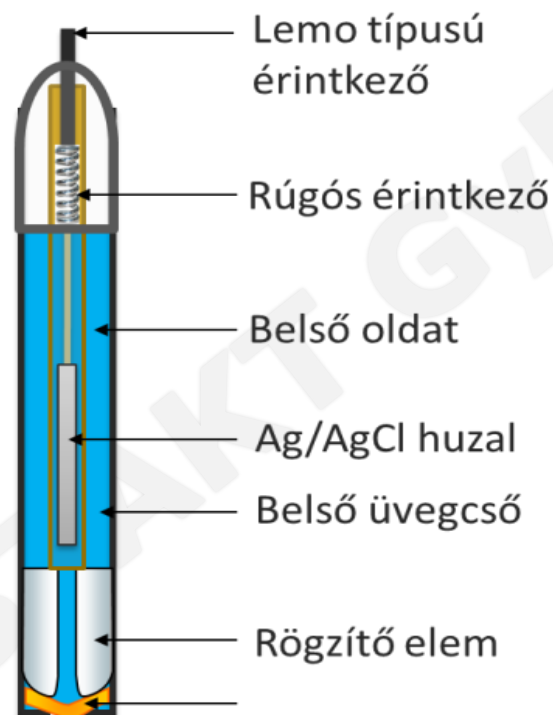
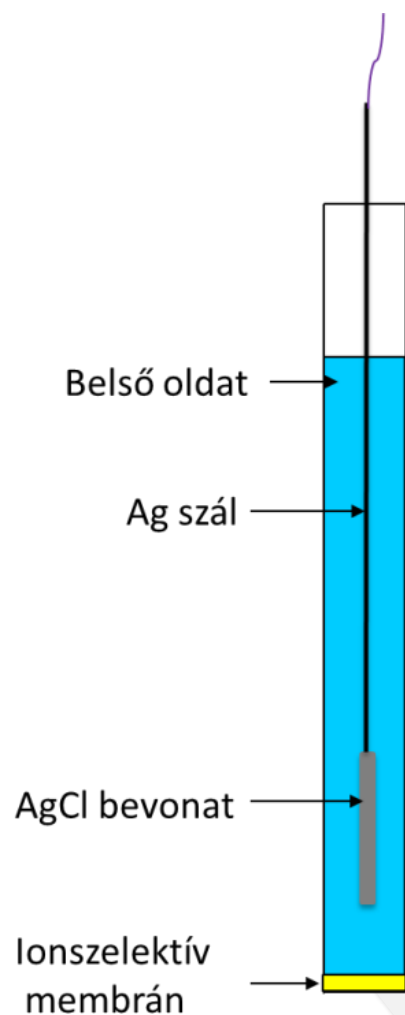
$\log K_{K,J}^{pot}$

Li⁺, -4.3; Na⁺, -4.0;
 H⁺, -4.4; Rb⁺, +0.6;
 Cs⁺, -0.2; NH₄⁺,
 -1.8; Mg²⁺, -4.3;
 Ca²⁺, -4.2; Sr²⁺,
 -4.2; Ba²⁺, -3.8

Na⁺, -4.5, Mg²⁺, -7.5;
 Ca²⁺, -6.9

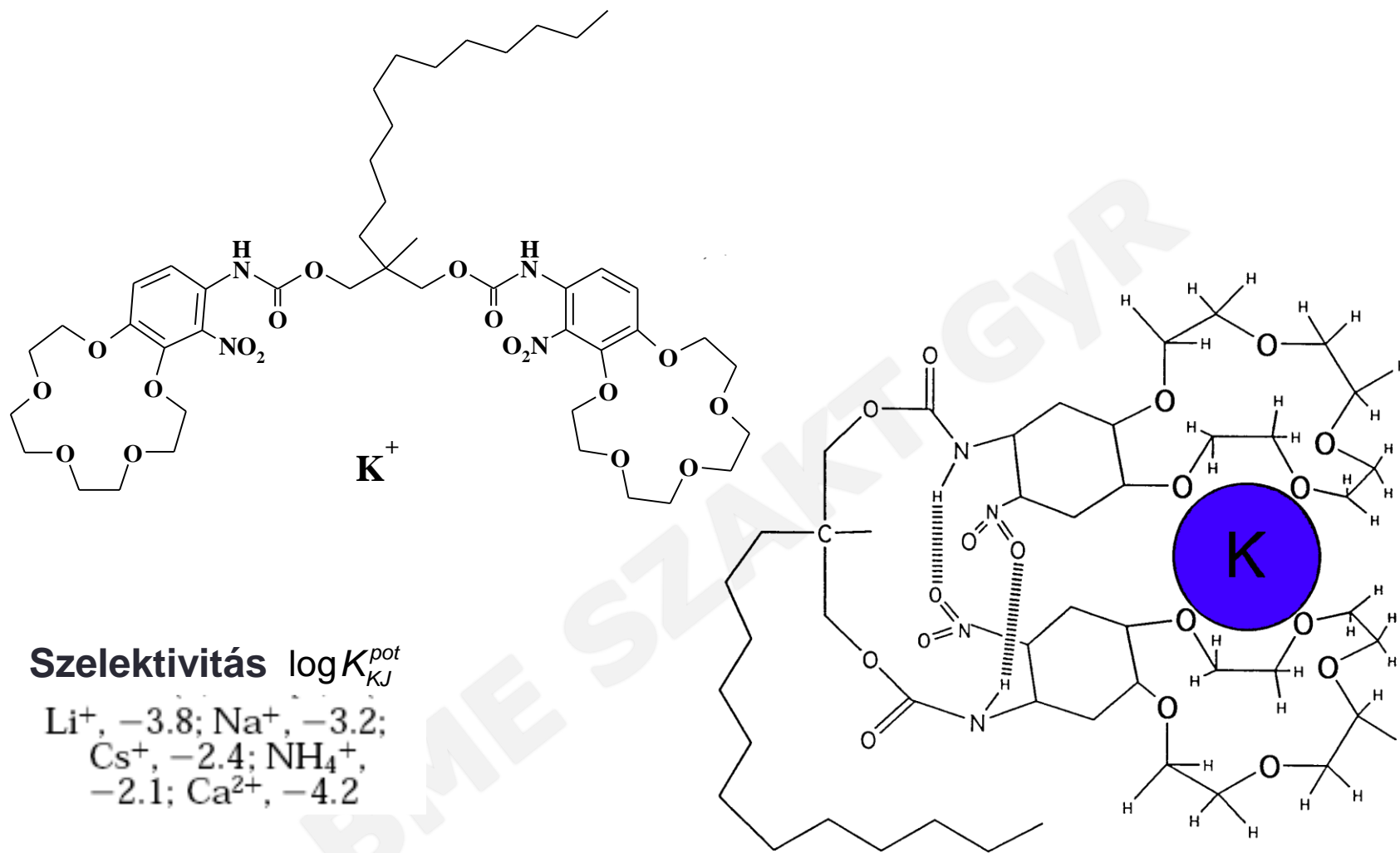


Elektródfelépítés

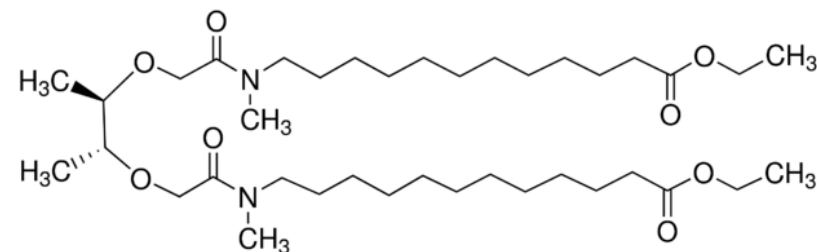


Belső oldat: Cl^- és a mérendő ion

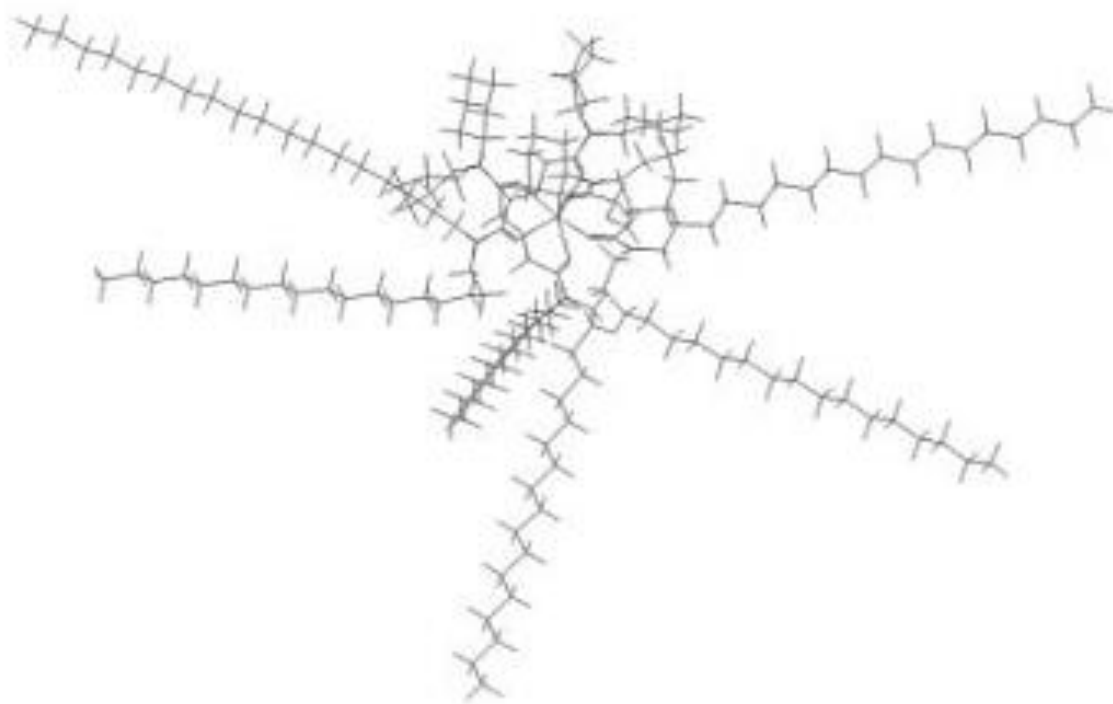
BME-44 (K⁺ ionofor)



ETH 1001 (Ca²⁺ ionofor)



- Dietil *N,N*-[(4*R*,5*R*)-4,5-dimetil-1,8-dioxo-3,6-dioxaoktametilén]bis(12-metilaminododekanoát)



Szelektivitás $\log K_{CaJ}^{pot}$

Li⁺, -2.8; Na⁺, -3.4; K⁺,
-3.8; H⁺, -4.4;

Mg²⁺, -4.4

Na⁺, -6.1

K⁺, -6.6

Kombinált Ca^{2+} -szelektív elektród



Pl. Ca^{2+} EDTA titráláshoz

Konduktometria

Az oldat elektromos vezetését mérjük.

Egy oldat vezetését több tényező is befolyásolja:

- az **oldat ionkoncentrációja**
- az ionok mozgékonyága (μ) az ionok vándorlási sebességeként definiálható egységnyi elektromos térerőben, mértékegysége $\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
- az oldat viszkozitása (nagyobb viszkozitású oldatokban kisebb a vezetés),
- az oldószer (az elektrolit disszociációját befolyásolja),
- az oldat hőmérséklete (a szilárd anyagoktól eltérően az elektrolit oldatok vezetése növekszik a hőmérséklettel, iontól függően 1–9%/K mértékben).

Na^+ mozgékonyága vízben 25 °C : $5,19 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$

azaz

1 V/m elektromos térerőben a sebessége $5,19 \times 10^{-8} \text{ m/s}$

Konduktométer



Mérési elv

$S \cdot m^{-1}$

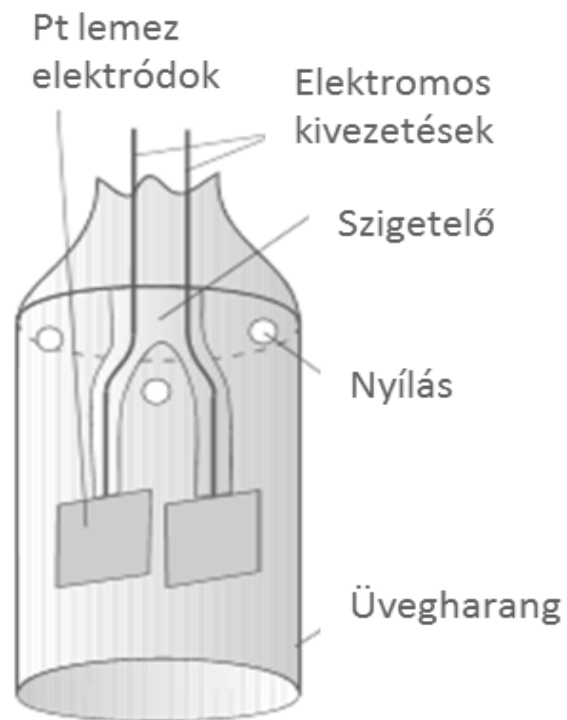


Fajlagos ellenállás [$\Omega \text{ m}$]

Fajlagos vezetés [$S \text{ m}^{-1}$]

BME

Konduktometriás cella



$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{RS} = G\theta$$



Cellaállandó

$$\theta = l / S$$

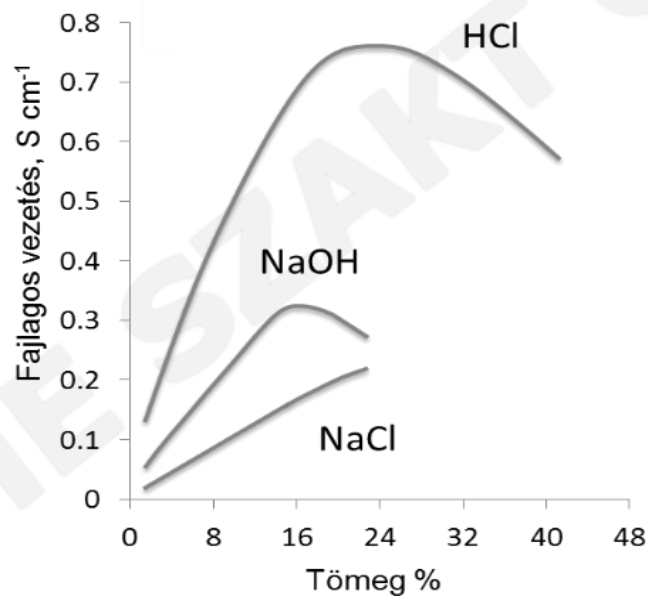
KCl-oldat koncentrációja	(25 °C) [mS cm ⁻¹]	(20 °C) [mS cm ⁻¹]
0,001 M	0,147	0,133
0,005 M	0,718	0,654
0,01 M	1,413	1,28
0,02 M	2,76	2,51
0,05 M	6,67	6,06
0,1 M	12,88	11,67
1 M	58,67	–

$$\theta = \frac{G}{K}$$

A fajlagos vezetés koncentrációfüggése

$\Lambda = 1000 \kappa/c_0$ [$\Omega^{-1}\text{cm}^2\text{mol}^{-1}$] moláris fajlagos vezetés

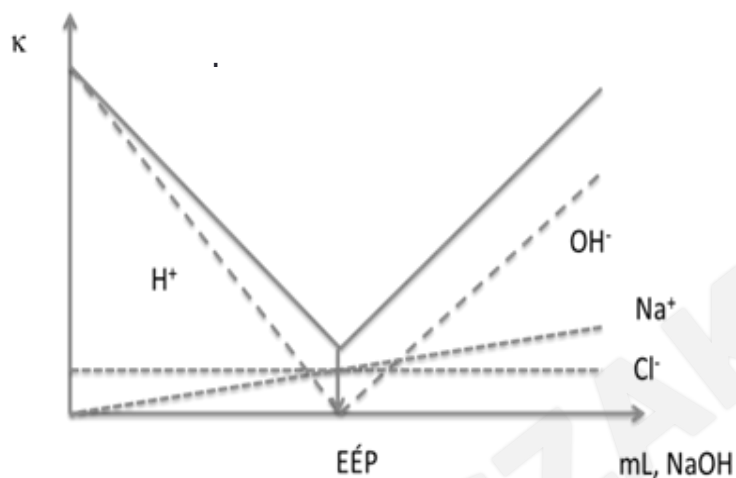
$$\Lambda_{\infty} = \sum \lambda_{+} + \sum \lambda_{-},$$



Konduktometriás titrálások

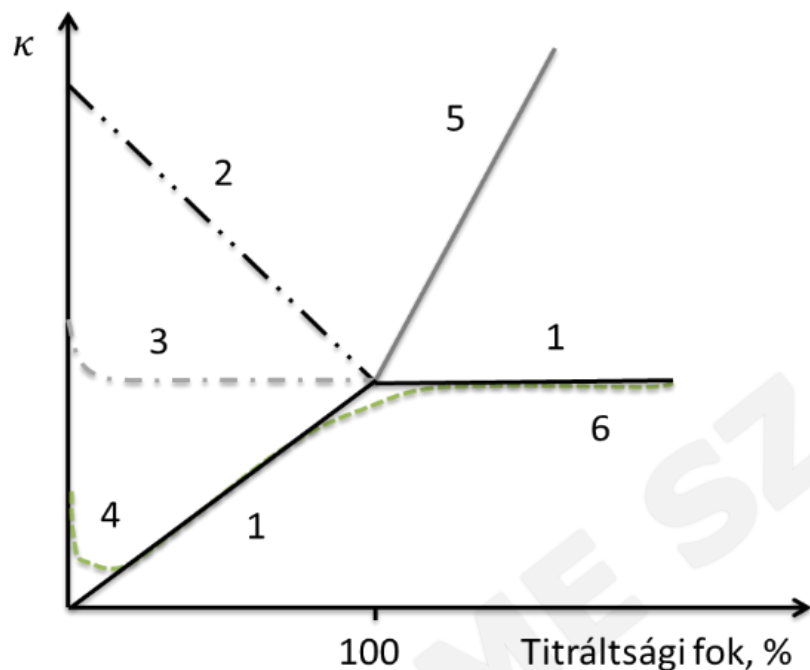
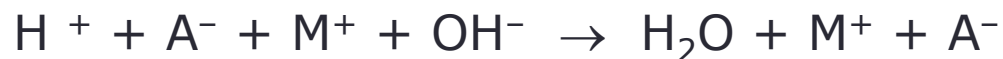
Sav-bázis

Erős sav-erős bázis $\text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$



Kation	$\lambda_+ / (\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$	Anion	$\lambda_- / (\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$
H^+	350	OH^-	199
Li^+	39	F^-	55
Na^+	50	Cl^-	76
K^+	74	Br^-	78
Ag^+	62	I^-	77
Mg^{2+}	106	NO_3^-	71
Ca^{2+}	119	SO_4^{2-}	158

Sav-bázis titrálás általánosan



1. Sóvonal
2. Erős sav titrálási görbéje a végpontig
3. Középerős sav titrálási görbéje a végpontig
4. Gyenge sav titrálási görbéje a végpontig
5. Erős bázissal történő titrálás görbéje a végpont után
6. Gyenge bázissal történő titrálás görbéje a végpont után

Ecetsav-NaOH

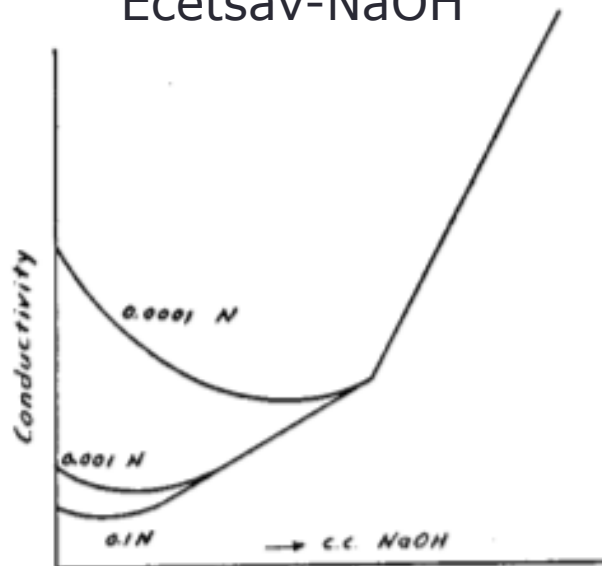


Figure 6—Acetic Acid with Sodium Hydroxide

Borsav-NaOH

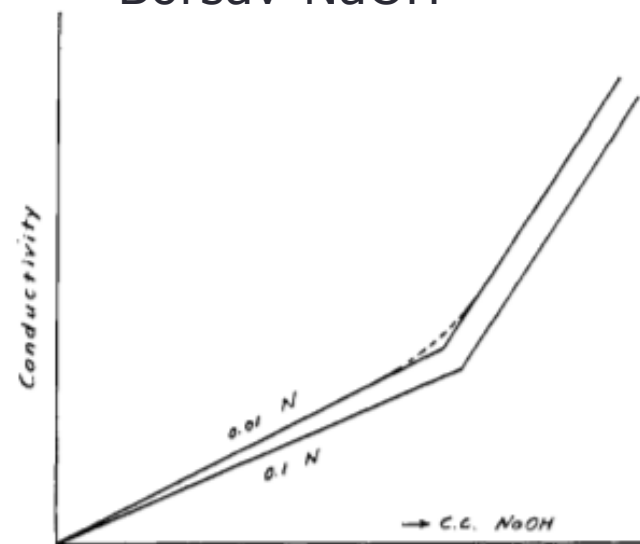


Figure 8—Neutralization of Boric Acid with Sodium Hydroxide

Ecetsav-Ammónia

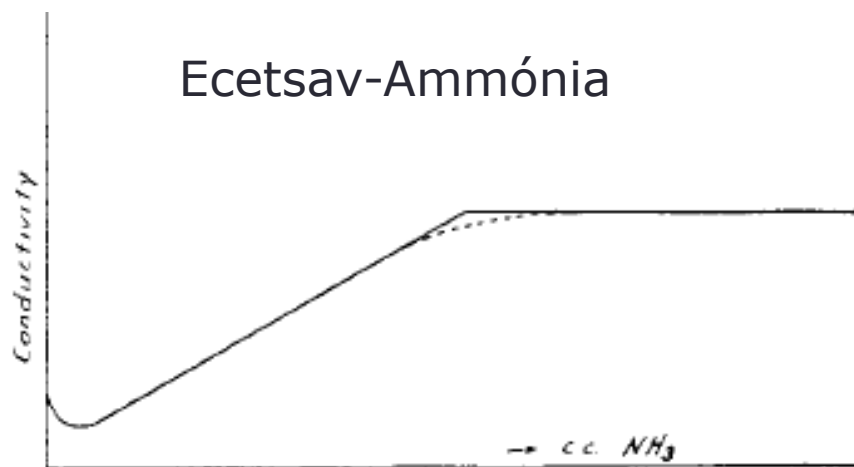
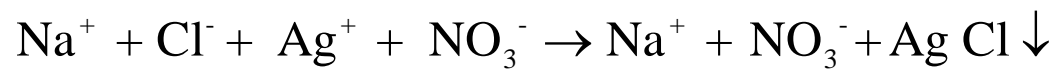
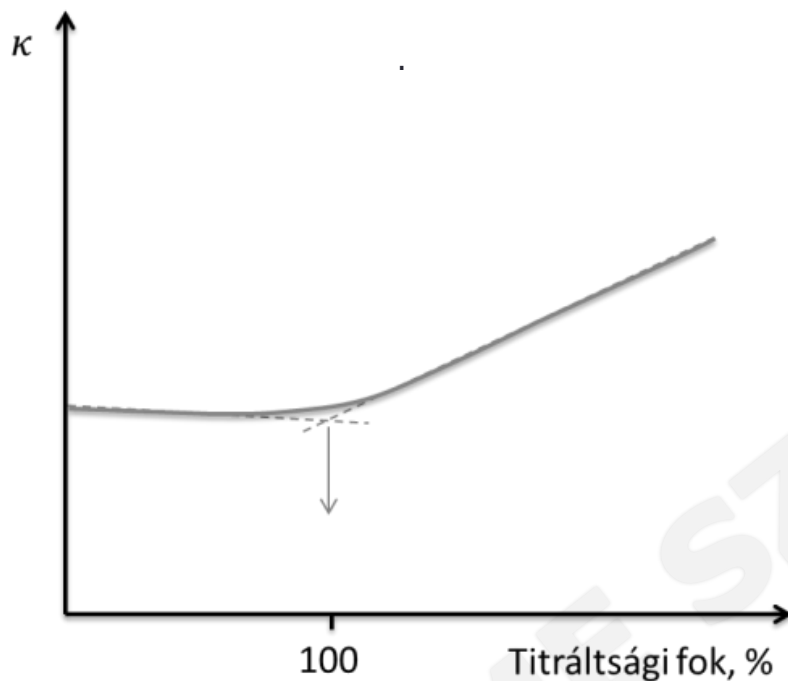


Figure 9—Neutralization of 0.01 N Acetic Acid with Ammonia

Csapadékos titrálás



50 76 62 71 50 71



Kation	$\lambda_+ / (\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$	Anion	$\lambda_- / (\Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1})$
H ⁺	350	OH ⁻	199
Li ⁺	39	F ⁻	55
Na ⁺	50	Cl ⁻	76
K ⁺	74	Br ⁻	78
Ag ⁺	62	I ⁻	77
Mg ²⁺	106	NO ₃ ⁻	71
Ca ²⁺	119	SO ₄ ²⁻	158