

Elektroanalitikai módszerek

Dr. JUVANCZ ZOLTÁN
Óbudai Egyetem

Dr. FENYVESI ÉVA
CycloLab Kft

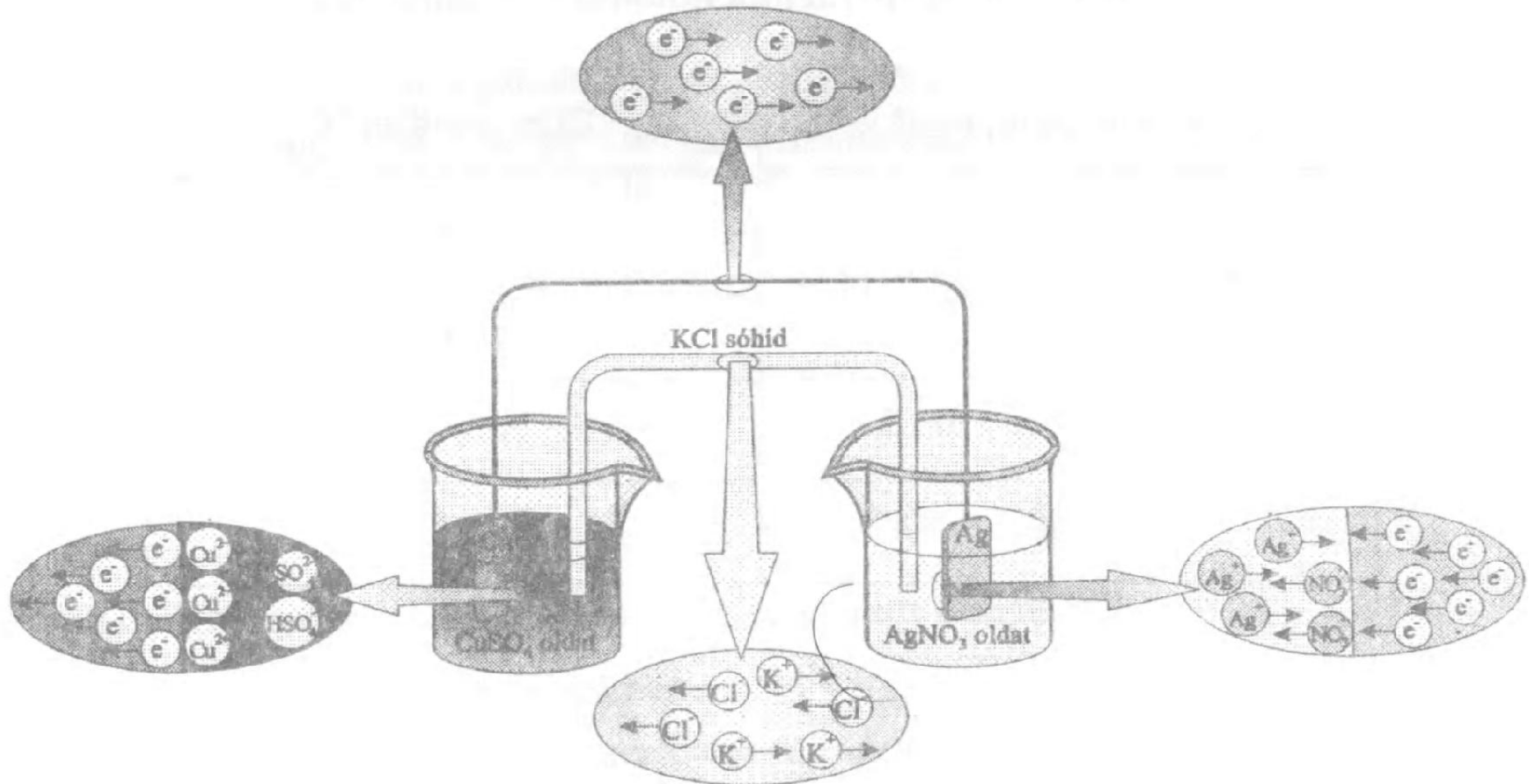
Környezetvédelemben felhasznált elektroanalitikai módszerek csoportosítása

- Potenciometria (pH, Li^+ , F^-)
- Voltametria (oldott oxigén)
- Coulometria (AOX)
- Vezetőképesség mérés, Konduktometria
- Elektroforézis (Cu^{2+} , ClO_4^- , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$)

Elektrokémiai alapfogalmak

- Ha két különböző fém merül elektrolitoldatba, akkor elektromos potenciált mérhetünk a két elektród között.
- Elektród felületének közelében az ionok feldúsulnak vagy elszegényednek (polarizálódnak, töltésszétválás).
- A töltésszétválasztás hatására egyensúlyi potenciál alakul ki, amely függ az elektrolit oldat anyagi minőségétől és koncentrációjától és az elektródok anyagi minőségétől
- Az elektródpotenciál feszültség hatására eltérhet az egyensúlyi potenciáltól
- Az ionok feszültség hatására elmozdulnak az ellentétes töltésű elektród irányába.

Elektrokémiai folyamatok szemléltetése



Elektródok típusai

- Elsőfajú elektródok, fémelektródok ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$), amelyek saját ionjaik oldatába merülnek.
- Másodfajú elektródok, fémelektródok, amelyek saját rosszul oldódó sójukkal vannak bevonva ($\text{Ag}/\text{AgCl} \rightarrow \text{Cl}^-$)
- Redoxi elektródok inert fémelektródok ($\text{Pt} \rightarrow \text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$)
- Ionszelektív elektródok (membránelektródok) félvezető vagy ioncserés alapon (pl. üvegelektród \rightarrow pH, $\text{LaF}_3 \rightarrow \text{F}^-$)

Mérő elektród

Referencia elektród

Elektroanalitikai mérések

Mért paraméter

E (cellafeszültség, $I = 0$)

Leválasztott anyag tömege

I (áramerősség)

G (vezetés)

Q (töltés mennyiség)

t (migrációs idő)

Elnevezés

Potenciometria

Elektrogravimetria

Voltametria/amperometria

Konduktometria

Coulometria

Elektroforézis

Potenciometria

Feszültséget mérünk a mérő és a referencia elektród között.

A referencia elektród rendszerint H_2 (platinaelektród),
vagy másodfajú (Ag/AgCl-KCl)

Alkalmazás: pH, ionszelektív (F^- , NH_4^+),
redox (Fe(II)/Fe(III))

Nernst egyenlet

$$E = E^0 + \ln[c] \cdot R \cdot T / nF$$

E: elektródpotenciál

E^0 : standard elektródpotenciál

[c]: mért ion koncentrációja

R: egyetemes gázállandó

T: abszolút hőmérséklet

n: elektronszám változás

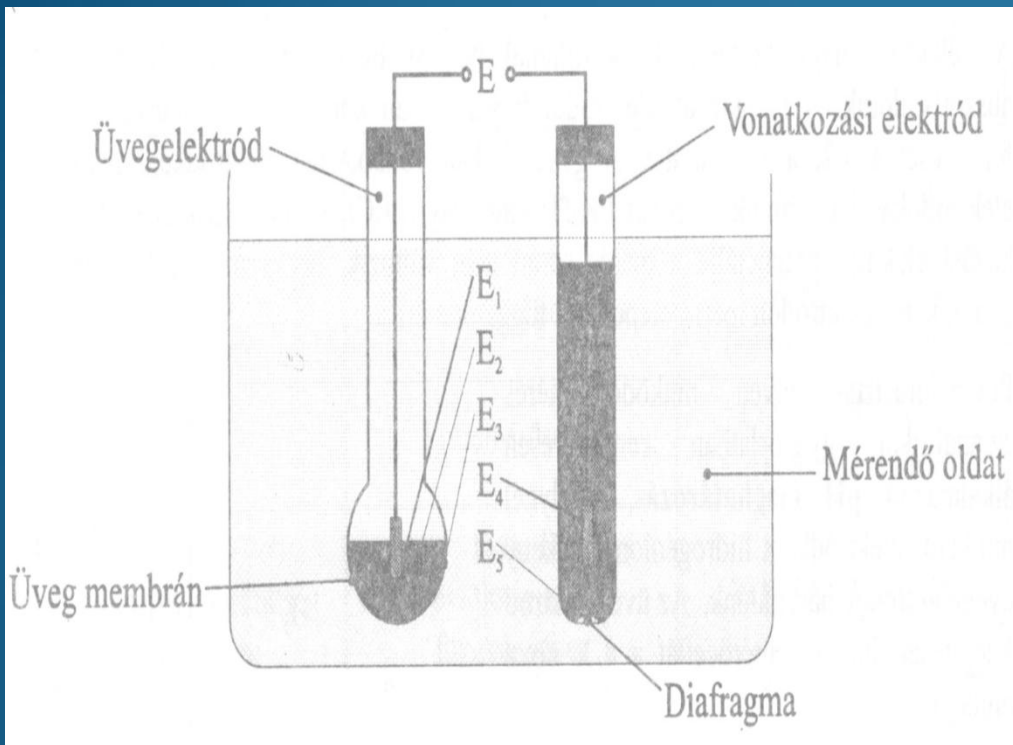
F: Faraday konstans

Feszültség hatására az elektródpotenciál eltérhet az egyensúlyi potenciáltól

Ionszelektív (membrán) elektródok

- Üvegalapú elektródok (H^+ , K^+ , Li^+)
- Csapadék alapú elektródok (Ag^+ , Pb^{2+} , F^- , CN^- , F^- , Cl^-)
- Komplexometriás elektródok (Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+)
- Ioncserélő elektródok (Pb^{2+} , Cu^{2+} , NO_3^- , Cl^- , ClO_4^-)
- Gáz elektródok (CO_2 , NH_3 , HCN)
- **Más ionok zavaró hatása:** ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{K}^+$, Na^+ , H^+)
- **Korlátozott pH és koncentráció tartomány**

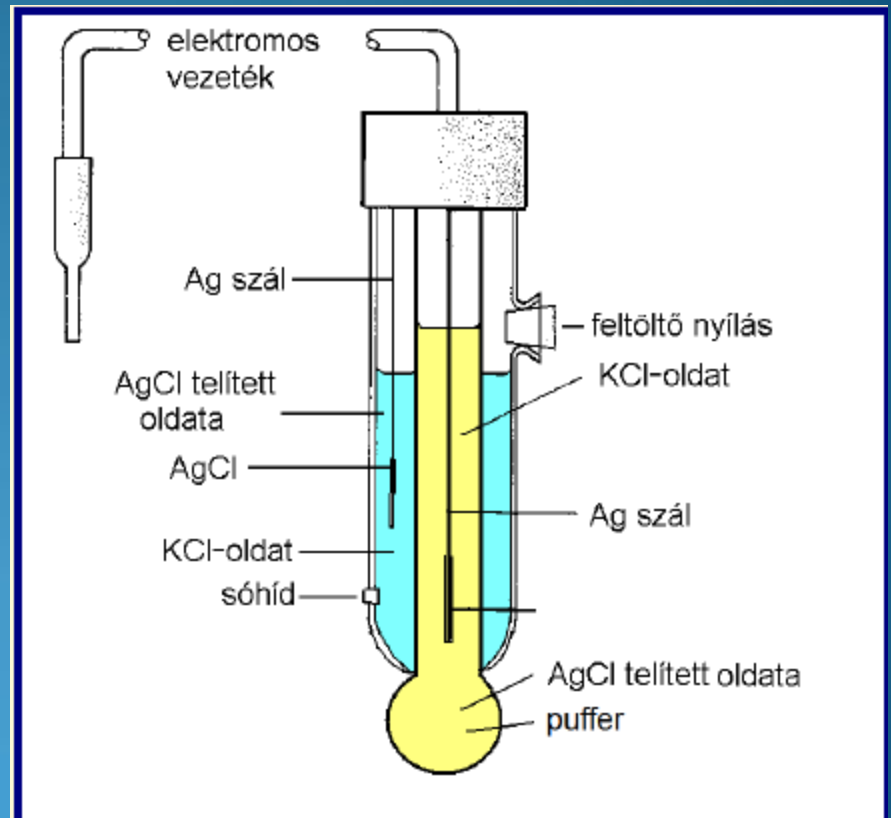
pH mérő üvegelektrod vázlata



- Feszültség mérés (mV-pH)
- Kalibráló pufferek
- Titrálásoknál is használható
- Kiszáradás veszély

Kombinált üvegelektrod

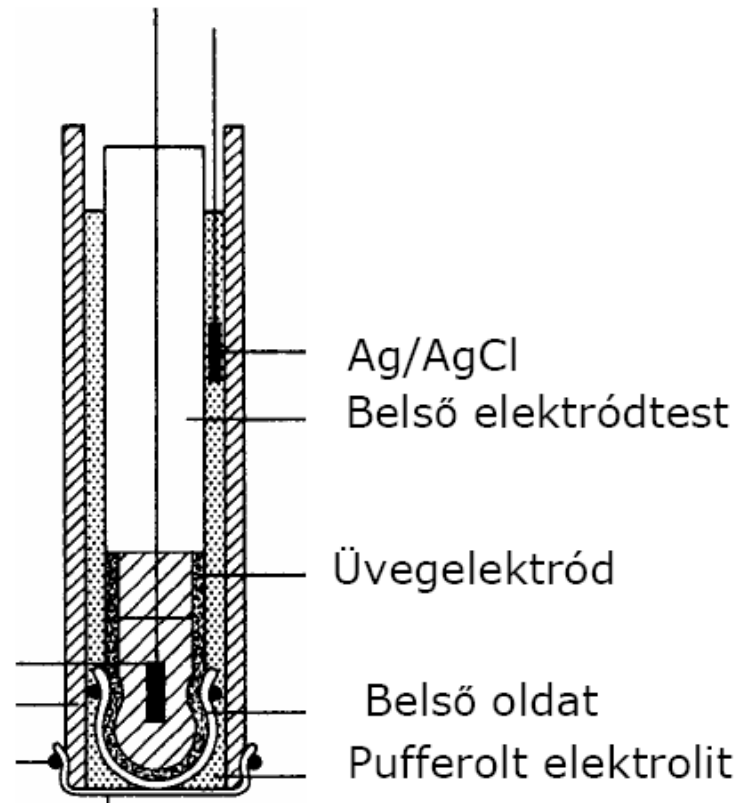
- Az üvegelektrodot és a külső referencia elektrodot egybeépítik.



CO₂/NH₃ szenzor

Félig áteresztő hártya
(csak a gázt engedi át,
a külső oldatot nem)
Az üvegelektrod a pH
változást érzékeli

Belső referencia
elektrod
Külső
elektrodtest
Gázáteresztő
membrán

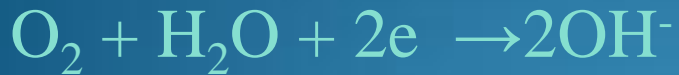


Voltametria

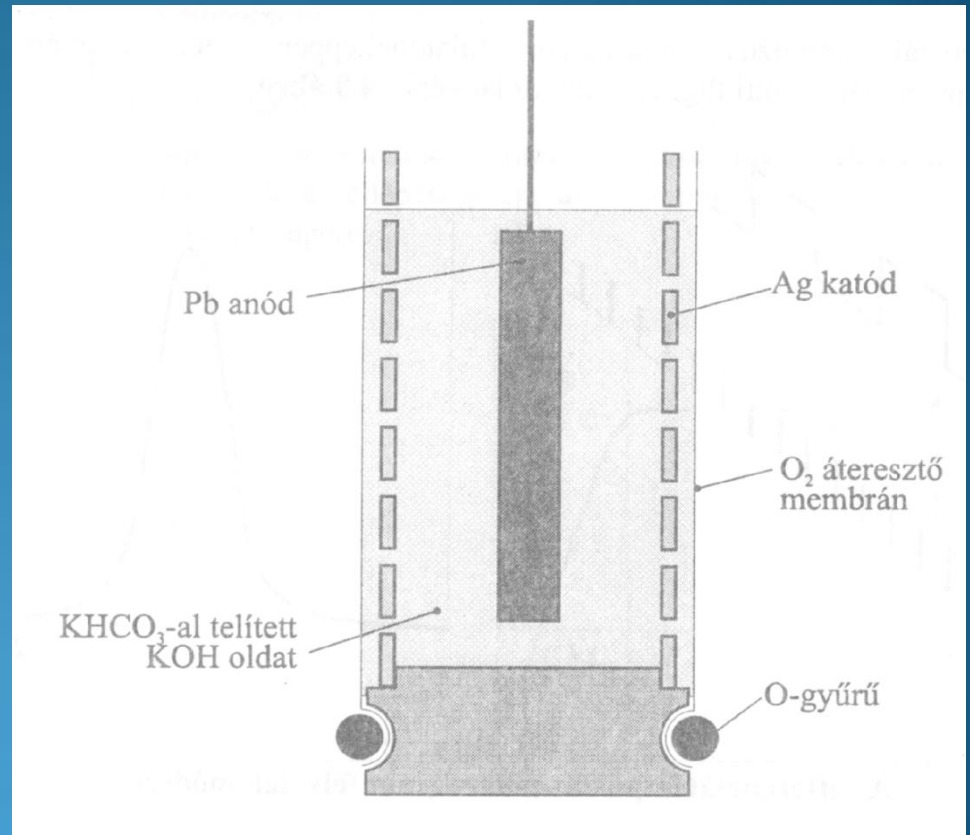
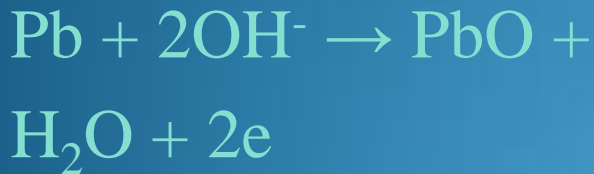
- Voltametriánál az áramerősséget mérjük a feszültség függvényében.
- A mérendő ionok csak diffúzióval juthatnak az elektród felületéhez.
- A diffúzióval az elektródra jutott ionok mennyisége arányos koncentrációjukkal.

Oldott oxigén meghatározása voltametriával

Katód



Anód



Coulometria

Töltés mennyiséget mérjük, amely egy reakcióban keletkezik. A vizsgálandó anyag az elektród felületén lép reakcióba, vagy az elektródon keletkezett reagenssel.

Nyomelemzésre is alkalmas.

Szerves halogéntartalom mérés (AOX, EOX)

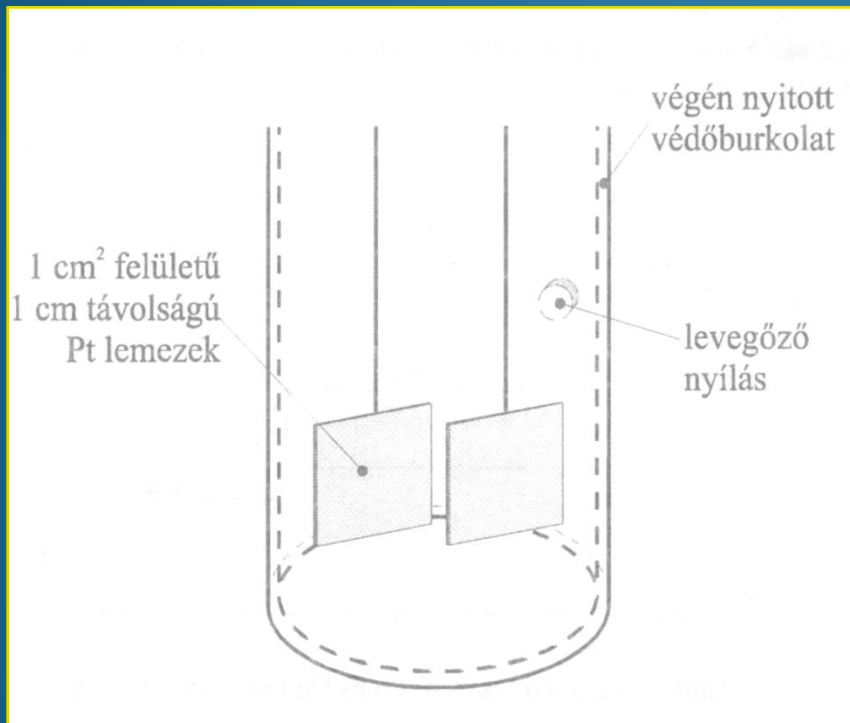
(Extrahálás →Égetés →Elnyeletés savas oldatban →
titrálás elektrolitikusan generált Ag ionokkal)



Kollektív paraméter (nincs lehetőség a különféle
halogenidek megkülönböztetésére)

Abszolút módszer, nincs szükség kalibrációra

Vezetőképesség mérés, Konduktometria



$$G = 1/R$$

G: Vezetőképesség (μS)

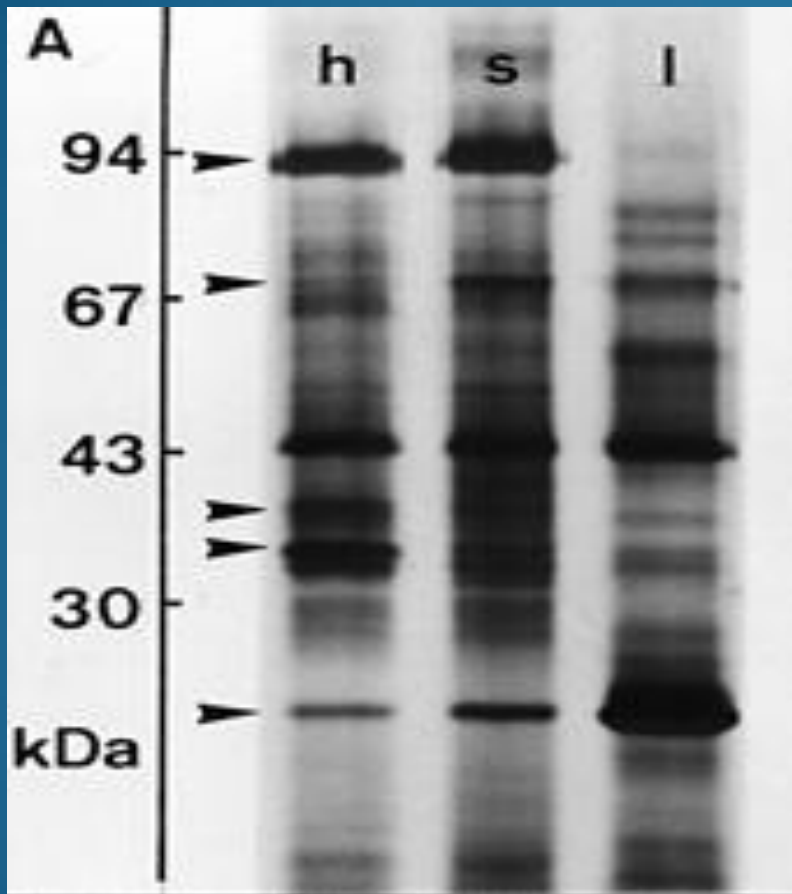
R: ellenállás

Kollektív paraméter,
sótartalom meghatározás

Elektroforézis

- Elektrolitban az ionok feszültség hatására elmozdulnak a velük ellentétes töltésű elektród irányában.
- Az anyagok migrációs sebessége többek között függ az ionok fajtájától.
- Az ionok mozgása hőt termel súrlódásuk miatt.
- Környezetvédelemben felhasznált elektroforézis alapú technikák: gélelektroforézis (immunofehérjék), kapilláris elektroforézis

Western blot



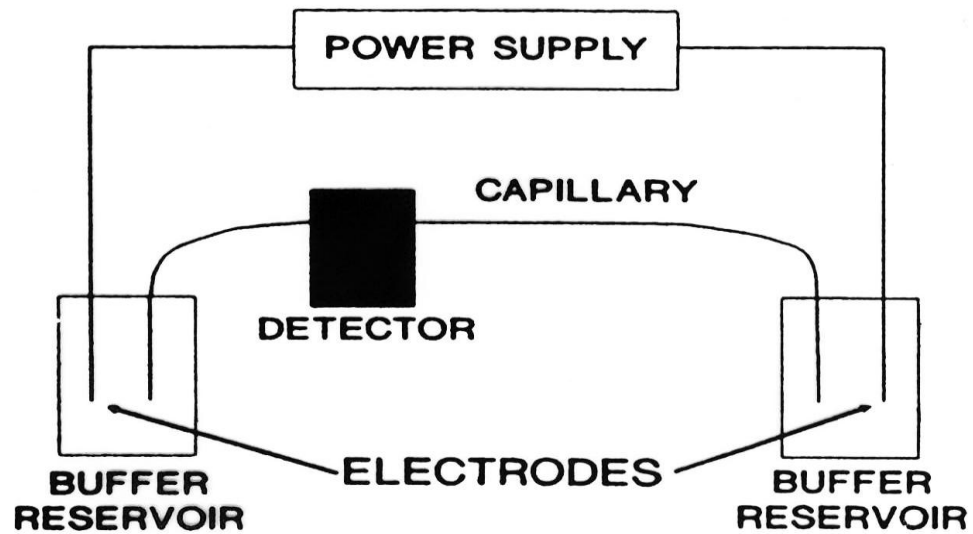
- A nagymolekula súlyú anyagokat előbb gélkromatográfiával elválasztják
- Az elválasztott anyagokat immunreakcióba viszik.
- Immunreakciók kimutatására jó (EDC = Endocrine Disrupting Chemicals)

A kapilláris elektroforézis (CE) előnyei

- Egy analízis során számos komponens nagy hatékonysággal meghatározható
- Nyomnyi mennyiségű anyag nagy mennyiségű mátrix mellett is meghatározható
- Mérések széles lineáris tartománnyal rendelkeznek
- Méréseknek anyagszükséglete csekély
- Gyors módszer

Kapilláris elektroforézises készülék vázlata

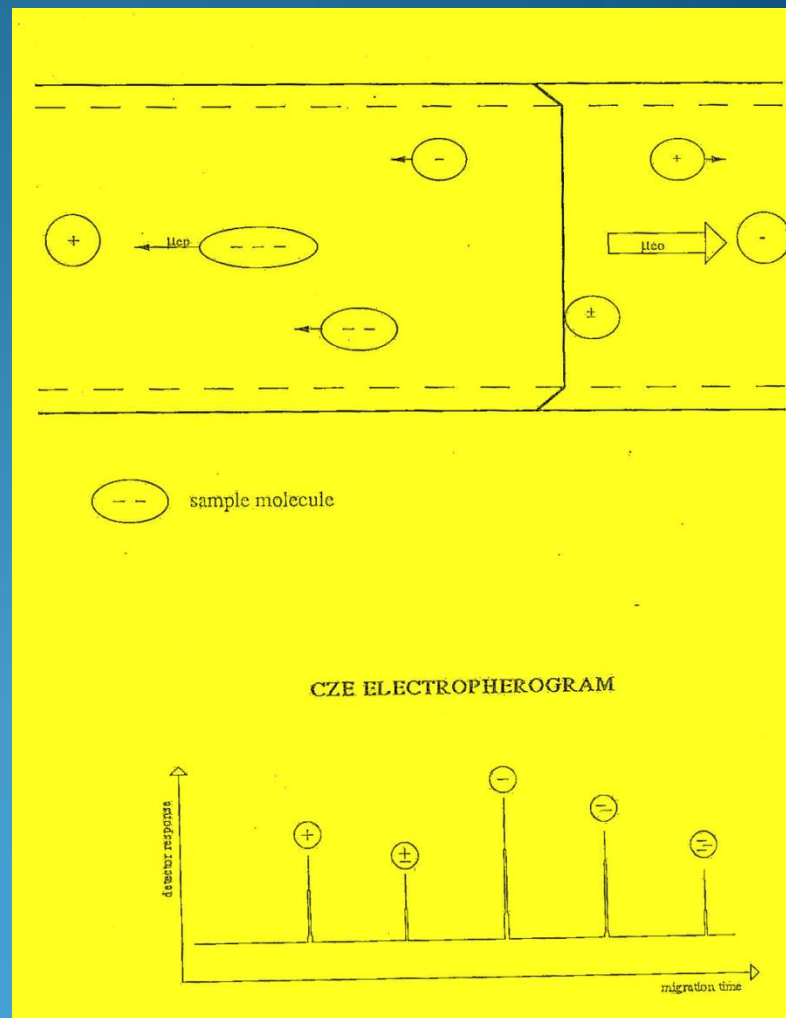
SHEMATIC OF A CE INSTRUMENT



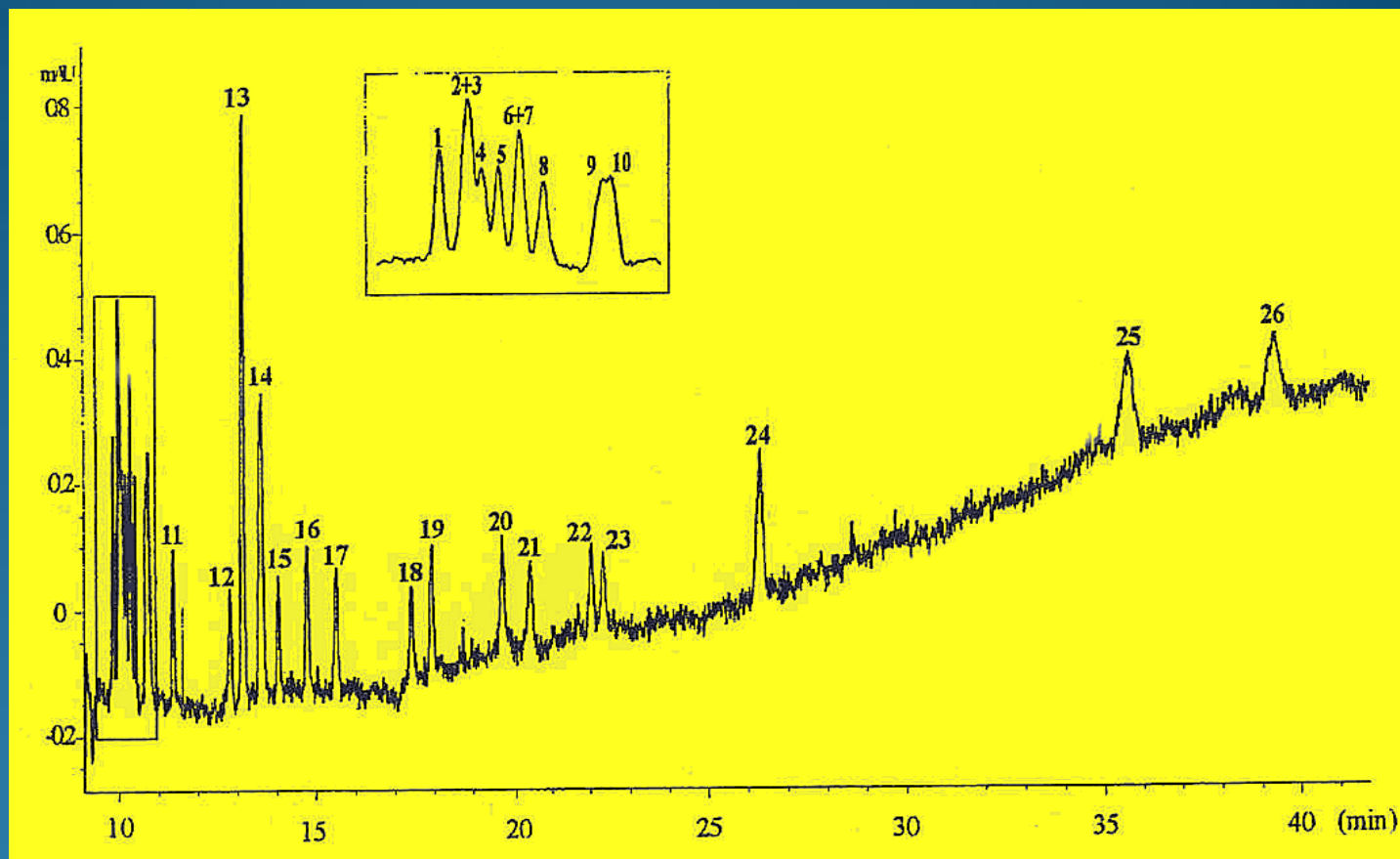
Power: 0 – 30 KV

Capillary: 20 – 100 μm i.d.
10 – 100 cm length

Az ionok migrációs sorrendje

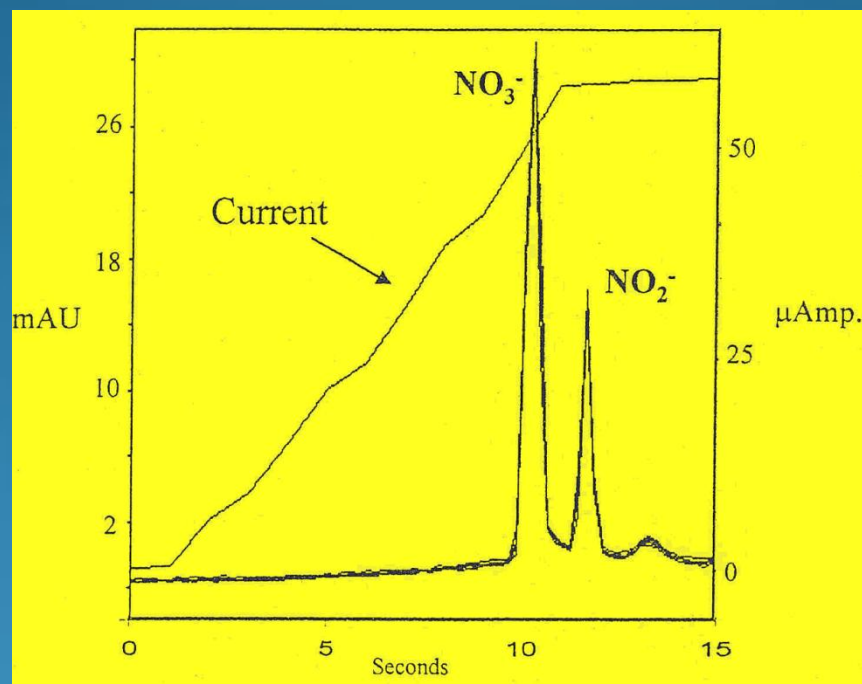


Fenolok elválasztása



Körülmények: oszlop, 70 cm x 75 μ m FSOT; detektor, direkt UV (280 nm); injektálás, hidrodinamikus; elektrolit, 150 mM ammónium acetát N-metilformamid-acetonitrilben (75:25); feszültség, 30 kV.

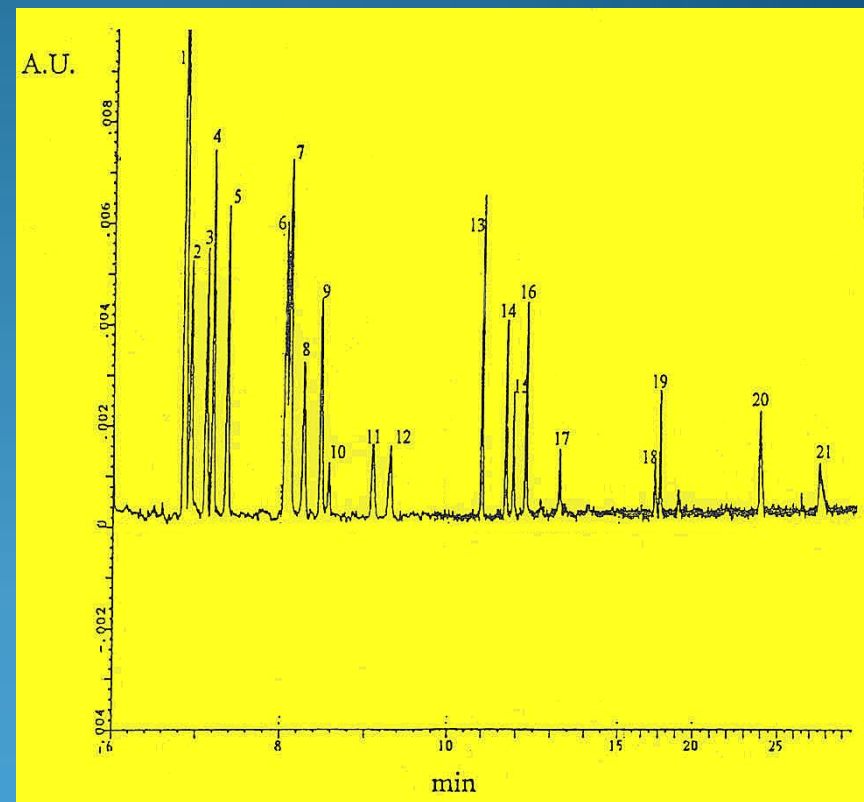
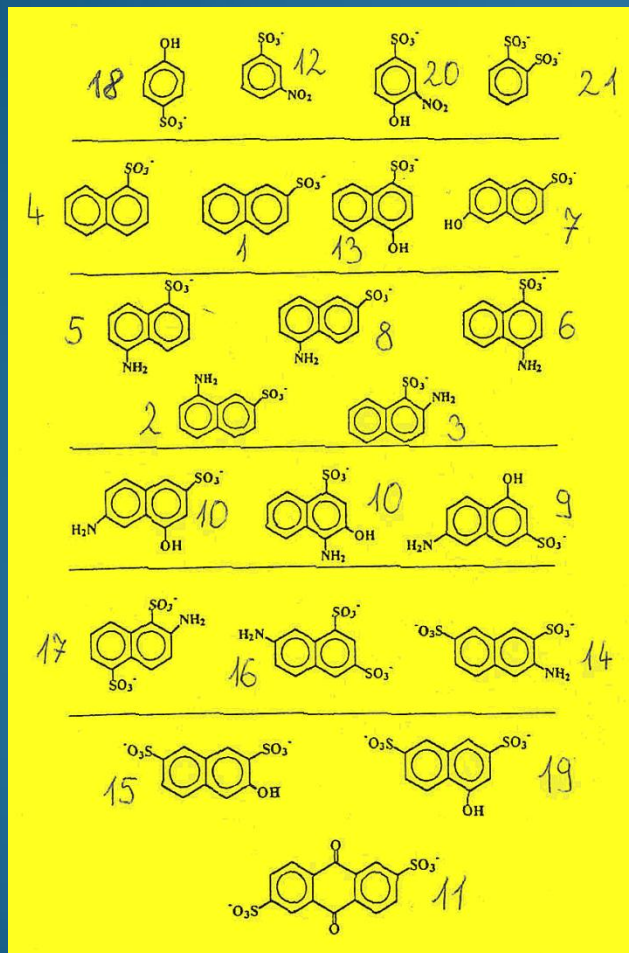
CE alkalmas gyors analízisek elvégzésére



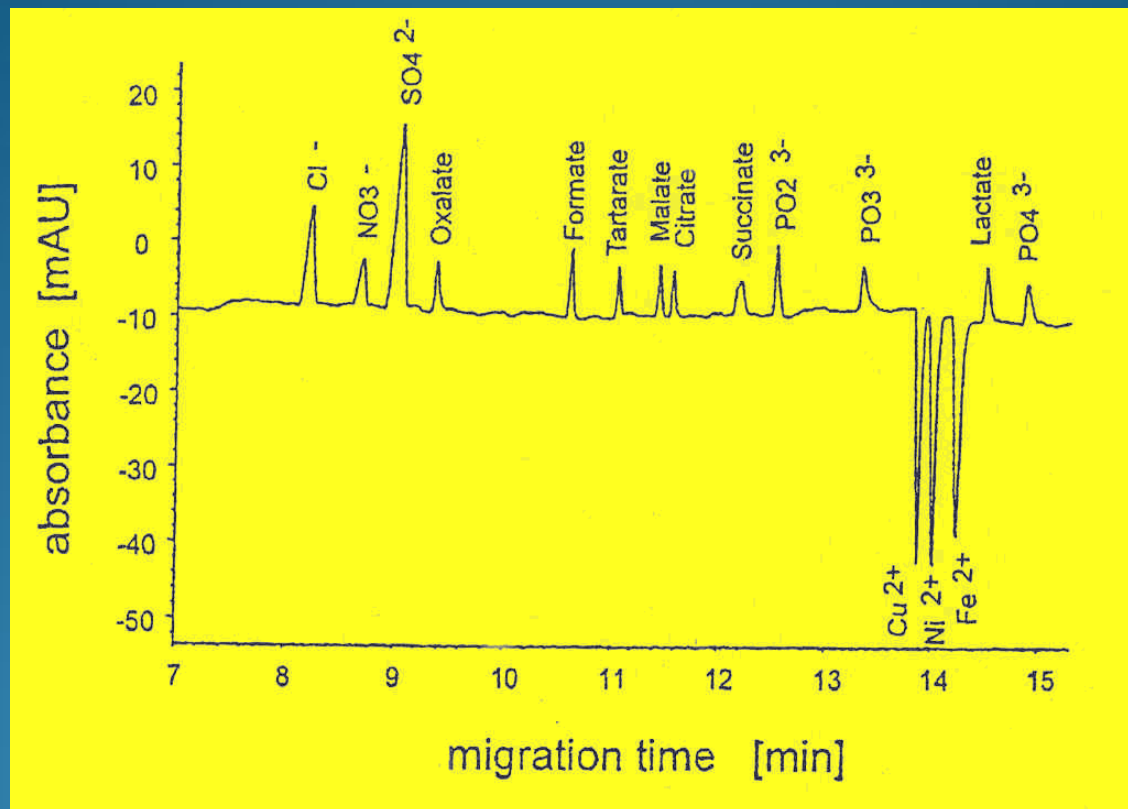
Nitrát és nitrit ionok egymásmelletti optimalizált elválasztása

Körülmények: oszlop, 27 cm (7 cm hatásos hossz) x 50 µm FSOT; detektor, direkt UV (214 nm); injektálás, elektrokinetikus (10 kV); elektrolit, 20 mM foszfát, 0,45 min. előmosás 0,1 mM didodecildimetilammonium bromiddal) (pH 2,5); feszültség -30 kV (0,17min program) [19].

Naftilszulfonátok analízise MEKCE-vel



Ionok mérése komplexképzéssel



Szervetlen anionok és kationok együttes analízise komplexképzés segítségével

Körülmények: oszlop, 112 cm x 50 μ m FSOT; detektor, direkt, indirekt UV (350 nm);
injektálás, hidrodinamikus; elektrolit, 20 mM 2,6-piridindikarbonsav, 0,5 mM cetiltrimetilammónium hidroxid
(pH 5,7); feszültség, -30 kV [65].

CE chip technikával

Lab on a chip

Elektrokémiai detektálás

Fenolok, aromás aminok, hidrazinok,
ideggázok és vegyi fegyverek,
szervetlen és szerves ionok

