

Ülevaade elektrokeemilistest analüüsimeetoditest

- Neli suuremat meetodite gruppi:
 - Potentsiomeetria
 - Voltamperomeetria
 - Kulonomeetria
 - Konduktomeetria

28.10.2019

1

Selektiivsus

- Nende meetodite olemuslik selektiivsus põhineb ioonide/molekulide
 - Suurusel
 - Redoks-
 - Liikuvus- ja
 - Seondumisomadustel
- Selektiivsus on neil meetoditel üldiselt probleeme
 - Neid meetodeid kasutatakse ka kromatograafia detektorites

28.10.2019

2

Potentsiomeetria

- Mõõdetakse **potentsiaalide vahet indikaatorelektroodi ja võrdluselektroodi** vahel
 - Lahuses sisalduv analüüt mõjutab indikaatorelektroodi potentsiaali
 - Lahuses sisalduvad muud ained ideaalis ei tohiks indikaatorelektroodi potentsiaali mõjutada
 - Võrdluselektroodi potentsiaal on konstantne
- Meetod on **tasakaaluline** – voolutugevused on nullilähedased
- Potentsiomeetria aluseks on Nernst'i võrrand
 - Tösi, enamasti ei kasutata teoreetilisi parameetreid

28.10.2019

3

Potentsiomeetria

- Selektiivsus saavutatakse eeskätt indikaatorelektroodi konstruktsiooni kaudu
 - Püütakse saavutada, et ainult analüüt mõjutaks potentsiaali
- Tüüpilised rakendused:
 - pH mõõtmine
 - Ioonselektiivsed elektroodid
 - F^- , NO_3^- , Cl^- , Na^+ , K^+ jt ioonide määramine
 - Meetod on aeglasepoolne
 - Ei sobi hästi kromatograafia detektoriks

28.10.2019

4

Voltamperomeetria

- Grupp meetodeid
- **Tööelektroodil** tekitatakse potentsiaal (**abielektroodi** suhtes), millel lahuses asuvad uuritavad ained kas oksüdeeruvad või redutseeruvad
- Mõõdetakse **voolutugevust**, mis tekib redoks-reaktsiooni kulgemisel
 - Voolutugevus on esimeses lähenduses võrdeline analüüdi sisaldusega
- **Mittetasakaaluline** meetod
- **Selektiivsus on probleemne**

28.10.2019

5

Voltamperomeetria

- Selektiivsus saavutatakse
 - Potentsiaali valikuga
 - Elektrolüüdi pH ja koostisega (maskeerimine!)
 - Elektroodi materjali valikuga
 - Eelneva kromatograafilise eraldamise kaudu
- Rakendused:
 - Füüsiko-keemilised uuringud
 - Vedelikkromatograafias detektor
 - Lahustunud hapniku määramine
 - Metallijälgede määramine

28.10.2019

6

Kulonomeetria

- Analüüdiga viiakse läbi elektrokeemiline reaktsioon
 - Sedasi, et kogu analüüt reageerib ära
 - Sageli sadestamine
- Mõõdetakse **vooluhulka**, mis kulub kogu analüüdi reageerimiseks
- Reaktsioon peab olema range **stõhhiomeetriaga**
- **Selektiivsus on probleemne**
 - v.a. siis, kui on eelnev eraldamine, nt kromatograafiline
- **Rakendused:**
 - Ülipuhaste ainete puhtuse määramine
 - Vedelikkromatograafia detektor
 - Vee määramine: cKF tiitrimine, termokulonomeetria

28.10.2019

7

Kulonomeetria

$$m_a = \frac{I \cdot t \cdot M_a}{F \cdot z}$$

Analüüdi mass

voolutugevus

aeg

molaar/aatommass

analüüdi

Faraday arv

$F = 96485 \text{ C/mol} = N_a \cdot e^0 = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol} \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

elektronide arv, mis reageerib ühe analüüdi osakesega

28.10.2019

8

Konduktomeetria

- Mõõdetakse lahuse **elektrijuhtivust**
- Kaks võrdväärset elektroodi
- Enamasti kasutatakse vahelduvvoolu, et vältida ulatuslikku reaktsioonide kulgemist
- Juhtivust põhjustavad kõik ioonid: **selektiivsus peaaegu olematu**
 - V.a. siis, kui eelnevalt kromatograafiliselt eraldada
- **Rakendused:**
 - vedelike ja lahuste karakteriseerimine
 - Ülipuhta vee karakteriseerimine
 - Ioonkromatograafias detektorina

28.10.2019

9