

# Műszaki analitikai kémia

## Titrimetria és gravimetria

*Dr. Galbács Gábor*

### **Volumetria / Titrimetria**

## TITRIMETRIA

### A koncepció

Volumetria (*titrimetria*) egy mennyiségi analitikai eljárás, amelynek alapjául az szolgál, hogy megmérjük, a mérendő mennyisége *mekkora térfogatú* reagenssel (*mérőoldat*) ekvivalens. A reakció lejátszódását indikálni szükséges természetesen. A reakció sztöchiometriájának ismeretében ekkor a mérendő koncentrációja kiszámítható:

**x Mérendő + y Reagens → z Termék**

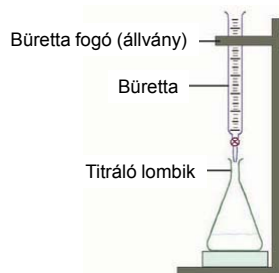
$$y \cdot n_{\text{mérendő}} = x \cdot n_{\text{reagens}}$$

$$n_{\text{reagens}} = c_{\text{reagens}} \cdot V_{\text{reagens}}$$



$$n_{\text{mérendő}} = (c_{\text{reagens}} \cdot V_{\text{reagens}}) / y$$

$$c_{\text{mérendő}} = n_{\text{mérendő}} / V_{\text{mérendő}}$$



## TITRIMETRIA

### A koncepció

Alapvetően mind a négyféle reakciótípus alkalmas titrimetriás eljárás kidolgozására:

- sav-bázis (semlegesítési vagy neutralizációs)
- csapadékos
- komplex
- redoxi

Példák:

#### Mérendő

sav (pl. HCl)  
lúg (pl. NH<sub>4</sub>OH)  
IO<sub>3</sub><sup>-</sup> ionok  
fémionok

#### Mérőoldat

lúg (pl. NaOH, KOH)  
sav (pl. HCl)  
lecsapószer (pl. AgNO<sub>3</sub>, Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)  
komplekképző (pl. NTA, EDTA, DCTA)

## TITRIMETRIA

### *Szükséges feltételek*

Mindazonáltal vannak feltételek, amelyek teljesülése szükséges ahhoz, hogy egy reakció alkalmas legyen titrimetria céljára:

1. A reakció legyen kvantitatív
2. Ne legyenek mellékreakciók
3. A reakciósebesség kellően gyors
4. A reakció befejezettsége jól detektálható
5. A titrálószer (mérőoldat) megfelelő tisztaságban és stabilitással előállítható

## TITRIMETRIA

### *Elsődleges standard*

A titrimetriás mérőoldatokat mindig valamilyen standard alapanyagból készítjük el.

***Elsődleges standard.*** Ha ilyen alapanyagot használunk, akkor az oldatkészítés közvetlenül, a szükséges alapanyagmennyiség kimérésével és feloldásával, hígításával elvégezhető. Az ilyen alapanyag

- nagy tisztaságú
- nagy stabilitású (levegővel és fénnel szemben)
- állandó mennyiségű kristályvizet tartalmaz (nem higroszkópos)
- nagy móltömegű
- elegendően nagy oldhatóságú

Példák:  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KBrO_3$ , oxálsav, stb.

## TITRIMETRIA

### Másodlagos standard

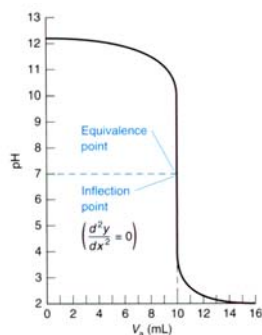
Ha nincs alkalmas elsődleges standard, akkor **másodlagos standard**-et kell alkalmazni a mérőoldat elkészítésére. Ezek az alapanyagok nem teljesítenek minden feltételt az elsődleges standardokéből, ezért oldatuk pontos koncentrációját frissen kell meghatározni (**standardizálható, „hatóértéke” meghatározható**) elsődleges standardból készült mérőoldat segítségével.

Példák:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ , stb.

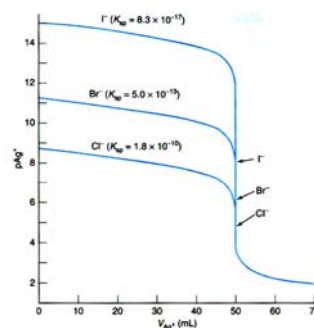
## TITRIMETRIA

### A titrálási görbe

**A titrálási görbe** definíció szerint olyan grafikon, ami a hozzáadott mérőoldat térfogat függvényében valamilyen, a mérendő koncentrációjával összefüggő mennyiség változását ábrázolja. Az y-tengelyen legtöbbször a mennyiség logaritmusát (pX) ábrázoljuk.



Acidi-alkalimetriás titrálási görbe



Csapadékos titrálási görbe

## TITRIMETRIA

### A titrálás ekvivalencia pontja és végpontja

A titrálási görbe **ekvivalenciapontjában** éppen minden mérendő elfogyott és nincs jelen felesleg sem a mérőoldatból (úgy is nevezzük, hogy ilyenkor 100%-os a titráltsági fok).

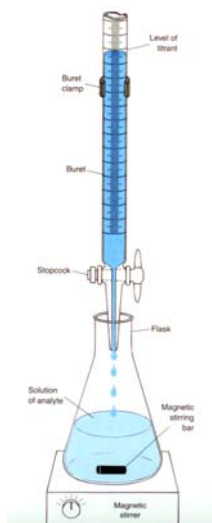
A klasszikus titrimetria során a mérőoldat adagolását a **titrálás végpontjában** abbahagyjuk. A végpont az ekvivalenciapont becslése valamilyen indikációs eljárás alkalmazásával. A **végpontjelzés** alapvetően kétféle módon, **indikátor színezékekkel** vagy **műszeres módszerrel végezhető**.

Az indikátorszínezékek színes vegyületek, amelyek színüket megváltoztatják az ekvivalenciapont közelében, így a végpont az analitikus számára vizuálisan észlelhető.

Műszeres végpontjelzés során az ekvivalencia pontban a mintában bekövetkező valamilyen fizikai/kémiai változást észleljük műszeres módszerrel (pl. fényelnyelés, vezetőképesség, stb.).

## TITRIMETRIA

### Eszközök



Klasszikus titrimetriás eszközök

Egy modern titrátor számítógép-vezérelt adagolás és adatgyűjtés révén a teljes titrálási görbét rögzíti, majd azt matematikailag kiértékeli (pl. pH/mV mérés, a görbe inflexiós pontjának keresése).



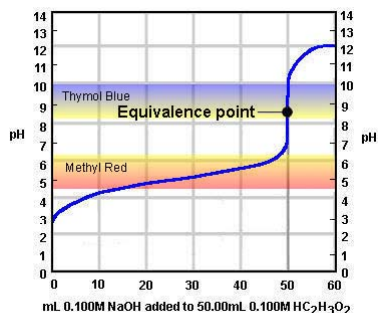
Modern automata titrátor

## TITRIMETRIA

### A titrálási hiba

A **titrálási hiba** a titrálás eredményében jelentkező pontatlanság, lényegében az ekvivalenciapont és a végpont közötti különbség. A titrálási hiba forrásai többfélék lehetnek, itt csak két nagyobb kategóriát említünk:

**Indikátor hiba.** Ez indikátor színezékek alkalmazásakor jelentkezik. Akkor fordulhat elő, ha az indikátor maga is számottevő mérőoldat mennyiséget fogyaszt vagy az indikátor helytelenül lett megválasztva, ezért az ekvivalenciapontot pontatlanul jelzi.



**Adatgyűjtési hiba.** Műszeres végpontjelzés esetén fordul elő, ha az adatgyűjtést nem elegendő felbontással végeztük (pl. numerikus deriválás).

## TITRIMETRIA

### A titrálás elvégzésének lehetséges módozatai

#### **Közvetlen titrálás**

Amikor csak lehetséges, ezt alkalmazzuk. Ez a legegyszerűbb, az alap koncepciónak megfelelő titrálási mód.

#### **Visszatitrálás**

Akkor alkalmazzuk, ha pl. a mérendő a titrálószerrel csak lassan reagál. Ilyenkor egy feleslegben alkalmazott segédreagens segítségével, amely jól titrálható (gyorsan reagál), elreagáltatjuk a mérendő teljes mennyiségét, majd a felesleget visszamérjük.

#### **Fordított titrálás**

A minta és a mérőoldat „helyét” felcseréljük, és a mintát adagoljuk a burettából a mérőoldat egy adott részletéhez. Olyankor alkalmazzuk, amikor a minta érzékeny a levegőre (pl. lúgoldat karbonátosodása)

#### **Indirekt titrálás**

A mérendő, rosszul titrálható komponenst kémiai reakcióval előzetesen kvantitatíve átalakítjuk egy jól titrálható komponenssé.

# Neutralizációs (sav/bázis) titrálások

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

### *Neutralizációs reakciók alkalmazása*

A sav-bázis reakciók többféle kombinációja fordulhat elő titrimetriás analitikai feladatok során. Lehetséges esetek:

- ***erős sav titrálása erős lúggal (és fordítva)***
- ***gyenge sav titrálása erős lúggal (és fordítva)***
- gyenge sav titrálása gyenge lúggal (és fordítva)
- többértékű savak/bázisok titrálása
- sav- vagy báziselegyek titrálása

Ezen reakciók során lejátszódó folyamatok a sav-bázis egyensúlyokról tanultak alapján, a titrálási görbe pontjainak (pH) számítása révén tárgyalhatók.

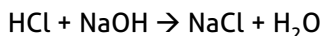
***A sav/bázis titrálási görbék y tengelyén mindig a pH vagy a pOH van feltüntetve.***

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

### Erős sav erős bázissal való titrálásának esete

Legyen a titrálási példa a következő

20 mL 0,1 M HCl mintaoldat titrálása 0,1 M NaOH mérőoldattal



Kövessük a lejátszódó folyamatokat a pH számításával a három fő szakaszban!

- 1. Az ekvivalencia pont előtt** (a titráltsági fok < 100%):  
a pH-t a megmaradt erős sav határozza meg
- 2. Az ekvivalencia pontban** (a titráltsági fok = 100%):  
a pH-t a reakciótermék hidrolízise határozza meg (NaCl)
- 3. Az ekvivalencia pont után:** (a titráltsági fok > 100%):  
a pH-t a feleslegbe kerülő (maradék) erős lúg határozza meg

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

### Erős sav erős bázissal való titrálásának esete

#### AZ EKVIVALENCIA PONT ELŐTT

**0 mL mérőoldat hozzáadása után (0%):**

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{HCl}} = -\lg 0,1 = 1,00$$

**5 mL mérőoldat hozzáadása után (25%):**

$$\text{pH} = -\lg c_{\text{HCl, maradék}}$$

$$c_{\text{HCl, maradék}} = ((c_{\text{HCl, összes}} \cdot V_{\text{HCl}}) - (c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH, hozzáadott}})) / V_{\text{teljes}}$$

$$\text{pH} = -\lg (((0,1 \text{ M} \cdot 20 \text{ mL}) - (0,1 \text{ M} \cdot 5 \text{ mL})) / 25 \text{ mL}) = 1,22$$

**10 mL mérőoldat hozzáadása után (50%):**

$$\text{pH} = -\lg (((0,1 \text{ M} \cdot 20 \text{ mL}) - (0,1 \text{ M} \cdot 10 \text{ mL})) / 30 \text{ mL}) = 1,47$$



## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

*Erős sav erős bázissal való titrálásának esete*

### **AZ EKVIVALENCIA PONTBAN**

**20 mL mérőoldat hozzáadása után (100%):**

pH = 7,00 mivel a keletkező termék (NaCl) nem hidrolizál

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

*Erős sav erős bázissal való titrálásának esete*

### **AZ EKVIVALENCIA PONT UTÁN**

**25 mL mérőoldat hozzáadása után (125%):**

$$\text{pOH} = -\lg c_{\text{NaOH, extra}}$$

$$c_{\text{NaOH, extra}} = ((c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH, hozzáadott}}) - (c_{\text{HCl, teljes}} \cdot V_{\text{HCl}})) / V_{\text{teljes}}$$

$$\text{pOH} = -\lg (((0,1 \text{ M} \cdot 25 \text{ mL}) - (0,1 \text{ M} \cdot 20 \text{ mL})) / 45 \text{ mL}) = 1,95$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,05$$

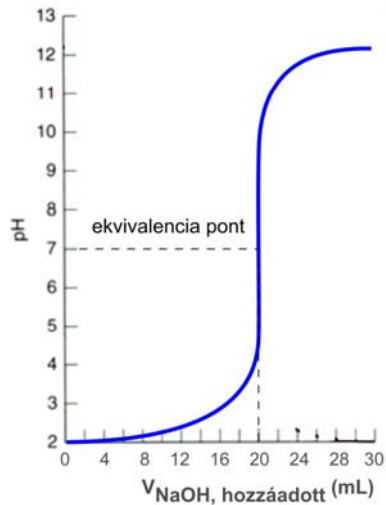
**30 mL mérőoldat hozzáadása után (150%):**

$$\text{pOH} = -\lg (((0,1 \text{ M} \cdot 30 \text{ mL}) - (0,1 \text{ M} \cdot 20 \text{ mL})) / 50 \text{ mL}) = 1,70$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,30$$

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

*Erős sav erős bázissal való titrálásának esete – a titrálási görbe*

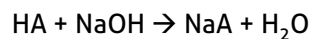


## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

*Gyenge sav erős bázissal való titrálásának esete*

Titráljunk egy HA gyenge savat ( $pK_s = 5.20$ ):

20 mL 0.1 M HA (mintaoldat) és 0.1 M NaOH (mérőoldat)



A titrálási görbén négy fontos szakaszt különíthetünk el:

- 1. A titrálás kezdetén:**  
a pH-t a gyenge sav disszociációja határozza meg
- 2. Az ekvivalenciapont előtt:**  
egy savas pufferoldat van jelen (HA és NaA)
- 3. Az ekvivalencia pontban:**  
a pH-t a reakciótermék hidrolízise szabja meg (NaA)
- 4. Az ekvivalencia pont után:**  
a hidrolizáló só és a lúg feleslege van jelen

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

*Gyenge sav erős bázissal való titrálásának esete*

### A TITRÁLÁS KEZDETEKOR

**0 mL mérőoldat hozzáadása után (0%):**

$$\text{pH} = -\lg(\sqrt{K_s \cdot c_{\text{sav}}}) = \frac{1}{2} \cdot (\text{p}K_s - \lg c_{\text{sav}}) = 0,5 \cdot (5,20 - \lg 0,1) = 3,10$$

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

*Gyenge sav erős bázissal való titrálásának esete*

### AZ EKVIVALENCIA PONT ELŐTT

**5 mL mérőoldat hozzáadása után (25%):**

$$\text{pH} \approx \text{p}K_s + \lg \frac{c_{\text{só}}}{c_{\text{sav}}}$$

$$c_{\text{só}} = (c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH, hozzáadott}}) / V_{\text{teljes}} = (0,1\text{M} \cdot 5 \text{ mL}) / 25 \text{ mL}$$

$$c_{\text{sav, maradék}} = ((c_{\text{sav, teljes}} \cdot V_{\text{sav}}) - (c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH, hozzáadott}})) / V_{\text{teljes}} = 0,06 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 4,72$$

**10 mL mérőoldat hozzáadása után (50%):**

mint fent, azonban mivel 50%-nál,  $c_{\text{só}} = c_{\text{sav}}$

$$\text{pH} = \text{p}K_s = 5,20$$

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

*Gyenge sav erős bázissal való titrálásának esete*

### AZ EKVIVALENCIA PONTBAN

20 mL mérőoldat hozzáadásakor (100%):

$$c_{\text{só}} = (c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH, hozzáadott}}) / V_{\text{teljes}} = (0,1\text{M} \cdot 20 \text{ mL}) / 40 \text{ mL}$$

a pH-t a HA konjugált bázisa, A<sup>-</sup> határozza meg, amely a reakciótermék (NaA) disszociációja miatt van jelen. Erre a konjugált bázisra K<sub>b</sub> értéke

$$K_b = 10^{-14} / 10^{-5,20} = 1,58 \cdot 10^{-9}$$

vagyis gyenge bázisról van szó. A pH számítása a megfelelő képlettel történik:

$$\text{pOH} = -\lg(\sqrt{K_{b,A^-} \cdot c_{A^-}}) = -\lg(\sqrt{1,58 \cdot 10^{-9} \cdot c_{\text{só}}}) = 5,05$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 8,95$$

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

*Gyenge sav erős bázissal való titrálásának esete*

### AZ EKVIVALENCIA PONT UTÁN

25 mL mérőoldat hozzáadásakor (125%):

Mind a hidrolizáló só (gyenge lúg), mind az extra NaOH (erős lúg) jelen van, de a pH-t az utóbbi fogja meghatározni:

$$\text{pOH} \approx -\lg c_{\text{NaOH, extra}}$$

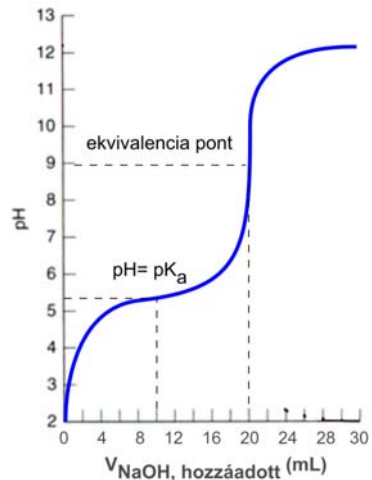
$$c_{\text{NaOH, extra}} = ((c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH, hozzáadott}}) - (c_{\text{HA, teljes}} \cdot V_{\text{HA}})) / V_{\text{teljes}}$$

$$\text{pOH} = -\lg(((0,1 \text{ M} \cdot 25 \text{ mL}) - (0,1 \text{ M} \cdot 20 \text{ mL})) / 45 \text{ mL}) = 1,95$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 12,05$$

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

Gyenge sav erős bázissal való titrálásának esete – a titrálási görbe

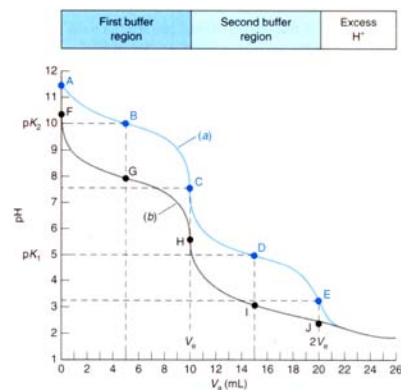


## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

Kétértékű lúg (lúgelegy) erős savval való titrálásának esete

Ha legalább ezerszeres különbség van a disszociációs állandók között, akkor az egyes protonok külön-külön megtitrálhatók, hacsak azok nem túl „gyengék”.

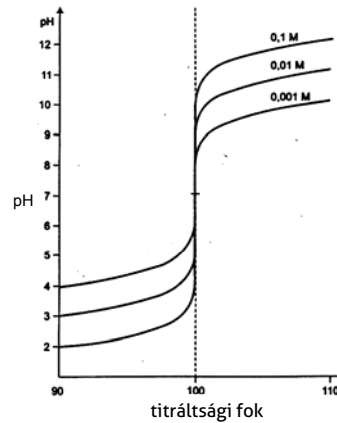
**Figure 11-4** (a) Titration of 10.0 mL of 0.100 M base ( $pK_{a1} = 4.00$ ,  $pK_{a2} = 9.00$ ) with 0.100 M HCl. The two equivalence points are C and E. Points B and D are the half-neutralization points, whose pH values equal  $pK_{a2}$  and  $pK_{a1}$ , respectively. (b) Titration of 10.0 mL of 0.100 M nicotine ( $pK_{a1} = 6.15$ ,  $pK_{a2} = 10.85$ ) with 0.100 M HCl. There is no sharp break at the second equivalence point, J, because the pH is too low.



## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

*A koncentráció hatása a titrálási görbék alakjára*

Minél nagyobb a mérendő és/vagy a mérőoldat koncentrációja, annál nagyobb az ugrás a görbén az ekvivalencia pontban.

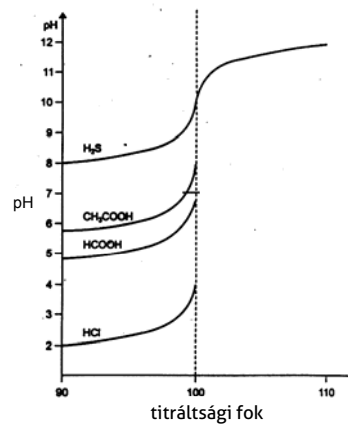


## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

*A disszociációs állandó (erősség) hatása a titrálási görbék alakjára*

Minél nagyobb a disszociációs állandó, annál nagyobb lesz az ugrás a görbén az ekvivalencia pontban.

Ez alapján megérthető, miért nem lehet általában gyenge savakat gyenge lúgokkal (és fordítva) eredményesen titrálni.

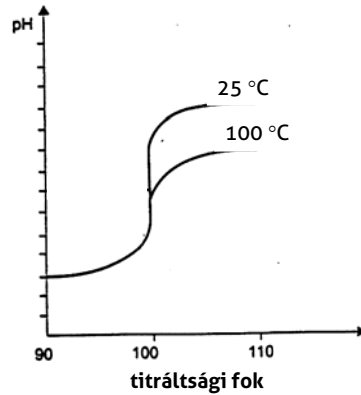


## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

### A hőmérséklet hatása a titrálási görbék alakjára

Ez a hatás összetett, mivel a hőmérséklet emelése általában mind az oldószer (víz), mind a reagensek disszociációs állandóit megnöveli ...

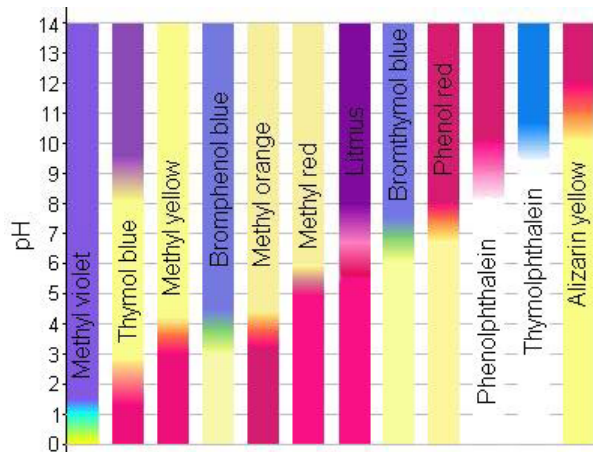
Ez a példa az ecetsav titrálásának esetét mutatja.



## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

### A végpont indikálása indikátor színezékekkel

A sav/bázis indikátorok szerves színezékek, amelyek legtöbbször saját maguk is gyenge bázisok/savak. Legtöbbjük kétszínű, vagyis a pH megváltozása hatására savas vagy lúgos alakjuk színe jelenik meg (vannak egyszínűek is).



## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

### A végpont indikálása indikátor színezékekkel

Valójában azonban csak akkor észleljük a megfelelő savas/lúgos szint, ha a megfelelő forma legalább 90%-os arányban van jelen (az átmenet folytonos):

$$K_{HInd} = \frac{[H^+] \cdot [Ind^-]}{[HInd]} \quad \frac{1}{10} \leq \frac{[Ind^-]}{[HInd]} \quad \text{vagy} \quad \frac{10}{1} \leq \frac{[Ind^-]}{[HInd]}$$

így az átcsapási tartomány:

$$pK_{HInd} - 1 < pH < pK_{HInd} + 1$$

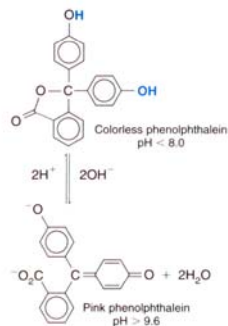
Az indikátor átmeneti színe akkor jelenik meg, amikor a két forma egyenlő koncentrációban van jelen, vagyis amikor  $pH = pK_{HInd}$ . Ezt az értéket hívjuk **indikátor kitevőnek** (*indikátor exponens*).

Az indikátorokat tehát mindig úgy választjuk meg, hogy az indikátor kitevő közel azonos legyen az ekvivalenciapontban várható pH-val.

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

### A végpont indikálása indikátor színezékekkel – a fenolftalein

One of the most common indicators is phenolphthalein, usually used for its colorless-to-pink transition at pH 8.0-9.6.



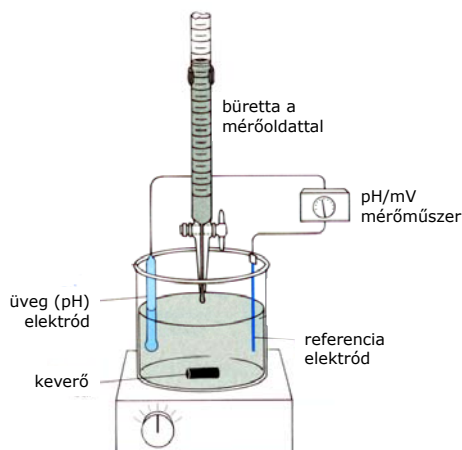
In strong acid, the colorless form of phenolphthalein turns orange-red. In strong base, the red species loses its color.<sup>8</sup>

Ezek után könnyen megérthető, miért fontos kevés (éppen csak az elegendő mennyiségű) indikátort használni; az indikátor sav/bázis karaktere miatt feleslege mérőoldatot fogyaszt!



## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

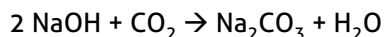
A végpont indikálása műszeres (elektrokémiai) módszerrel



## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

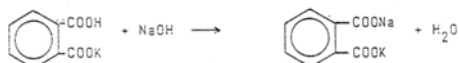
Lúg mérőoldatok készítése, standardizálása

Savak meghatározásához erős lúg (pl. NaOH) mérőoldat szükséges. Ezek viszont általában higroszkóposak és elkarbonátosodnak, vagyis nem elsődleges standard alapanyagok

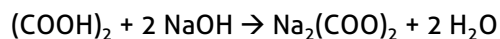


A standardizáláshoz leggyakrabban a következő alapanyagokat használjuk:

**KH-ftalát**



**Oxálsav**



tehát pontos koncentrációjú KH-ftalát vagy oxálsav mérőoldatokkal titráljuk meg a lúg mérőoldatokat használat előtt.

## NEUTRALIZÁCIÓS TITRIMETRIA

### *Sav mérőoldatok készítése, standardizálása*

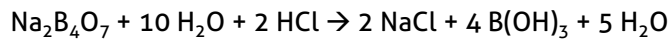
Lúgok meghatározásához erős sav mérőoldat (pl. HCl) szükséges. A leggyakrabban sósavat használunk, ami viszont ismét nem elsődleges standard, mivel illékony.

A HCl mérőoldat standardizálása általában a következő anyagokkal történik:

#### **KHCO<sub>3</sub>**



#### **Bórax (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10 H<sub>2</sub>O)**



tehát pontos koncentrációjú KH-karbonát vagy bórax mérőoldatokkal titráljuk meg a sav mérőoldatokat használat előtt.

## Csapadékos titrálások

## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

### A feltételek

Vajon csapadékképzési reakciók egyáltalán alkalmasak-e titrimetriás módszerek megvalósítására? Teljesülnek-e a korábban a titrimetriához megszabott feltételek?

- ✓ a csapadék képződése lehet sztöchiometrikus (ismert összetételű)
- ✓ a reakció lehet teljes (kvantitatív)
- ? de a reakció általában lassú...
- ? de a végpontjelzés nehézkes...

Mindezek miatt sejthető, hogy csak bizonyos csapadékképzési reakciók alkalmasak titrimetria megvalósítására és a végpontjelzés általában csak műszeres (elektrokémiai) úton lehetséges.

## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

### Argentometria – a mérőoldatról

Lényegében csak az argentometria (mérőoldat:  $\text{AgNO}_3$ ) terjedt el, mivel

- az ezüst csapadékok nagyon oldhatatlanok (kis koncentráció mérhető)
- sok ion ad csapadékot  $\text{Ag}^+$  ionokkal (pl.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ )
- a csapadékképződés gyors
- az  $\text{AgNO}_3$  móltömege nagy, így a mérőoldat készítése egyszerű

$$L_{\text{AgCl}} = 1,8 \times 10^{-10}$$



$$L_{\text{AgBr}} = 5,2 \times 10^{-13}$$



$$L_{\text{AgI}} = 8,3 \times 10^{-17}$$

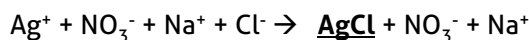


$$L_{\text{AgSCN}} = 4,9 \times 10^{-13}$$



Ugyanakkor:

- az  $\text{Ag}^+$  ionok fényérzékenyek, ezért a mérőoldatot fénytől óvni kell
- a hatóérték friss meghatározása szükséges (pl. halogenidekkel)

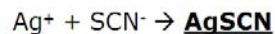


## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

### Argentometria – a titrálási görbe pontjainak számítása

**Argentometriában a titrálási görbéken a mérőoldat (X) térfogata függvényében a kis ionkoncentrációk miatt a pAg vagy pX értékét ábrázoljuk.**

Példa: 50 mL 0,1 M KSCN mintaoldat  
0,1 M AgNO<sub>3</sub> mérőoldat  
 $L_{\text{AgSCN}} = 4,9 \times 10^{-13}$  (másképpen  $K_{\text{sp}}$ )



$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+] \times [\text{SCN}^-]$$

**Az ekvivalencia pont előtt:**

pAg értékét az oldhatósági szorzat és a maradék [SCN<sup>-</sup>] határozza meg

**Az ekvivalencia pontban:**

pAg értéke közvetlenül L értékéből számítható

**Az ekvivalencia pont után:**

pAg értékét a feles [Ag<sup>+</sup>] határozza meg

## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

### Argentometria – a KSCN titrálási görbe pontjainak számítása

#### AZ EKVIVALENCIA PONT ELŐTT

**0 mL mérőoldat hozzáadásakor (0%):**

$$L = [\text{Ag}^+] \times [\text{SCN}^-]$$

$$\text{pAg} = -\lg(L / c_{\text{SCN}^-}) = -\lg(4,9 \times 10^{-13} / 0,1 \text{ M}) = 11,31$$

**10 mL mérőoldat hozzáadásakor (20%):**

$\text{pAg} = -\lg(L / c_{\text{SCN}^-, \text{maradék}})$  hiszen az oldhatóság elhanyagolható

$$c_{\text{SCN}^-, \text{maradék}} = ((c_{\text{KSCN}, \text{összes}} \cdot V_{\text{KSCN}}) - (c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3, \text{hozzáadott}})) / V_{\text{összes}}$$

$$\text{pAg} = -\lg(4,9 \times 10^{-13} / 0,0666 \text{ M}) = 11,13$$

**25 mL mérőoldat hozzáadásakor (50%):**

$$\text{pAg} = -\lg(4,9 \times 10^{-13} / 0,0333 \text{ M}) = 10,83$$

## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

### Argentometria – a KSCN titrálási görbe pontjainak számítása

#### AZ EKVIVALENCIA PONTBAN

**50 mL mérőoldat hozzáadásakor (100%):**

csak a csapadék van jelen, tehát

$$pAg = -\lg(\sqrt{L})$$

$$pAg = 6,15$$

## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

### Argentometria – a KSCN titrálási görbe pontjainak számítása

#### AZ EKVIVALENCIA PONT UTÁN

**75 mL mérőoldat hozzáadásakor (150%):**

[Ag<sup>+</sup>] értékét a feles mérőoldat határozza meg, hiszen a csapadék oldódásából származó koncentráció elhanyagolható mellette

$$pAg = -\lg(c_{Ag^+, \text{ felesleg}})$$

$$c_{Ag^+, \text{ felesleg}} = ((c_{AgNO_3} \cdot V_{AgNO_3, \text{ hozzáadott}}) - (c_{KSCN, \text{ összes}} \cdot V_{KSCN})) / V_{\text{összes}}$$

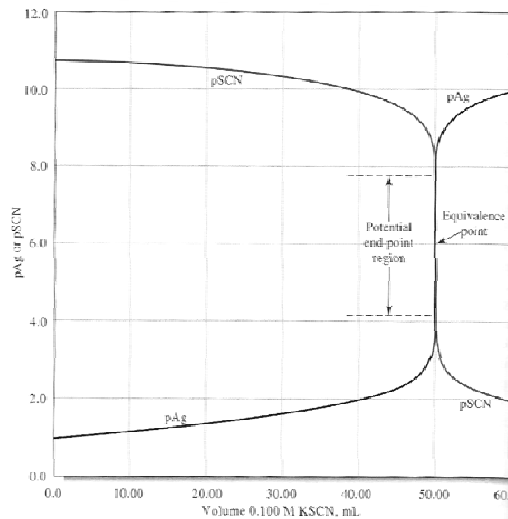
$$pAg = -\lg(0,02 \text{ M}) = 1,69$$

**100 mL hozzáadásakor (200%):**

$$pAg = -\lg(0,033 \text{ M}) = 1,47$$

## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

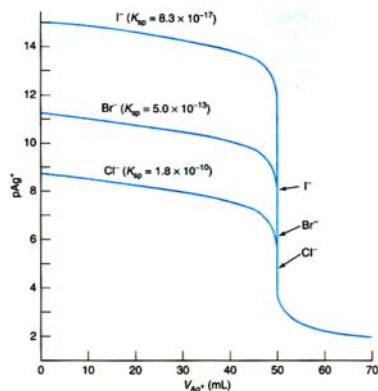
### Argentometria – a KSCN titrálási görbe alakja



## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

### Argentometria – az oldhatóság hatása a titrálási görbe alakjára

Az oldhatósági szorzat növekedésével a titrálási görbén az ekvivalencia pontban kapott ugrás nagysága csökken. Ebből következően akár több ion is titrálható egymás mellett (ugyanabban a mintaoldatban), ha oldhatósági szorzatuk több nagyságrenddel eltérő. Az alábbi példa a halogénid ionok esetét mutatja.



## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

### Argentometria – a koncentrációk hatása a titrálási görbe alakjára

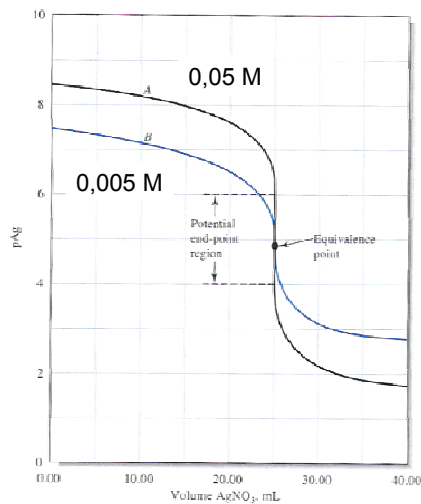


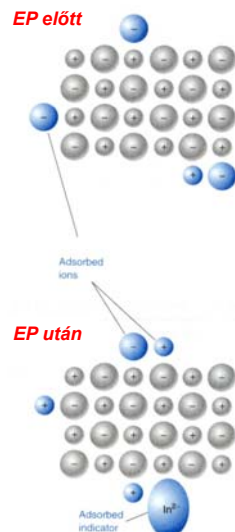
Figure 13-4 Titration curve for A, 50.00 mL of 0.0500 M NaCl with 0.1000 M  $\text{AgNO}_3$ , and B, 50.00 mL of 0.00500 M NaCl with 0.0100 M  $\text{AgNO}_3$ .

## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

### Argentometria – a végpont detektálása színezékekkel (Fajans)

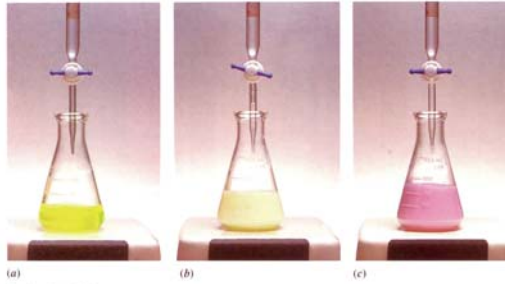
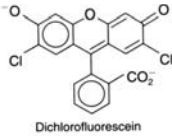
Lehetséges színezékek alkalmazásával csapadékos titrálások végpontját is detektálni. Erre például itt csak **a Fajans módszert tárgyaljuk röviden**, amely egy adszorpciós indikációs módszer.

A módszer alap gondolata az, hogy az ekvivalencia pontban az ezüst csapadék felületi töltése a többségi töltéshordozók miatt átváltozik negatívból pozitívba (lásd kép). Ha olyan anionos színezéket adunk a mintához, amely ezüst ionokkal színes csapadékot hoz létre, akkor az ekvivalencia pont detektálhatóvá válik, hiszen ettől a ponttól kezdve a csapadék felülete pozitív töltésű lesz az ezüst ionoktól, és az adszorbeálódni képes indikátor anion színes csapadékot tud létrehozni (Példák: *fluorescein* és *eozin*, amelyek rózsaszínnel jeleznek).



## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

*Argentometria – a végpont detektálása színezékekkel (Fajans)*



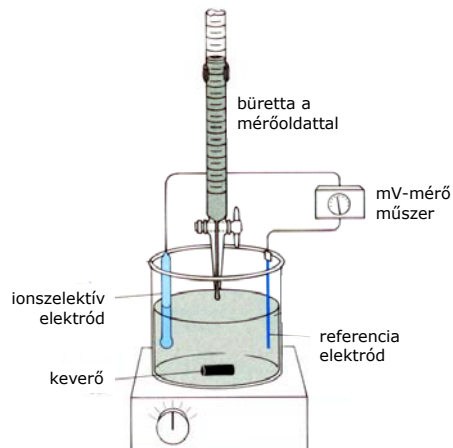
**Color Plate 2** Fajans Titration of  $\text{Cl}^-$  with  $\text{AgNO}_3$  Using Dichlorofluorescein (Demonstration 7-1)  
(a) Indicator before beginning titration. (b)  $\text{AgCl}$  precipitate before end point. (c) Indicator adsorbed on precipitate after end point.

*Ez a klasszikus indikációs eljárás megbízható és pontos, azonban:*

- a csapadék fényérzékenységét fokozza a színezék (titrálás sötétben)
- a pontosság függ a pH-tól is

## CSAPADÉKOS TITRIMETRIA

*A végpont indikálása műszeres (elektrokémiai) módszerrel*





# Redoxi titrálások

## REDOXI TITRIMETRIA

### *Az alapok*

Titrimetriás eljárásokat lehet alapozni redoxi reakciókra is. A mérendők ilyen esetekben legtöbbször vagy fémionok, vagy szerves vegyületek redoxi reakcióba vihető (oxidálható, redukálható) funkciócsoportjai.

A redoxi titrimetriás módszerek, amelyeket az oxidációs/redukációs jelleg és a mérőoldat szerint csoportosítunk, igen sokfélék lehetnek:

#### **Oxidációs módszerek**

Permanganometria ( $\text{KMnO}_4$ )  
Bromatometria ( $\text{KBrO}_3$ )  
Cerimetria ( $\text{Ce}^{4+}$ )  
Kromatometria ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )  
Jodometria ( $\text{I}_2$ )  
stb.

#### **Redukációs módszerek**

Titanometria ( $\text{Ti}^{3+}$ )  
Kromometria ( $\text{Cr}^{2+}$ )  
Aszkorbinometria (aszkorbinsav)  
stb.

## REDOXI TITRIMETRIA

### Az alapok

**A redoxi titrálási görbékben általában a redoxi potenciált ( $E$ ) vagy esetleg a mérendő komponens koncentrációjának logaritmusát ( $pX$ ) tüntetjük fel a mérőoldat térfogata függvényében.**

A titrálások során lejátszódó folyamatokat a redoxi potenciál Nernst-Peters egyenletből való számításával követhetjük. Vegyük például 50 mL 0,1 M Fe(II) ion 0,1 M Ce(IV) ionokkal való titrálását 25°C-on (cerimetria), amikor:



$$E_{0, \text{Ce(IV)/Ce(III)}} = 1,44 \text{ V}$$

#### **Az ekvivalencia pont előtt**

A potenciált a kisebb potenciálú Fe(III)/Fe(II) rendszer határozza meg

#### **Az ekvivalencia pontban (egyensúlyban)**

$$E_{eq} = \frac{E_{0, \text{Fe}} + E_{0, \text{Ce}}}{2}$$

#### **Az ekvivalencia pont előtt**

A potenciált a nagyobb potenciálú Ce(IV)/Ce(III) rendszer határozza meg

## REDOXI TITRIMETRIA

### A titrálási görbe pontjainak számítása

#### **AZ EKVIVALENCIA PONT ELŐTT**

##### **0 mL mérőoldat hozzáadásakor (0%):**

A rendszerben még nincs cérium ion, a potenciált a kisebb potenciálú Fe(III)/Fe(II) rendszernek kellene meghatároznia, azonban elvben nincs jelen Fe(III) ion sem! A potenciált ezért a levegő oxidáló hatása miatt jelenlévő ismeretlen mennyiségű nyomnyi Fe(III) határozza meg, ezért az bizonytalan! A  $[\text{Fe(III)}]/[\text{Fe(II)}]$  arány azonban közel nulla, így a potenciál is igen alacsony:

$$E = E_{0, \text{Fe}} + \frac{0,0591}{1} \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \ll 0,77 \text{ V}$$

##### **25 mL mérőoldat hozzáadásakor (50%):**

A hozzáadott Ce(IV) redukálódik, és ekvivalens Fe(III) keletkezik

$$E = 0,77 + 0,0591 \cdot \lg \frac{(0,05 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M} - 0,025 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M})}{0,025 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M}} = 0,77 \text{ V}$$

## REDOXI TITRIMETRIA

### A titrálási görbe pontjainak számítása

#### AZ EKVIVALENCIA PONTBAN

##### 50 mL mérőoldat hozzáadásakor (100%):

A rendszer redoxi potenciálja a Ce(IV) hatására végig növekszik, mivel nő [Fe(III)], míg az egyensúly az ekvivalencia pontban be nem áll. Ekkor tudjuk, hogy  $E_{\text{Fe(III)/Fe(II)}} = E_{\text{Ce(IV)/Ce(III)}}$ , amiből adódik, hogy

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{0,\text{Fe}} + E_{0,\text{Ce}}}{2} = \frac{0,77 + 1,44}{2} = 1,105\text{V}$$

*Megjegyzés: a potenciált valójában az ekvivalencia pont előtt és után közvetlenül tudjuk pontosan kiszámítani, a fenti egy közelítés...*

## REDOXI TITRIMETRIA

### A titrálási görbe pontjainak számítása

#### AZ EKVIVALENCIA PONT UTÁN

##### 75 mL mérőoldat hozzáadásakor (150%):

A rendszer potenciálját a [Ce(IV)]/[Ce(III)] arány határozza meg. A potenciált a mostmár változatlanul megmaradó Ce(IV) feleslegből és az ekvivalencia ponttól állandó koncentrációjú Ce(III) értékéből számoljuk:

$$E = 1,44 + \frac{0,0591}{1} \lg \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]}$$

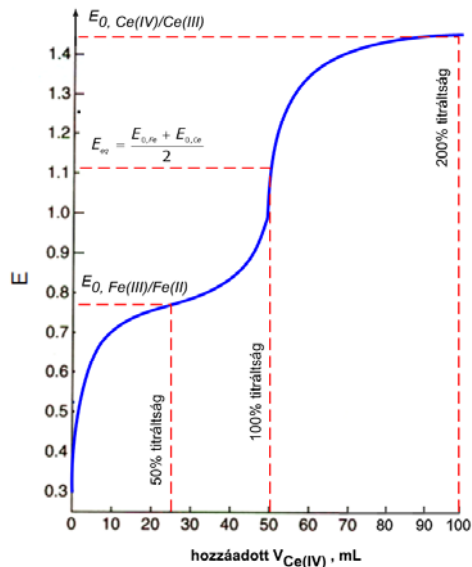
$$E = 1,44 + 0,0591 \cdot \lg \frac{0,025 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M}}{0,050 \text{ L} \cdot 0,1 \text{ M}} = 1,42\text{V}$$

##### 100 mL mérőoldat hozzáadásakor (200%):

A [Ce(IV)]/[Ce(III)] arány ekkora eléri az 1 értéket, így  $E = E_0 = 1,44\text{V}$

## REDOXI TITRIMETRIA

### A teljes titrálási görbe



## REDOXI TITRIMETRIA

### Végpontjelzési módszerek

**Reverzibilis redoxi indikátorok:** Ezek a színezékek reverzibilisen oxidálható/redukálható vegyületek ( $E_0$ ), amelyek a rendszer redoxi potenciáljától függően oxidált vagy redukált színüket mutatják (pl. variaminkék, difenilamin). Megmutatható, hogy az átcsapás gyakorlatban közelítőleg az  $E = E_0 \pm 0,0591/n$  tartományban következik be. Ennek megfelelően választjuk az adott titráláshoz.

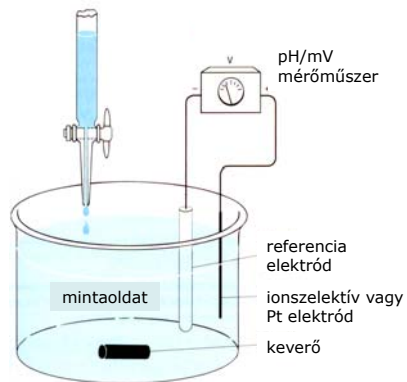
**Irreverzibilis redoxi indikátorok:** Oxidáció hatására irreverzibilisen a színüket elvesztő színezékek (pl. metilvörös) is alkalmazhatók indikátorként. Hátrányuk, hogy az ekvivalencia pontban újabb indikátor cseppek szükségesek a színeltűnés jó detektálásához, ami nagyobb indikátor hibához vezet.

**Speciális indikátorok:** Vannak titrálószerek, amelyek intenzív saját színnel rendelkeznek (ami megváltozik a végpontban), így nem igényelnek külön indikátort (pl.  $\text{KMnO}_4$ ). Más esetekben egyedi reagensekkel lehet egyes specicseneket kimutatni (pl. jódkeményítő).

**Műszeres (potenciometrikus) módszer**

## REDOXI TITRIMETRIA

Műszeres (potenciometrikus) végpontjelzési módszer

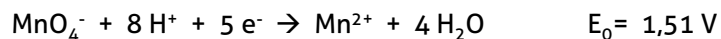


## REDOXI TITRIMETRIA

Permanganometria

A  $\text{KMnO}_4$  népszerű **oxidimetriás** titrálószer, mivel erélyes oxidálószer és intenzív színe segíti a végpontjelzést is.

**Savas közegben:**



**Semleges vagy enyhén lúgos közegben:**



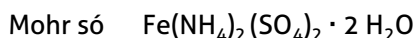
Általában kénsavas közegben használjuk.

## REDOXI TITRIMETRIA

### Permanganometria

A mérőoldat készítését nehezíti, hogy a  $\text{KMnO}_4$  erélyes oxidáló hatása miatt reaktív („szennyeződik” illetve pontos koncentrációja csökken). Emellett érzékeny a napfényre is, ezért a mérőoldat pontos koncentrációját meg kell határozni és a tárolás sötét üvegben, fénytől védett helyen kell történnjen.

A  $\text{KMnO}_4$  oldat standardizálásához általában a következő standard anyagokat használjuk:



*Alkalmazási példák:*

- Természetes vizek oxigénigényének meghatározása (KOI)
- Hidrogén-peroxid meghatározása
- Bromid-ionok meghatározása
- Fe(II)-ionok meghatározása (Zimmermann-Reinhardt módszer)

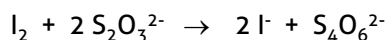
## REDOXI TITRIMETRIA

### Jodometria

A  $\text{I}_2/\text{I}^-$  rendszer redoxi potenciálja közepes érték



ezért mind oxidációs, mind redukciós titrálások során használható. Gyakoribb **reduktometriás** alkalmazása, amikor valamilyen oxidálószerrel oxidáltatjuk a jodidot, majd a keletkező jódot tioszulfát ionokkal reagáltatjuk. A jodometria alapegyenlete:



Jód mérőoldat készítése nehézkes, mivel illékony és kevésbé oldódik vízben, ezért a legtöbbször nátrium-tioszulfát oldattal standardizáljuk. A nátrium-tioszulfát viszont maga másodlagos standard anyag, ezért azt előzetesen  $\text{KBrO}_3$  vagy  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  oxidálószerekkel kell standardizálni. A jodometriában klasszikus végpontjelzés keményítővel lehetséges.

*Reduktometriás alkalmazások:* pl.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$  meghatározása

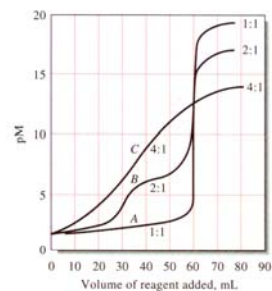
# Komplexometriás titrálások

## KOMPLEXOMETRIA

### Az alapok

A komplex egyensúlyoknál említett okok miatt a komplexometria a fémionok meghatározására alkalmas módszer és alkalmazásához a következő feltételeknek kell teljesülniük:

- a komplexnek képződési állandója nagy legyen, (a komplex stabil, képződése sztöchiometrikus)
- a mintaoldatot pH-pufferelni szükséges
- a komplex ML összetételű legyen, az éles átcsapás érdekében



Ezen feltételeknek csak a kelátképződési reakciók, illetve a komplexon titrálószer felelnek meg. Ezek közül is messze a leggyakrabban alkalmazott titrálószer az etilén-diammin tetraecetsav vagyis EDTA (másnéven Komplexon B).

## KOMPLEXOMETRIA

### Az alapok

Az EDTA titrálószer számos tulajdonsággal rendelkezik, ami a titrimetriában előnyösen kihasználható:

- igen sok fémmel nagy stabilitású 1:1 kelátot képez, vagyis sokoldalú titrálószer
- az EDTA oldat és fémkomplexei is színtelenek, vagyis a saját színe nem zavarja az indikátorok működését
- az EDTA (méginkább a nátrium sója), valamint fémkomplexei is jól oldódnak vízben, vagyis széles koncentráció tartományban használható
- az EDTA mérőoldat fényre nem érzékeny, koncentrációja állandó
- lényegében egészségre ártalmatlan anyag

## KOMPLEXOMETRIA

### Az EDTA titrálószer sokoldalúsága – log K értékek

Table 12-2 Formation constants for metal-EDTA complexes

Ion	log $K_f$	Ion	log $K_f$	Ion	log $K_f$
Li <sup>+</sup>	2.95	V <sup>3+</sup>	25.9 <sup>a</sup>	Tl <sup>3+</sup>	35.3
Na <sup>+</sup>	1.86	Cr <sup>3+</sup>	23.4 <sup>a</sup>	Bi <sup>3+</sup>	27.8 <sup>a</sup>
K <sup>+</sup>	0.8	Mn <sup>3+</sup>	25.2	Ce <sup>3+</sup>	15.93
Be <sup>2+</sup>	9.7	Fe <sup>3+</sup>	25.1	Pr <sup>3+</sup>	16.30
Mg <sup>2+</sup>	8.79	Co <sup>3+</sup>	41.4	Nd <sup>3+</sup>	16.51
Ca <sup>2+</sup>	10.65	Zr <sup>4+</sup>	29.3	Pm <sup>3+</sup>	16.9
Sr <sup>2+</sup>	8.72	Hf <sup>4+</sup>	29.5	Sm <sup>3+</sup>	17.06
Ba <sup>2+</sup>	7.88	VO <sup>2+</sup>	18.7	Eu <sup>3+</sup>	17.25
Ra <sup>2+</sup>	7.4	VO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	15.5	Gd <sup>3+</sup>	17.35
Sc <sup>3+</sup>	23.1 <sup>a</sup>	Ag <sup>+</sup>	7.20	Tb <sup>3+</sup>	17.87
Y <sup>3+</sup>	18.08	Tl <sup>+</sup>	6.41	Dy <sup>3+</sup>	18.30
La <sup>3+</sup>	15.36	Pd <sup>2+</sup>	25.6 <sup>a</sup>	Ho <sup>3+</sup>	18.56
V <sup>2+</sup>	12.7 <sup>a</sup>	Zn <sup>2+</sup>	16.5	Er <sup>3+</sup>	18.89
Cr <sup>2+</sup>	13.6 <sup>a</sup>	Cd <sup>2+</sup>	16.5	Tm <sup>3+</sup>	19.32
Mn <sup>2+</sup>	13.89	Hg <sup>2+</sup>	21.5	Yb <sup>3+</sup>	19.49
Fe <sup>2+</sup>	14.30	Sn <sup>2+</sup>	18.3 <sup>b</sup>	Lu <sup>3+</sup>	19.74
Co <sup>2+</sup>	16.45	Pb <sup>2+</sup>	18.0	Th <sup>4+</sup>	23.2
Ni <sup>2+</sup>	18.4	Al <sup>3+</sup>	16.4	U <sup>4+</sup>	25.7
Cu <sup>2+</sup>	18.78	Ga <sup>3+</sup>	21.7		
Ti <sup>3+</sup>	21.3	In <sup>3+</sup>	24.9		

NOTE: The stability constant is the equilibrium constant for the reaction  $M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$ . Values in table apply at 25°C and ionic strength 0.1 M unless otherwise indicated.



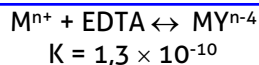
## KOMPLEXOMETRIA

### A titrálási görbe pontjainak számítása

A komplexometriás titrálási görbék pM értékét ábrázolják a hozzáadott EDTA térfogat függvényében.

A titrálási görbe pontjai a stabilitási állandó (pontosabban a látszólagos stabilitási állandó) ismeretében számíthatók. Ha K értéke nagy, akkor a titrálás minden pontjában teljes reakciót feltételezhetünk.

Példa: 50 mL 0.05 M  $\text{Ca}^{2+}$  (M)  
0,05 M EDTA ( $\text{Y}^{4-}$ ) mérőoldat



*Az ekvivalencia pont előtt:*

pM értékét az el nem reagált fémion koncentráció határozza meg

*Az ekvivalencia pontban:*

M csak a komplex csekély disszociációjából származik

*Az ekvivalencia pont után:*

pM értékét a feleslegben található EDTA szabja meg

## KOMPLEXOMETRIA

### A titrálási görbe pontjainak számítása

#### AZ EKVIVALENCIA PONT ELŐTT

**0 mL mérőoldat hozzáadásakor (0%):**

$$\text{pM} = -\lg [\text{M}] = -\lg (0,05) = 1,301$$

**10 mL mérőoldat hozzáadásakor (20%):**

a komplex disszociációjából származó [M] elhanyagolható

$$\text{pM} = -\lg [\text{M}_{\text{maradék}}]$$

$$c_{\text{M, maradék}} = ((c_{\text{M, összes}} \cdot V_{\text{M}}) - (c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA, hozzáadott}})) / V_{\text{összes}}$$

$$\text{pM} = -\lg (0,0333) = 1,477$$

**25 mL mérőoldat hozzáadásakor (50%):**

$$\text{pM} = -\lg (0,0166 \text{ M}) = 1,778$$

## KOMPLEXOMETRIA

### A titrálási görbe pontjainak számítása

#### AZ EKVIVALENCIA PONTBAN

50 mL mérőoldat hozzáadásakor (100%):

pM a disszociációs egyensúlyból számítható.

$$K = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

Először kiszámítjuk a teljes képződött [MY] értékét, majd ezt „disszociáltatjuk”:

$$[MY]_{\text{képződött}} = (c_{M, \text{összes}} \cdot V_M) / V_{\text{összes}} = 0,025 \text{ M}$$

$$\frac{0,025 - x}{x^2} = 1,3 \cdot 10^{10} \Rightarrow x = 1,38 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$pM = -\lg(1,38 \cdot 10^{-6}) = 5,85$$

## KOMPLEXOMETRIA

### A titrálási görbe pontjainak számítása

#### AZ EKVIVALENCIA PONT UTÁN

75 mL mérőoldat hozzáadásakor (150%):

Újból a disszociációból számolunk, de a hígulás miatt [MY]<sub>képződött</sub> kisebb lesz és [Y] értékét az EDTA felesleg határozza meg:

$$K = \frac{[MY]}{[M][Y]}$$

$$[MY] = (c_{M, \text{összes}} \cdot V_M) / V_{\text{összes}} = 0,020 \text{ M}$$

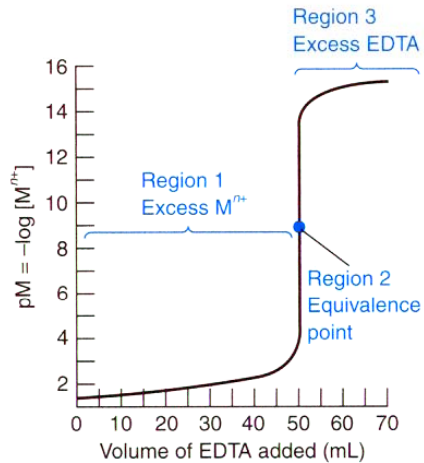
$$[Y] = (c_{\text{EDTA}} \cdot V_{\text{EDTA, felesleg}}) / V_{\text{összes}} = 0,010 \text{ M}$$

$$\frac{0,02}{[M] \cdot 0,01} = 1,3 \cdot 10^{10} \Rightarrow [M] = 1,53 \cdot 10^{-10} \text{ M}$$

$$pM = -\lg(1,53 \cdot 10^{-10}) = 9,81$$

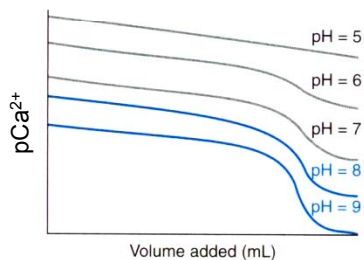
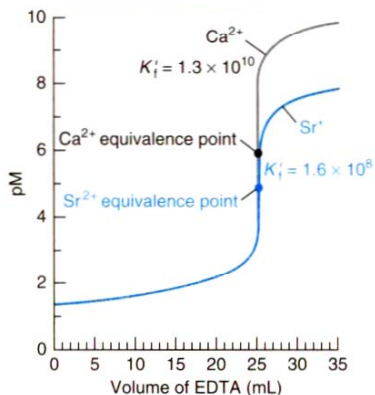
# KOMPLEXOMETRIA

## A titrálási görbe



# KOMPLEXOMETRIA

## K és a pH értékének hatása a titrálási görbe alakjára



minél nagyobb  $K$  értéke, annál könnyebben észlelhető az ekvivalencia pont helye

általában magasabb pH értékek mellett (kisebb  $[H^+]$ ) a titrálási görbéken jobban észlelhető az ekvivalencia pont (hidroxid csapadék leválását azonban célszerű elkerülni, pl. gyenge komplexképző segédreagens segítségével: pl. ammónia)

## KOMPLEXOMETRIA

### Végpontjelzés fémindikátorokkal

A komplexometriás titrálások **klasszikus végpontjelzési módszere fémindikátorokat alkalmaz**, amelyek olyan gyenge komplexképzők, amelyek fémionokkal való reakciójakor színüket megváltoztatják (pl. *murexid*, *xilenol narancs*). Ezeket a gyenge fémkomplexeiket az ekvivalenciapont közeledtekor az EDTA megbontja, így a végponttól kezdve a fémindikátorok a szabad színüket fogják mutatni.

Előnyös jellemzője a fémindikátoroknak, hogy a titrálószerrel nem reagálnak és gyakorlatilag a fémionokat sem tartják vissza az EDTA komplexképzéstől, tehát az indikátorhiba komplexometriában igen kicsi.

## KOMPLEXOMETRIA

### Végpontjelzés fémindikátorokkal

Table 12-3 Common metal ion indicators

Name	Structure	pK <sub>a</sub>	Color of free indicator	Color of metal ion complex
Calmagite		pK <sub>2</sub> = 8.1 pK <sub>3</sub> = 12.4	H <sub>2</sub> In <sup>3+</sup> red HIn <sup>2-</sup> blue In <sup>3-</sup> orange	Wine red
Eriochrome black T		pK <sub>3</sub> = 6.3 pK <sub>4</sub> = 11.6	H <sub>2</sub> In <sup>3+</sup> red HIn <sup>2-</sup> blue In <sup>3-</sup> orange	Wine red
Murexide		pK <sub>2</sub> = 9.2 pK <sub>3</sub> = 10.9	H <sub>2</sub> In <sup>3+</sup> red-violet HIn <sup>2-</sup> violet H <sub>2</sub> In <sup>3+</sup> blue	Yellow (with Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> ); red with Ca <sup>2+</sup>
Xylenol orange		pK <sub>3</sub> = 2.32 pK <sub>4</sub> = 2.85 pK <sub>5</sub> = 6.70 pK <sub>6</sub> = 10.47 pK <sub>7</sub> = 12.23	H <sub>3</sub> In <sup>3+</sup> yellow H <sub>2</sub> In <sup>2-</sup> yellow H <sub>2</sub> In <sup>2-</sup> yellow H <sub>2</sub> In <sup>2-</sup> violet HIn <sup>3-</sup> violet In <sup>4-</sup> violet	Red
Pyrocatechol violet		pK <sub>1</sub> = 0.2 pK <sub>2</sub> = 7.8 pK <sub>3</sub> = 9.8 pK <sub>4</sub> = 11.7	H <sub>2</sub> In <sup>3+</sup> red H <sub>2</sub> In <sup>2-</sup> yellow H <sub>2</sub> In <sup>2-</sup> violet HIn <sup>3-</sup> red-purple	Blue

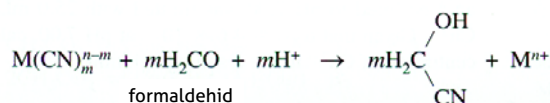
## KOMPLEXOMETRIA

### Maszkirozás/demaszkirozás

A **maszkirozás** a klasszikus (kémiai) analitikai eljárások során gyakran alkalmazott módszer, amely a komplexképzőkhöz kötődik. Olyankor alkalmazunk maszkirozást, ha valamilyen kémiai reakció előtt „el akarunk rejteni” bizonyos fémionokat a szelektivitás fokozása érdekében (ez a kémiai reakció akár EDTA titrálás is lehet). Maszkirozáskor erős (az EDTA-nál is erősebb) komplexképző reagenseket alkalmazunk, amelyek igen nagy stabilitású komplexbe viszik a fémiont. Példaul:

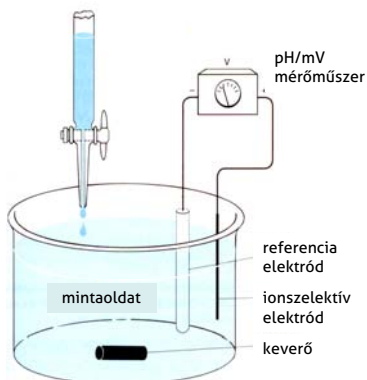
- F<sup>-</sup> használható az Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Be<sup>2+</sup> ionok maszkirozásához
- CN<sup>-</sup> használható Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, stb. ionok maszkirozásához

Ha az analízis során a fémiont később hozzáférhetővé akarjuk tenni, akkor a **demaszkirozás** következik. Ekkor olyan speciális reagenst adunk a mintaoldathoz, ami megbontja a stabil komplexet. Példaul:



## KOMPLEXOMETRIA

### Műszeres végpontjelzés



## KOMPLEXOMETRIA

### Az EDTA mérőoldat és standardizálása

Az EDTA mérőoldatot általában 0,02-0,05 M koncentrációban készítjük el, kiindulásul akár közvetlenül a savat, akár a dinátrium sót felhasználva. Ugyan az EDTA kielégíti az elsődleges standardokkal szemben támasztott követelményeket, azonban az oldat pontos koncentrációjának meghatározása mégis szükséges, a ligandum fémionokkal szembeni nagy affinitása miatt. Ugyanezen okból az EDTA mérőoldatot mindig **műanyag tárolóedényben tároljuk**, hogy az üvegfelületen előforduló fémion szennyezésektől megóvjuk. **A standardizálást legtöbbször valamilyen Zn(II)-só oldatával végezzük.**

## KOMPLEXOMETRIA

### Alkalmazások

A komplexometriás alkalmazások során mindig jól megválasztott pH-pufferrel beállított közegben végezzük (a gyenge savak és bázisok sokszor maguk is komplexképzők!).

#### **Fémionok közvetlen titrálása – pl. vízkeménység meghatározása**

A víz „keménységét” a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Mg}^{2+}$  ionok okozzák, amelyek EDTA-val közvetlenül titrálhatók. A titrálás pH= 10 mellett (ammónia puffer) optimális, amikor az eredmény a  $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$  koncentrációt adja. A  $\text{Ca}^{2+}$  ionok pH= 13 mellett (amikor a  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  leválik) önállóan is meghatározható. A vízkeménység komplexometriás meghatározásánál a minta előkészítése (pl. maszkírozás  $\text{CN}^-$  ionokkal) is szükséges, hogy a vízmintában jelenlevő nyomnyi egyéb fémion ne fogyasszon EDTA-t.

#### **Anionok indirekt visszatitrálása – pl. szulfátionok meghatározása**

A szulfátionok főleg  $\text{Ba}^{2+}$  reagenssel kvantitatíve lecsaphatók  $\text{BaSO}_4$  formájában. A csapadék mosás után elválasztható az oldattól, majd azt EDTA feleslegben ismert mennyiségű, feleslegben lévő EDTA oldattal főzve pH= 10 mellett minden  $\text{Ba}^{2+}$  oldatba megy  $\text{Ba}(\text{EDTA})^{2-}$  formájában. Az EDTA feleslege ezt követően visszatitrálható fémion oldattal (pl.  $\text{Zn}^{2+}$ )

# Gravimetria

## GRAVIMETRIA

### A koncepció

A gravimetriás (tömegmérésen alapuló) kvantitatív analitikai eljárások lényege, hogy a meghatározandó iont kis oldhatóságú vegyületté (*lecsapási forma*), amelyet az oldattól elválasztunk.

A csapadékot ezt követően tömegálló, sztöchiometrikus formára hozzuk, majd annak a tömegét lemérjük (*mérési forma*). A tömegből a csapadék összetétele ismeretében kiszámítható a meghatározandó ion mintabeli koncentrációja.



## GRAVIMETRIA

### *A feltételek*

A tömeg szerinti analízis alapjául csak olyan csapadékok szolgálhatnak, amelyek:

- elég kicsi az oldhatóságuk a kvantitatív lecsapás eléréséhez
- jól szűrhetők (szemcseméret ne legyen túl kicsi vagy túl nagy)
- jól moshatók (a lecsapószer és oldószer komponensei eltávolíthatók)
- szárítással vagy izzítással tömegállandóvá és sztöchiometrikussá tehetőek

A gravimetriás módszerek előnye, hogy pontosságuk általában nagyobb a volumetriás vagy műszeres módszerekénél (azonos koncentrációk esetén). Hátránya viszont, hogy (pl. a műszeres módszerekhez képest) csak nagyobb koncentrációk mérésére alkalmasak és idő- és munkaigényük is jelentős.

## GRAVIMETRIA

### *Alkalmazások*

Gravimetria céljára számos fémion illetve anion csapadékjai megfelelőek. Fémionok esetében gyakori a szulfát vagy foszfát formában való meghatározás, amelyek kellően hőstabil és nagy móltömegű vegyületek. Az anionok közül főként a szulfát és szilikát ionok meghatározására alkalmazzák a gravimetriát.

A gravimetria alkalmazása mára jelentősen háttérbe szorult, azonban pl. elterjedten alkalmazzák a kalibráló/hitelesítő oldatok pontos koncentrációjának a műszeres módszerektől való független meghatározására.