

Klasszikus analitikai módszerek

Dr. JUVANCZ ZOLTÁN
Óbudai Egyetem

Dr. FENYVESI ÉVA
CycloLab Kft

Klasszikus analitikai módszerek

Csapadékképzéses reakciók:

Gravimetria (SZOE, víztartalom), csapadékos titrálások (szulfát, klorid)

Sav-bázis reakciók (savasság, lúgosság, fenol)

Redox reakciók (KOI, S^{2-})

Komplekképzéses reakciók (Ca, keménység)

Gravimetria

Gravimetria tömeghatározási módszer, ahol a meghatározandó komponenshez fokozatosan reagenst adunk, és a levált csapadék tömegét mérjük.

$$K_{\text{old}} = [K^{z+}]^{v+} [A^{z-}]^{v-} / [K^{v+} A^{v-}]$$

K_{old} = oldhatósági egyensúly

K, A = kation, anion

v+, v- = kation és anion sztöchiometriai együtthatói

Z+, z- = kation és anion töltése

K_{old} értékek: BaSO_4 , $1,09 \times 10^{-10}$; AgCl , $1,78 \times 10^{-10}$

Gravimetria folyamata

- Lecsapás reagenssel
- Oldat és csapadék elválasztása
(szűrőpapír, üvegszűrő)
- Csapadék mosása
- Csapadék hőkezelése
(oldószer elpárologtatása)
(égetés, szárítás, izzítás)
- Csapadék mérlegelése
- Eredmény kiszámítása



Klorid leválasztása AgNO_3 oldattal, majd a csapadék tömörítése melegítéssel

Gravimetria jellemzői

- Makró mutatók (10^{-1} – 10^{-2} M/L)
- Főleg szervetlen ionok (hidroxidok, szulfátok, halogenidek, esetleg szerves komplexek)
- Gyenge szelektivitású, pontos (0,1%)
- Olcsó, lassú
- Alkalmazás: Összes oldott és oldhatatlan anyag, szárazanyag, bepárlási maradék, izzítási maradék, szulfát, SZOE (szolvens oldható extraktum), víztartalom

Csapadékos titrálások

A titráláskor a vizsgált anyag csapadékot ad a reagenssel, és a vizsgálandó anyag elfogyása után az indikátor lép reakcióba, vagy műszeres titrálási végpontjelzést alkalmazunk.

Halogenidek, főleg Cl^- meghatározására használják AgNO_3 reagens, K_2CrO_4 indikátor



Sav-bázis titrálások

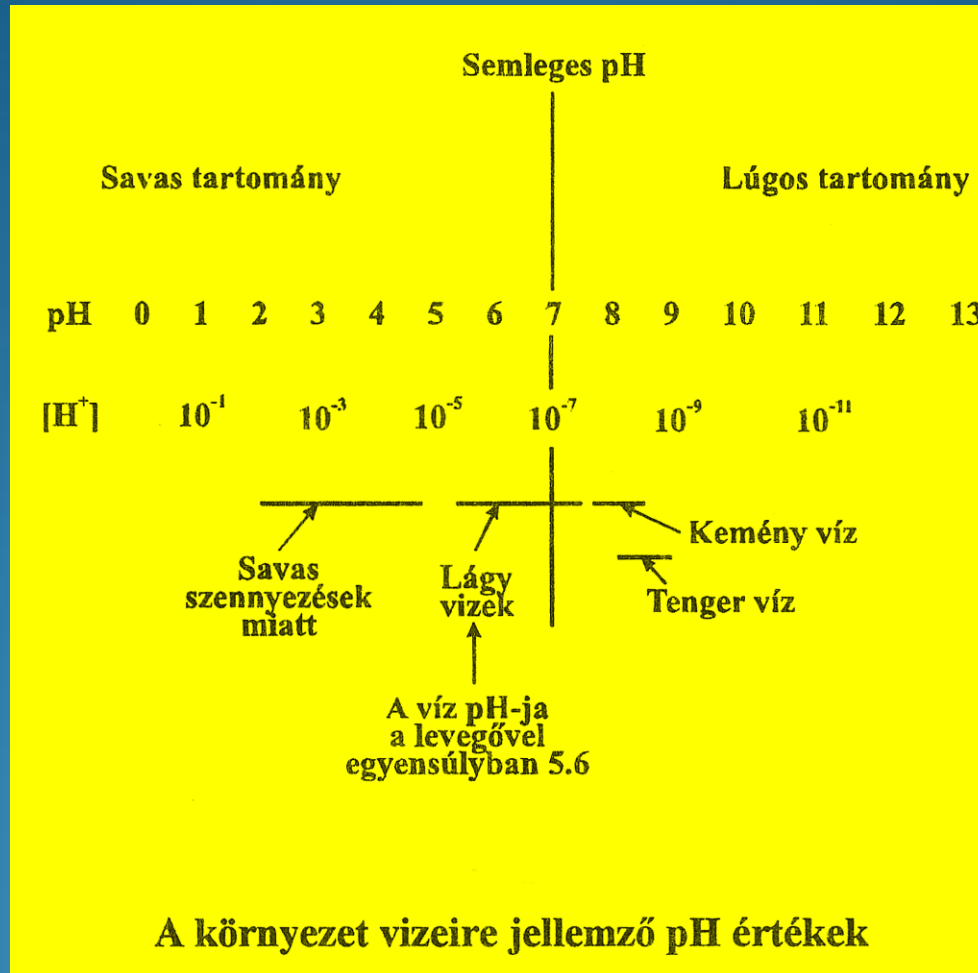
Titrálás alapja a hidrogénion koncentráció változása vizes oldatban, amit indikátorral, vagy a titrálási görbe mérésével észlelünk.



$$\text{Vízionszorzat: } K_v = [\text{H}^+] \times [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

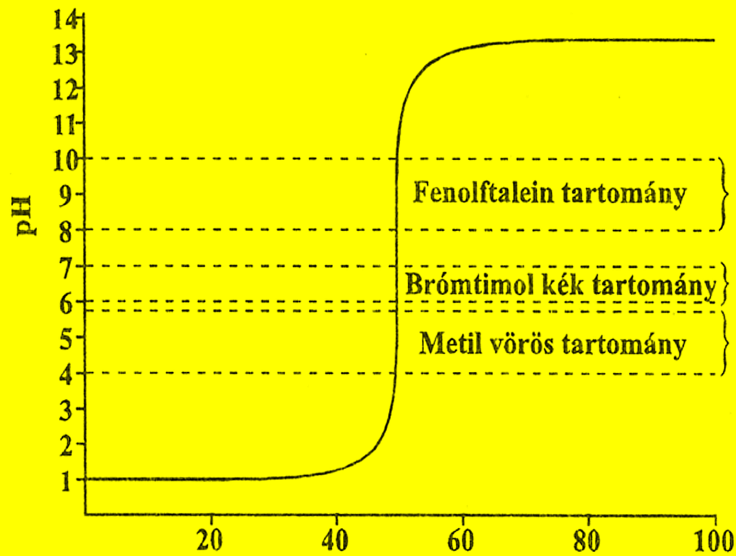
$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

Természetes vizek pH értékei

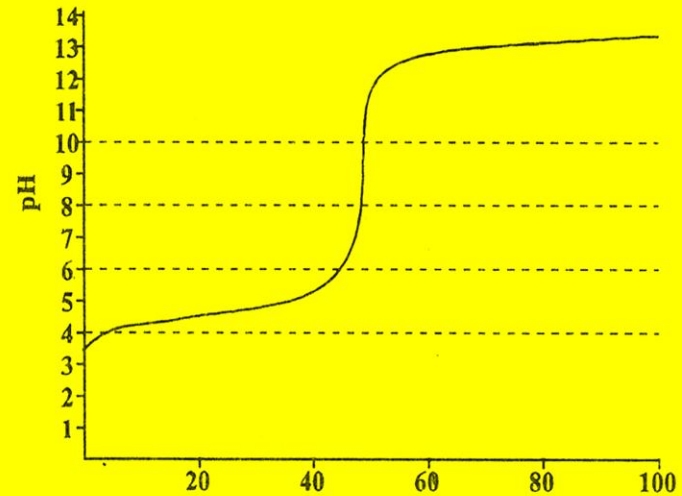


Befolyásoló tényezők: CO_2 , kőzet, biológia,
emberi tevékenység

Titrálási görbék



Erős sav erős bázissal történő titrálásánál kapott titrálási görbe

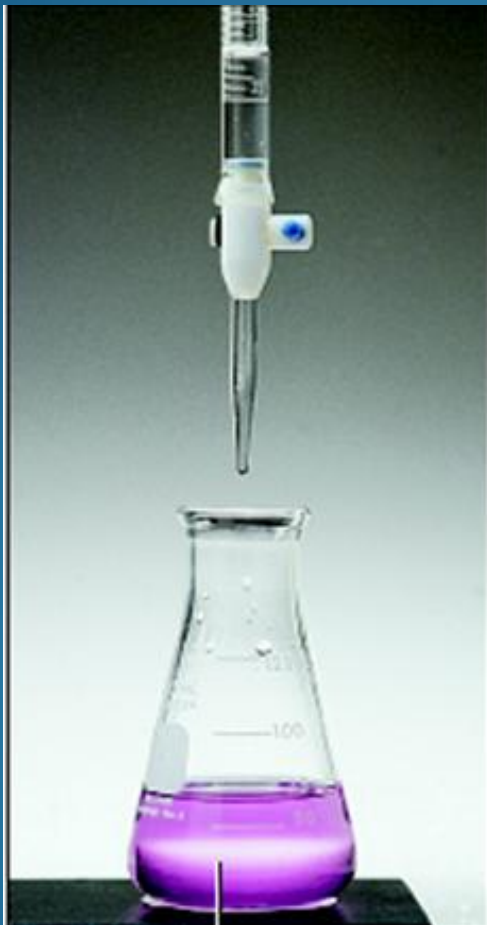


Gyenge sav erős bázissal történő titrálásánál kapott titrálási görbe

Átcsapás = pH 7,
meredek görbe

Átcsapás > pH 7,
lapos görbe, visszatitrálás

Indikátorok színátcsapása



pH Range	Color	Name
0.1-1.8		Crystal Violet
1.0-2.0		Cresol Red
1.2-2.8		Thymol Blue
2.7-4.0		2,4-Dinitrophenol
3.0-4.6		Bromophenol Blue
3.1-4.4		Methyl Orange
3.8-5.4		Bromocresol Green
4.2-6.3		Methyl Red
5.0-6.4		Eriochrome Black T
5.2-6.8		Bromocresol Purple
6.2-7.6		Bromothymol Blue
6.8-8.4		Phenol Red
6.8-8.6		m-Nitrophenol
8.3-10.0		Phenolphthalein
9.3-10.5		Thymolphthalein

Sav-bázis titrálások környezeti alkalmazása

pH mérés (helyszíni, műszeres)

Vizek összes savassága (p), titrálás erős lúggal (NaOH)

Szabad savasság (m) pH 4,5-ig, összes savasság pH 8,3-ig a lúgfogyás.

Normál pH > 4,5 (CO₂, huminsavak, helyszíni, műszeres)

Vizek lúgossága (p'), titrálás erős savval (H₂SO₄?)

Szabad lúgosság (m') pH 8,35-ig, összes lúgosság a pH 4,5-ig a sav fogyás. (hidrokarbonátok,)

Széndioxid meghatározás

Komplexometriás titrálások

Komplex stabilitási állandója: $K_{ST} = \frac{[MY]}{[M][Y]}$

Ahol: $[MY]$, komplex; $[M]$, szabad fémion; $[Y]$, ligandum

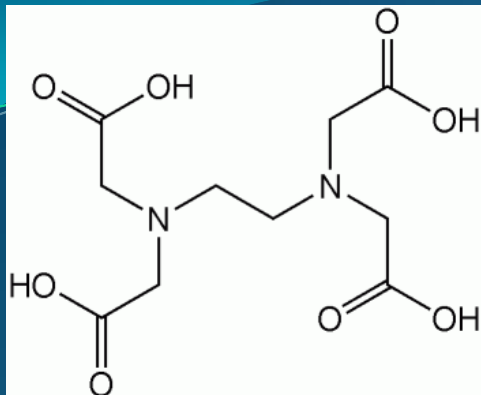
pH, indikátorok, komplexképzők (EDTA) szerepe

Alkalmazás főleg többértékű fémionokra

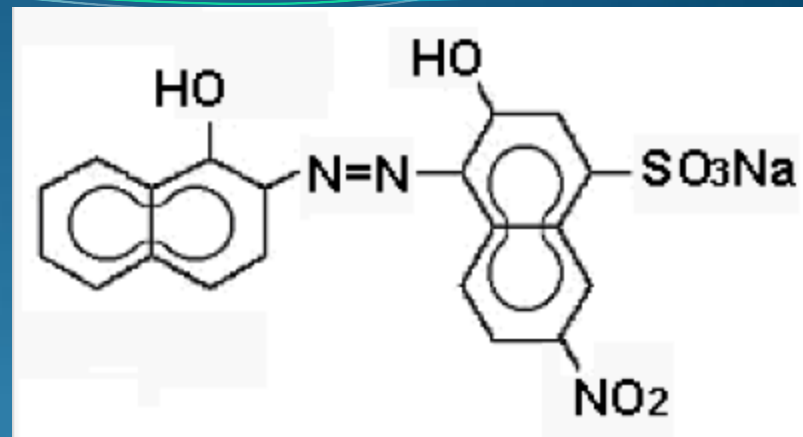
Vízkeménység

1 német keménységi fok = 0,18 mM alkáli földfém

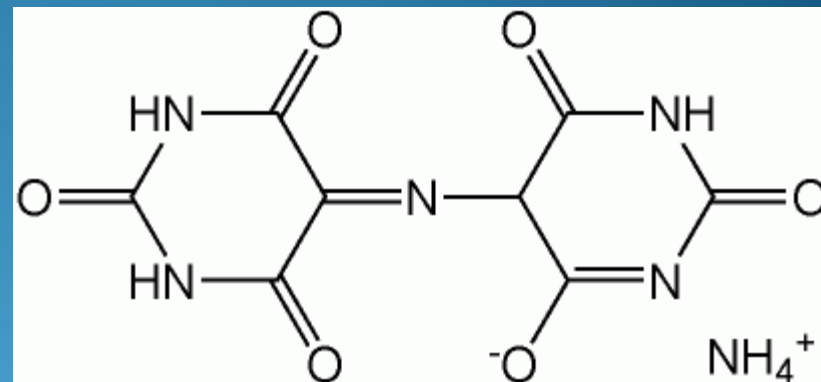
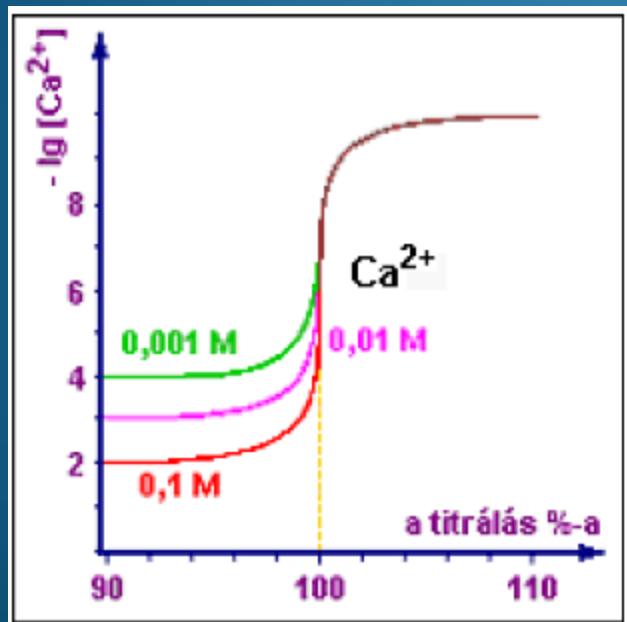
Fémindikátorok:



EDTA (etiléndiamintetraecetsav)



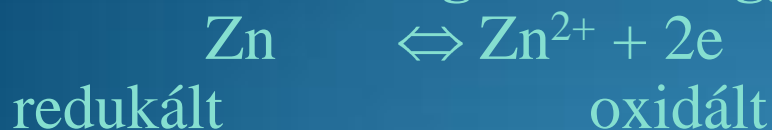
Eriokrómfekete T



murexid

Redox titrálások

Redoxi titrálásnál az aktuális redoxpotenciál értéket mérjük a mérőoldat térfogatának függvényében



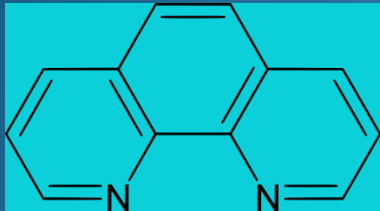
Nernst egyenlet

A magasabb standard redoxpotenciálú anyaggal mérjük a kisebb redoxpotenciálút

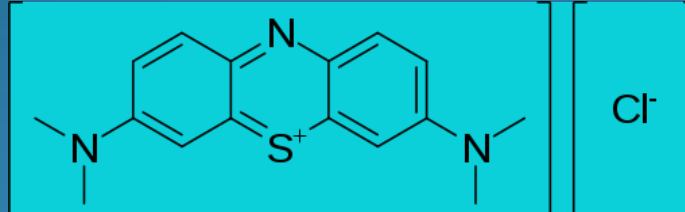
Végpontjelzés: Potenciométer vagy redoxindikátorok

Redox-indikátorok

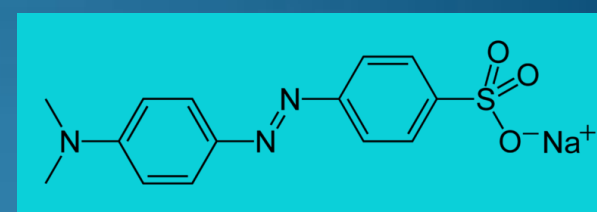
- Az oxidált és a redukált forma színe különböző



• Fenantrolin



Metilénkék



Metilnarancs

- Gyors tesztek: savasság, lúgosság, keménység, Fe, Mn, As, stb. meghatározására



Környezetvédelmi redox titrálások I.

Kémiai oxigénigény (KOI, COD)



Ismert mennyiségű KMnO_4 , forralás, visszamérés oxálsavval



Ismert mennyiségű $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, forralás, visszamérés vas(II)ammónium szulfáttal, Ag_2SO_4 katalizátor

Erősebb oxidálás mint KOI_{Mn}

Környezetvédelmi redox titrálások II.

- Oldott oxigéntartalom Winkler szerint jodometriával:



Végpontjelzés keményítő indikátorral

- Biológiai oxigénigény (BOI):

a vízminta telítése oxigénnel (kiindulási oldott oxigéntartalom), majd néhány nap inkubálás után a maradék oldott oxigén meghatározása