

3. Mennyiségi kémiai analízis

A klasszikus kvantitatív kémiai analízis módszerei közvetlenül, vagy közvetve, de mindig tömegmérésre vezethetők vissza. Tömegméréssel készülnek az analitikai minták, az összehasonlító- és a mérő-oldatok, tömegmérés szolgál ezek pontos koncentrációjának meghatározásához. A pontos térfogatmérésre az analitikai kémiában speciális eszközöket: mérőlombikot, pipettát, bürettát használunk.

A **gravimetria** körébe azok az eljárások tartoznak, amelyekkel a meghatározandó alkotórészt jól definiált összetételű, tömegmérésre alkalmas vegyületté alakítjuk, és ennek tömegéből következtetünk a meghatározandó alkotórész mennyiségére.

A **gazometria** tárgykörébe azon eljárásokat soroljuk, amelyekkel a gázokat, gázelegyek alkotórészeit, a szilárd- vagy folyadékfázisból szabaddá tehető gázokat, illetőleg azok térfogatát határozzuk meg.

A **titrimetriás analízis**ben a meghatározandó komponenst tartalmazó oldathoz olyan ismert koncentrációjú mérőoldatot adagolunk, amely azzal sztöchiometriásan egyértelmű, nagy reakciósebességű folyamatban reagál és a reakció végpontja jelezhető. A vizsgált alkotórész mennyiségét a reakcióban felhasznált mérőoldat térfogatának mérése útján számítjuk.

3.1. Térfogatos mennyiségi meghatározások

A térfogatos analízis feltételei:

- a meghatározandó alkotórész és a mérőoldat közötti folyamat egyszerű kémiai egyenlettel leírható legyen
- gyakorlatilag teljesen végbemenjen
- sztöchiometrikusan egyértelmű legyen

- kémiai reakció pillanatreakció legyen
- a reakció végpontját a bekövetkező fizikai-kémiai tulajdonságok ugrásszerű változása következtében egyértelműen lehessen jelezni

A titrimetriás analízis alapját képező reakciók típusai:

1. Sav-bázis reakciók
2. Csapadékképződéssel
3. Komplexképződéssel járó reakciók
4. Redoxi folyamatok

A térfogatos analízis mérőoldatai

A térfogatos analízis mérőoldatai olyan reagens oldatok, amelyek koncentrációját pontosan ismerjük. Az első titrimetriás analitikai eljárásoknál úgynevezett empirikus koncentrációjú oldatokat használtak. Ezeknél a mérőoldat koncentrációját úgy méretezték, hogy a mérőoldat fogyás cm^3 -einek száma közvetlenül %-ban adta meg a hatóanyag-tartalmat. Ennek hátránya, hogy ekkor minden meghatározandó anyagnál más, eltérő koncentrációjú mérőoldatot kell használni. Ennek kiküszöbölésére vezették be a móltömegnyi anyagmennyiséget, illetve ennek megfelelő törtrészét 1 dm^3 oldatban tartalmazó mólos (M, illetve 0,1 M, 0,01 M stb.) mérőoldatok használatát. A mérőoldat készítésénél a gondosan előkészített hatóanyag analitikai pontossággal lemért, számított mennyiségét oldjuk fel és ismert térfogatra egészítjük ki. Az oldást ismert térfogatú mérőlombikban $20 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékletű vízben végezzük. Az olyan mérőoldatoknál, amelyek hatóanyaga nem tökéletesen sztöchiometrikus összetételű, vagy állás közben bomlik, közelítő pontosságú mérőoldatot készítünk. A mérőoldatnak pontos koncentrációját utólag határozzuk meg. Ellenőrzésére úgynevezett faktoralapanyagokat használunk, amelyekkel szemben az alábbi általános követelményeket támasztjuk:

- a. sztöchiometrikus legyen az összetételük,
- b. könnyen tisztíthatók és
- c. jól tárolhatók legyenek (ne legyenek érzékenyek a levegő nedvességtartalmára, oxigénre, széndioxidra, stb.),
- d. elég nagy legyen a móltömegük ahhoz, hogy a koncentráció meghatározáshoz szükséges mennyiséget közönséges analitikai mérlegen megfelelő pontossággal lehessen lemérni.

A térfogatós analízis végpontjelzési módszerei

A titrálások során a titrált oldat összetétele folyamatosan változik. A meghatározandó (mérendő) komponens koncentrációja fokozatosan, majd a végpontban ugrásszerűen csökken. A mérőoldat hatóanyagának koncentrációja az ekvivalenciapontban ugrásszerűen megnő, tovább folytatva a titrálást, fokozatosan növekszik. Az ekvivalenciapont észlelése, azaz a titrálás végpontjának jelzése többféle vizuális és műszeres módszerrel történhet:

1. A titrálendő vegyület, vagy a titráló reagens koncentráció-változásának a követése útján. Erre szolgálnak az úgynevezett specifikus indikátorok, amelyek egy adott ion vagy molekula koncentráció-változásának jelzésére alkalmasak. Ilyen pl. a jód kimutatására szolgáló jódkeményítő reakció, amely a jodometria általános indikátora; a komplexometria fém-indikátorai; tágabb értelemben a neutralizációs analízis pH-érzékeny sav-bázis indikátorai. A koncentráció-változást egyes komponensekre szelektív műszeres módszerekkel is követhetjük. Pl. az ezüst-ion titrálása követhető ezüstelektróddal, vagy a hidrogén-ioné üvegelektróddal stb.
2. A titrálás során az oldat koncentráció-változásának hatására a rendszer különböző fizikai-kémiai tulajdonságai is megváltozhatnak. Ekkor a reakció lefolyását e fizikai-kémiai változások alapján követhetjük. Az ionok egyesülésén alapuló módszereknél a rendszer vezetőképesség-változásának mérésével; a redoxi-titrálásoknál az oldat redoxpotenciál-

változásának jelzésére szolgáló indikátorral vagy elektróddal; színes anyagok mérésénél vagy színes mérőoldat alkalmazásánál a rendszer színváltozásának a követésével stb. Mindkét csoportba tartozó végpontjelzés megoldható vizuálisan vagy műszeres módszerrel.

3.1.1. A titrálási eredmények kiszámítása

A titrálást, attól függően, hogy milyen anyagmennyiség áll rendelkezésre és milyen koncentrációviszonyok között megy a reakció kvantitatíven végbe 0,001 - 0,1 M mérőoldattal végezzük. Az analizálandó anyagból annyit mérünk le, hogy félmikro-büretta (10 cm³-es) alkalmazása esetén kb. 7-8 cm³, mikrobüretta (2-3 cm³-es) használatánál kb. 1,5-2,5 cm³ mérőoldat fogyjon. Túlságosan kis mérőoldat-fogyásnál a titrálás hibája (a büretta leolvasásának hibája és a csepphiba) viszonylag nagy lesz. Ha a titrálás befejezéséhez többször is fel kell töltenünk a bürettát, akkor a meniszkuszbeállítás többször jelentkező hibája összeadódik. A titrálást - néhány speciális esettől eltekintve - 25-30 cm³ oldattérfogatban végezzük. Megbízható eredmény eléréséhez minimálisan három párhuzamos mérést kell elvégeznünk. Az első titrálás rendszerint csak tájékoztatásul szolgál. Megállapítjuk kb. 0,5-1,0 cm³ pontossággal az ekvivalenciapont helyét. A következő titrálásnál kb. 1-2 cm³-rel a várt végpont előttig viszonylag gyorsan adagolhatjuk a mérőoldatot. Onnan kezdve óvatosan, cseppenként titrálunk tovább, az oldatot közben a lombik mozgatásával kevergetve. A titrálás vége felé a büretta csapjának hegyét a lombik falához érintve, tört cseppeket is adagolhatunk a mérőoldatból. Az így meghatározott végpont helyességét legalább még egy titrálással ellenőrizzük. A titrálási eredmények kiszámításához ismernünk kell a mérendő anyag és a mérőoldat közötti reakcióegyenlet sztöchiometriai paramétereit, a mérőoldat pontos koncentrációját, a minta bemért mennyiségét és a mérőoldat fogyását. A reakció-

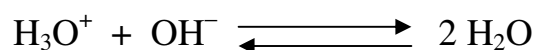
egyenletből meghatározható, hogy $1,00 \text{ cm}^3$ mérőoldat-fogyás a mérendő anyag milyen anyagmennyiségének felel meg, illetve az milyen tömeget képvisel és az a mintában milyen %-os tartalmat jelent. A számításokat olyan pontosságig végezzük el, és az eredményt úgy adjuk meg, hogy az utolsó előtti számjegy értéke még pontos adat legyen. Ha pl. mérésünk pontossága 0,1%, és a talált hatóanyag-tartalom 10,1%, az analízis eredményét 10,10%-nak adjuk meg. Több tizedesjegy megadása éppúgy hibás, mint kevesebbé.

3.1.2. Sav-bázis (acidi-alkalimetriás) meghatározáson alapuló titrálási módszerek

Ismeretlen koncentrációjú savnak ismert koncentrációjú lúggal történő térfogatos meghatározását acidimetriának (savmérésnek) nevezzük. Ehhez hasonlóan ismeretlen koncentrációjú lúg ismert koncentrációjú savval történő térfogatos meghatározását alkalimetriásnak (lúgmérésnek) nevezzük. Mindkét eljárás alapja a savak és bázisok egymásra hatásakor lejátszódó közömbösítés, vízképződés. Az acidi-alkalimetriás titrálásokat az ekvivalenciapont eléréséig végezzük, azaz addig, míg a savból és bázisból egyenértékű (ekvivalens) mennyiségek nem találkoznak.

3.1.2.1. A pH fogalma

A sav hidrogénionjai és a bázis hidroxidionjai igen kismértékben disszociáló vízzé egyesülnek.



A semlegesítés nagy reakciósebességű, exoterm (hőfejlődéssel járó) folyamat. A tömeghatás törvényét alkalmazva (az egyszerűbb forma kedvéért H_3O^+ helyett H^+)

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

K_d a víz disszociációs állandója. A szögletes zárójelben pedig az egyensúlyi koncentrációk szerepelnek ($\text{mól/dm}^3 = \text{M}$). Vezetőképességi mérésekből ismert ($\chi = 3,84 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), hogy tiszta vízben az ionok koncentrációja rendkívül kicsi ($\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$). Nem követünk el nagy hibát, ha a számításunkban elhanyagoljuk az egyensúlyban létező vízkoncentráció és az eredeti, nem disszociált vízmennyiség koncentrációja (55,56 M) közötti különbséget, mely állandó hőmérsékleten állandó értékű. Egy állandóba foglalva felírhatjuk a víz ionszorzatát:

$$K_v = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

Számításainkban gyakran a K_v logaritmusának -1 -szeresét használjuk $\text{p}K_v = -1 \lg K_v$. K_v -t a víz ionszorzatának nevezzük. A disszociáció mértéke hőmérséklettől függő, ezért a K_d , illetve a K_v értéke is változik a hőmérséklettel.

5. táblázat

A víz ionszorzatának változása a hőmérséklettel

t [°C]	$K_v \cdot 10^{-14}$	$\text{p}K_v$
0	0,11	14,96
18	0,61	14,21
25	1,00	14,00
50	6,00	13,22
100	59,00	12,23

25 °C-on a tiszta víz ionszorzata $10^{-14} (\text{mol/dm}^3)^2$

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

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

Ha a $[H^+] > 10^{-7}$, akkor savasnak, ha $[H^+] < 10^{-7}$ akkor lúgosnak nevezzük a vizes közeget. A $[H^+] = 10^{-7}$ érték jelenti a „semlegességi pontot”. Sørensen ajánlatára célszerűbben fejezhetjük ki a gyakran nagyon kicsi hidrogénion-koncentrációt a pH-val, vagy más néven hidrogénkitevővel:

$$\text{pH} = -1 \lg [H^+]$$

Hasonlóan:

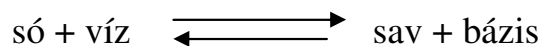
$$\text{pOH} = -1 \lg [OH^-] \text{ és így}$$

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

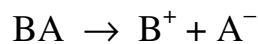
A sav-bázis titrálás végpontjának pH-ja nagyon kevés esetben esik a $\text{pH} = 7$ értékre, illetve annak közelébe, hanem a reakcióban keletkezett só hidrolízisétől függően a savas, vagy lúgos tartományba tolódhat..

3.1.2.2. A hidrolízis

A vizes sóoldat pH-ja savas, semleges és lúgos értéket egyaránt felvehet a só alkotó sav- illetve a báziskomponensek minőségétől függően, a hidrolízis következtében. A hidrolízis a semlegesítéssel ellentétes folyamat:



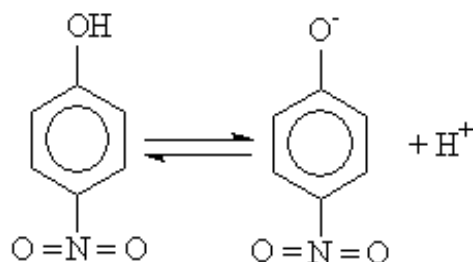
Egy egyértékű sav és egy egyértékű bázis sójával bemutatva. Legyen BA valamely só általános képlete, amely vizes oldatban teljes mértékben disszociál:



A sóoldat pH-ját az összetevők disszociációállandói, illetve a K_s / K_b arány határozza meg.

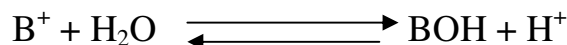
Négy eset lehetséges:

1. Erős bázisnak erős savval alkotott sói esetén a hidrolízis elhanyagolható, mert a reakciótermékek vizes oldatban gyakorlatilag teljesen disszociálnak és ezért az oldataik semlegesek (pH 7).



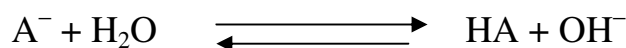
2. Ha a sav is és a bázis is gyenge ($pK_s = pK_b$) az oldat semleges, illetve közel semleges lesz a sav és bázis relatív erősségétől függően.

3. Ha a bázis gyenge, (a K_b kicsi érték) a sav pedig erős, akkor a



egyenlet alapján a só vizes oldata savanyú lesz (a BOH kismértékben disszociáló vegyület, ezért nem írjuk fel ionok alakjában).

4. Ha a sav gyenge, a bázis erős, akkor



és a só vizes oldata lúgos lesz.

A hidrolízis következtében a különböző titrálások ekvivalenciapontjának jelzésére más-más pH tartományban jelző, tehát más-más átcsapási tartománnyal, átcsapási ponttal rendelkező indikátorokat kell kiválasztanunk.

3.1.2.3. A sav-bázis indikátorok működése

Wilhelm Ostwald elmélete szerint a sav-bázis indikátorok gyenge savak vagy gyenge bázisok, melyeknek a disszociációjával keletkező úgynevezett festékanionok, illetve festékkationok más színűek, mint a disszociálatlan festékmolekulák. Az Ostwald-féle elmélet szerint tehát a színváltozási jelenség oka a disszociáció. A sav-bázis indikátorok működése az elektrolitos disszociáció elméletével könnyen magyarázható. Savas kémhatású oldatban a gyenge indikátorsavak disszociációja visszaszorul, ezért a nem disszociált alak színét mutatja. Lúgos oldatban a gyakorlatilag teljesen disszociáló só keletkezése folytán az indikátorok a festékaniontól származó színt mutatják pl. a p-nitro-fenol esetében:

savas közegben színtelen indikátorsav \rightleftharpoons lúgos közegben sárga indikátoranion
Az Ostwald-féle elmélet alkalmazásával a következő levezetéseket tehetjük. Jelöljük az indikátorsavat HInd-del:



Disszociáció állandója:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}$$

Az átmeneti szín 50 %-os disszociáció esetén jelentkezik (Amikor is a színhordozó komponensek fele-fele arányban lesznek jelen). Ekkor teljesül:

$$[\text{Ind}^-] = [\text{HInd}], \text{ ezért}$$

$$K_{\text{HInd}} = [\text{H}^+]$$

Tehát:

$$\text{pH} = -1 \lg K_{\text{HInd}} = \text{pInd}$$

A pInd-ot indikátorexponensnek, indikátorkitevőnek nevezzük. Azt a pH értéket, melyen az indikátormolekuláknak a fele van disszociált állapotban, az adott indikátor átcsapási pontjának nevezzük.

A színváltozást (szemünk teljesítményétől függően) akkor tudjuk nagy biztonsággal észlelni, ha valamely színhordozó komponens legalább tízszeres mennyiségben jelenik meg a másikhoz képest. Ebből következik, hogy egy indikátornak a közegtől függő színváltozását nem egy éles pH értéken, hanem egy pH tartományban, az indikátor átcsapási tartományában tudjuk észlelni. Milyen széles ez a tartomány? A két színhordozó koncentrációjának -a színpárok milyenségétől függően- egymáshoz viszonyítva legfeljebb tízszeresnek kell lenni:

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = \frac{1}{10}$$

Így a korábban felírt egyenlet módosul:

$$K_{\text{HInd}} = \frac{1}{10} [\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+] = 10 K_{\text{HInd}}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} - 1$$

vagy, ha

$$\frac{[\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]} = 10$$

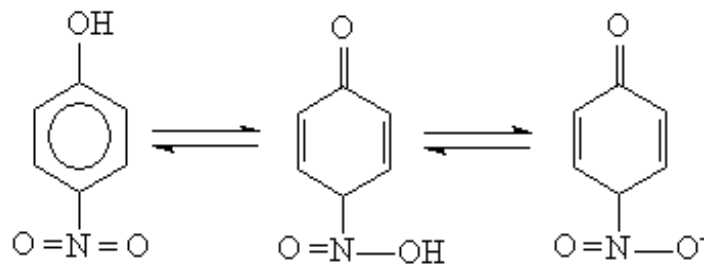
$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} + 1$$

Az indikátor átcsapási intervallumban legfeljebb $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HInd}} \pm 1$ azaz 2 pH egység. Élesebb színváltásnál ennél kisebb is lehet az a pH tartomány, amelyen belül észlelni tudjuk a színváltozást.

Az Ostwald-féle disszociációs elmélettel kapcsolatban néhány kétely is felmerült a későbbi kutatások során. Az egyik ellentmondást az okozza, hogy a disszociáció ionreakció és ebből következően pillanatszerűen kellene végbemennie. Egyes indikátorok azonban lassan változtatják a színüket. A másik ellentmondást az okozza, hogy a legtöbb szervetlen és szerves sav, bázis és só ugyanolyan színű disszociált és disszociálatlan állapotban. E két tapasztalatot nem lehet kizárólag az Ostwald-féle disszociációs elmélettel magyarázni. Schäfer és Hantzsch ezért feltételezték, hogy a szerves indikátormolekuláknál a színváltozás molekulán belüli atomátrendeződés következménye, mely párhuzamosan halad a disszociációval.

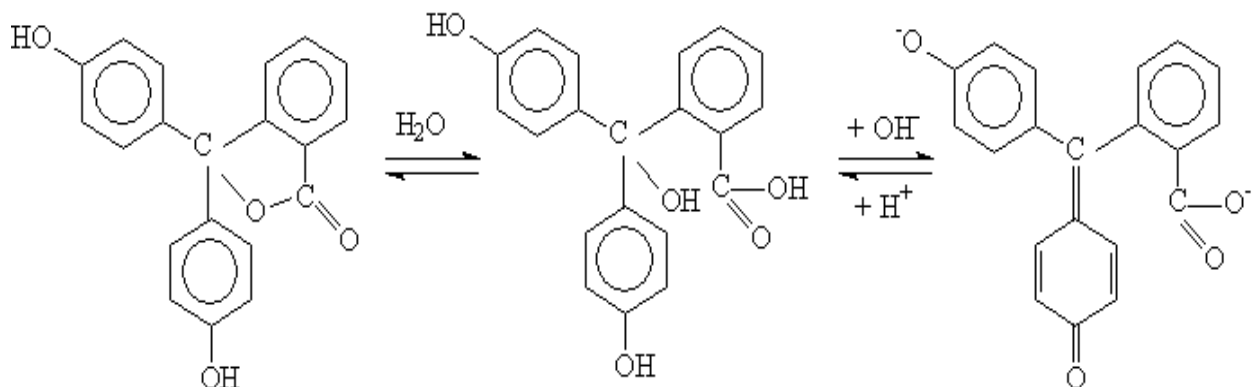
A már előzőekben említett példa a p-nitro-fenollal Hantzsch szerint a következőképpen írható le:

színtelen indikátorsav \rightleftharpoons az indikátorsav kinoidális szerkezete \rightleftharpoons sárga színű indikátoranion



A fenolftalein esetében:

színtelen festéksav \rightleftharpoons színtelen átmeneti forma \rightleftharpoons piros színű indikátorsó



3.1.2.4. Sav-bázis titrálások titrálási görbéje

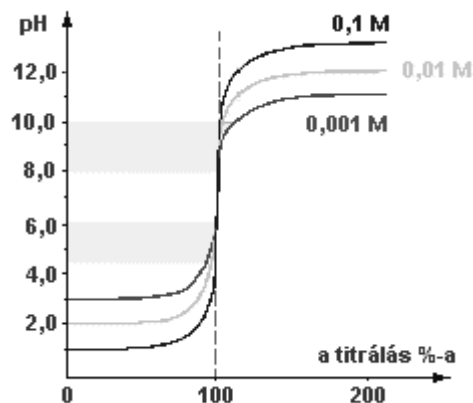
A sav-bázis titrálások folyamán az oldat pH-ja állandóan változik. Ha a pH-t a mérőoldat fogyás (vagy a titrálás százalékanak) függvényében ábrázoljuk, az úgynevezett titrálási görbét kapjuk.

A titrálási görbék a sav-bázis reakciók lefutását ábrázolják, és megadják a titrálás egyenértékpontját. Az egyenértékpont pH-jának ismeretében pedig kiválaszthatjuk a titráláshoz leginkább alkalmas indikátort.

Erős savnak erős bázissal történő titrálásakor az egyenértékpontig az oldat pH-ját az el nem reagált savmennyiség határozza meg. Az egyenértékpontban az oldat pH-ja 7 lesz. Ezt követően a lúgfelesleg lesz a pH-meghatározó.

Amennyiben erős bázist erős savval titrálunk az egyenértékpontig az oldat pH-ját az el nem reagált lúgmennyiség határozza meg. Az egyenértékpontban az oldat pH-ja 7 lesz. Ezt követően a savfelesleg lesz a pH-meghatározó.

Az egyenértékpontban a pH változás annál nagyobb, minél töményebb oldatban végezzük a titrálást.

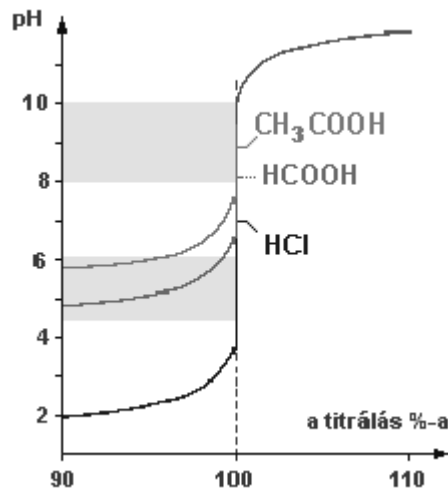


2. ábra

Különböző koncentrációjú sósavoldatok titrálási görbéi - a metilvörös és a fenolftalein átcsapási pH-tartományainak jelölésével

Ha gyenge savat titrálunk erős bázissal az oldat pH-ját a következők határozzák meg:

- a gyenge sav oldatában nem disszociál teljes mértékben, ezért a kiindulási oldat pH-ját a savi disszociációállandó határozza meg.
- a titrálás folyamán az egyenértékpontig gyenge sav és sójának puffere van jelen.
- az ekvivalenciapontban a hidrolizáló só szabja meg az oldat pH-ját.
- az egyenértékpont után a feleslegbe kerülő erős bázis koncentrációja határozza meg az oldat pH-ját.



3. ábra

Különböző disszociációállandójú gyenge savak titrálási görbéi a sósav görbéje mellett - a metilvörös és a fenolftalein átcsapási tartományának jelölésével

3.1.2.5. Az indikátorok kiválasztása

A sav-bázis titrálások végpontjelzése

A sav-bázis titrálásoknál a titrálás egyenértékpontját megfelelő sav-bázis indikátorral és műszeres analitikai módszerekkel (pl. potenciometria, vezetőképesség) is jelezhetjük.

Az indikátorok kiválasztásánál fontos tudni a mérés ekvivalencia pontjának pH-ját. Ezt a titrálási görbéből határozhatjuk meg. A végpont pH-jának ismeretében választjuk ki a megfelelő átcsapási tartományú indikátort (ld. 2. táblázat és 1. ábra).

Az indikátorok színátcsapását az indikátor disszociációs állandóján kívül az alábbi tényezők is befolyásolják:

Indikátorkoncentráció

- Kétszínű indikátorok (pl. metilvörös) esetében - az igen kicsi indikátorkoncentráció következtében - az átcsapási tartomány független az indikátorkoncentrációjától. A színváltás azonban annál jobban érzékelhető, minél kevesebb indikátort használunk, mert így a két szín egymástól jobban elkülönül (abszorpciós görbéje kevésbé fedi át egymást).
- Egyszínű indikátorok (pl. fenolftalein) esetében az indikátor színátcsapása nagymértékben koncentrációfüggő. Ennek következtében az előzőeknél nagyobb és lehetőleg állandó indikátorkoncentrációt kell alkalmazni.

Hőmérséklet

Az indikátorok átcsapási intervallumát a hőmérséklet is befolyásolja. A hőmérséklet az ún. "bázisos" indikátoroknál a legnagyobb. Pl. a metilnarancsnak 18 °C-on pH = 3,1-től pH = 4,4-ig terjed az átcsapási köze, 100 °C-on pedig pH = 2,5-től pH = 3,7-ig.

Sóhatás

Tömény sóoldatokban az indikátor átcsapási pH-ja kisebb lesz, mint a pK_{HInd} , ezért ha kolorimetriás pH-meghatározást végzünk figyelembe kell venni a sóhibát.

Proteinhiba

Biológiai folyadékokban megváltozik az indikátorok átcsapási köze, mivel a fehérjék és a kolloid rendszerek felületükön adszorbeálják az indikátort, illetve a fehérjék savas vagy bázisos oldalláncukkal reagálnak az indikátorokkal.

A keverékindikátorokkal az indikátorok színátcsapási tartományát csökkenthetjük és ezáltal az indikálást érzékenyebbé tehetjük. Komplementer savas és bázikus színek esetén az átcsapási tartományban szürke szín jelenik meg, ami az érzékelést megkönnyíti. Ezt két közeli színátcsapási tartománnyal rendelkező indikátor keverékével érhetjük el, vagy olyan - nem indikátor tulajdonságú - festék hozzákeverésével, amelynek színe az átcsapási tartományban az indikátor színéhez hozzáadódik.

A gyakorlatban jól használható keverékindikátorok:

- timolkék és krezolvörös 3:1 arányú keveréke, mely pH = 8,3 értéken sárgából ibolyába csap át.
- metilvörös és brómkrezolzöld 1:3 arányú keveréke, mely pH = 5,1 értéken vörösből zöldbe vált, az átcsapási tartományban szürke szín észlelhető.
- metilvörös és metilénkék keverékindikátor savanyú közegben ibolyaszínű, lúgos közegben zöld színű. Az átcsapás 0,2 pH-egység pontossággal észlelhető. A színváltás helyét (pH = 5,4) a metilvörös disszociációs állandója határozza meg.