

Titrimetria

Gravimetria

**- Csapadékos - Komplexometriás - Redox -
- Gravimetria -**

Csapadékos titrálás



Csapadékos titrálás

- Elve

A meghatározandó komponenshez olyan ismert koncentrációjú mérőoldatot adunk, amely a komponenst csapadék formájában leválasztja.

- Jellemzői:

- Alkalmazhatóságának feltétele, hogy a csapadék
 - gyors reakció terméke legyen és
 - rosszul oldódjon.
- Az egyenértékpontot a csapadék oldhatósági szorzata (L) szabja meg.



Csapadékos kémiai egyensúlyok

▶ Heterogén egyensúlyi reakció



$$L = \frac{[K^+]^m \cdot [A^-]^n}{\underline{[K_m A_n]}} \quad K_s = \frac{1}{L}$$

$$L \cdot \underline{[K_m A_n]} = [K^+]^m \cdot [A^-]^n \Rightarrow L = [K^+]^m \cdot [A^-]^n$$

K_s : csapadékképződési állandó; L : oldhatósági szorzat; $[\]$: híg oldatokban egyensúlyi koncentráció; c_n , egyébként $()$: aktivitás



Titrálások végpontjának jelzése

- ▶ **Indikátor nélkül**
Szemmel láthatóan több csapadék nem válik le.
- ▶ **Csapadékképző indikátorral**
Sötét színű, nehezen oldható csapadék képződése.
pl.: Kloridion koncentrációjának meghatározása
- ▶ **Titrálás színes, oldható vegyületet képző indikátorral**
Könnyen észrevehető, könnyen oldódó élénk színű csapadék képződése.
pl.: Volhard-féle ezüstion meghatározás
- ▶ **Adszorpciós indikátorral**
Az indikátor a csapadék felületén színváltozás közben megkötődik.



Argentometria

Olyan csapadékos titrálások, amelyekben a mérőoldat AgNO_3 oldat.

mérőoldat	Ezüst-nitrát	AgNO_3
segédmérőoldat	Ammónium-rodanid Kálium-rodanid Kálium-klorid Nátrium-klorid	NH_4SCN KSCN KCl NaCl
analát	Kloridion Bromidion Jodidion Rodanid ion (tiocianát ion) Cianid ion	Cl^- Br^- I^- SCN^- CN^-

Titrálás alapegyenlete: $\text{X}^- + \text{Ag}^+ \rightleftharpoons \underline{\text{AgX}}$



- ▶ Halogenidek meghatározása külön-külön
- ▶ Két halogenid meghatározása egymás mellett (pl. bromid és jodid)
 - ▶ Oldhatósági szorzat!
 - ▶ Első lépésben az oldhatatlanabb csapadékot képző iont (pl. a jodidot) titráljuk, a második lépésben pedig a kevésbé oldhatatlan csapadékot képző iont. (pl. a bromidot).
 - ▶ Az AgBr lecsapódásának kezdetéig csak AgI csapadék van, alultitráltságnál figyeljük a végpontot, amely nem azonos az egyenértékponttal.
 - ▶ Akkor határozható meg a jodid a bromid mellett, ha az ezüst-bromid csapadék megjelenésekor a jodid már a klasszikus analitikában elfogadott hibahatáron belül kivált.



Argentometriás titrálások végpontjának jelzése

- ▶ Indikátor nélkül (Gay-Lussac módszer)
 - Az eép-ban a csapadék kolloid részecskéi összeállnak, a koagulált csapadék felett az oldat kitisztul. Szemmel láthatóan több csapadék nem válik le.
- ▶ Csapadékképző indikátorral (Mohr-módszer szerint, semleges vagy gyengén lúgos közegben)
 - Sötét színű, nehezen oldható csapadék képződése
(mérőoldat feleslege + analát)
 - Mérhető: kloridion, bromidion
 - Indikátor: CrO_4^{2-} (kromátion)
 - Az eép. közelében Ag_2CrO_4 csapadék válik le.
 - Semleges közeg fontos, mert
 - savas közegben: az ezüst-kromát oldódik, dikromát képződése közben
 - erősebben lúgos közegben : ezüst-oxid-hidrát képződik.



Argentometriás titrálások végpontjának jelzése

- ▶ Titrálás színes, oldható vegyületet képző indikátorral Volhard-módszer szerint (savas közegben, visszatitrálás)

A segédmérőoldat feleslege az indikátorral élénk színű komplexet képez.

- Mérhető: bromidion, jodidion, cianid ion, rodanid ion
- Segédmérőoldat: NH_4SCN (ammónium-rodanid)
- Indikátor: Fe^{3+} komplexképző
- Mérendő oldathoz ezüst-nitrát mérőoldatot adunk; a felesleges mérőoldatot visszatitráljuk a segédmérőoldattal; a jelzést a vas-rodanid oldható komplex sötétvörös színe adja.
- Magas vas(III)ion koncentráció szükséges, mert
 - a nagy koncentráció eltolja az egyensúlyt a komplexképződés felé
 - ha kicsi, akkor disszociál, tehát csak nagy rodanidion felesleg esetén jelenik meg a komplex színe, ez jelentős mérőoldat túlfogyást eredményezhet.
- Savas közeg szükséges
 - mert ez akadályozza a vas(III)ion hidrolízisét.



Argentometriás titrálások végpontjának jelzése

▶ Adszorpciós indikátorokkal (Fajans-módszer)

Halogenid ionok titrálása ezüst-nitráttal, fluoreszcein és eozin indikátor mellett; az egyenértékpont előtti vagy utáni állapottól függően az indikátor anionos formában, illetve ezüstionnal együtt adszorbeálódik a csapadék kristályainak felületén; a két forma színe eltér.

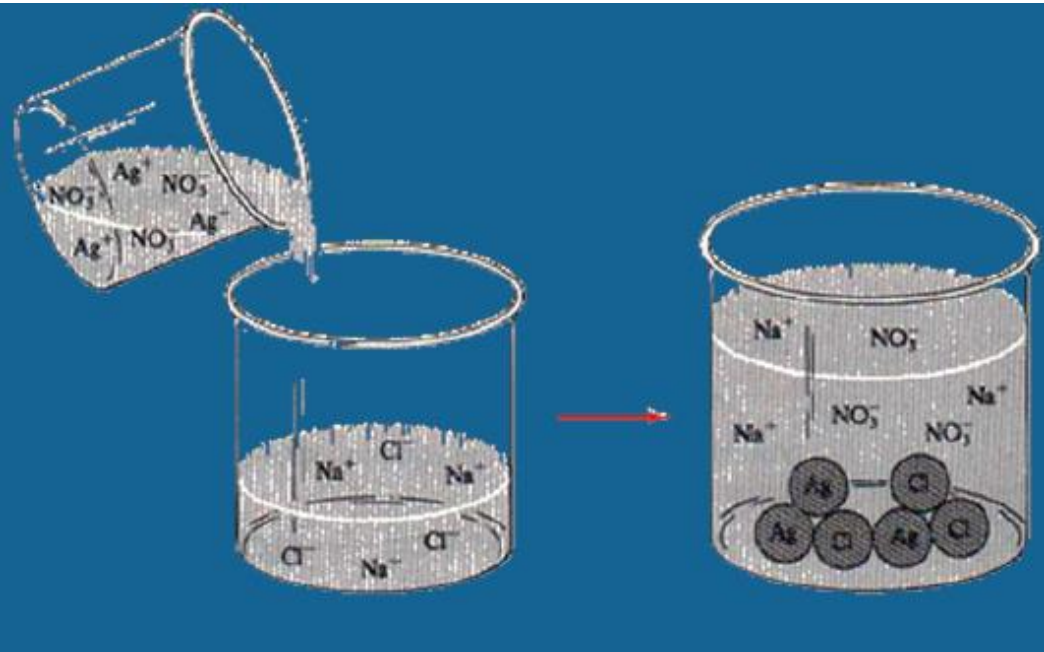
▪ Mérhető

- kloridion, bromidion, jodidion, rodanid ion semleges közegben, fluoreszcein indikátor mellett
- bromidion, jodidion, rodanid ion savanyú közegben, eozin indikátor mellett



Környezeti analitikai alkalmazások

- ▶ Víz minta kloridion koncentrációjának meghatározása
 - ▶ Mérőoldat : AgNO_3 (ezüst-nitrát)
 - ▶ Törzsoldat: Ivóvíz
 - ▶ Indikátor: K_2CrO_4 (kálium-kromát)



Környezeti analitikai alkalmazások

- ▶ Víz minta szulfátion koncentrációjának meghatározása
 - ▶ Mérőoldat: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (ólom-nitrát)
 - ▶ Törzsoldat: Ivóvíz
 - ▶ Indikátor: ditizon



Komplexometriás titrálás

- kelatometria -



Komplexometriás titrálás

▪ Elve

- A meghatározandó komponenshez olyan ismert koncentrációjú mérőoldatot adunk, amelynek hatására komplexképződési reakció játszódik le.

▪ Kelatometria

- EDTA /etilén diamin tetraecetsav/ mérőoldattal végzett térfogatos analitikai eljárás.

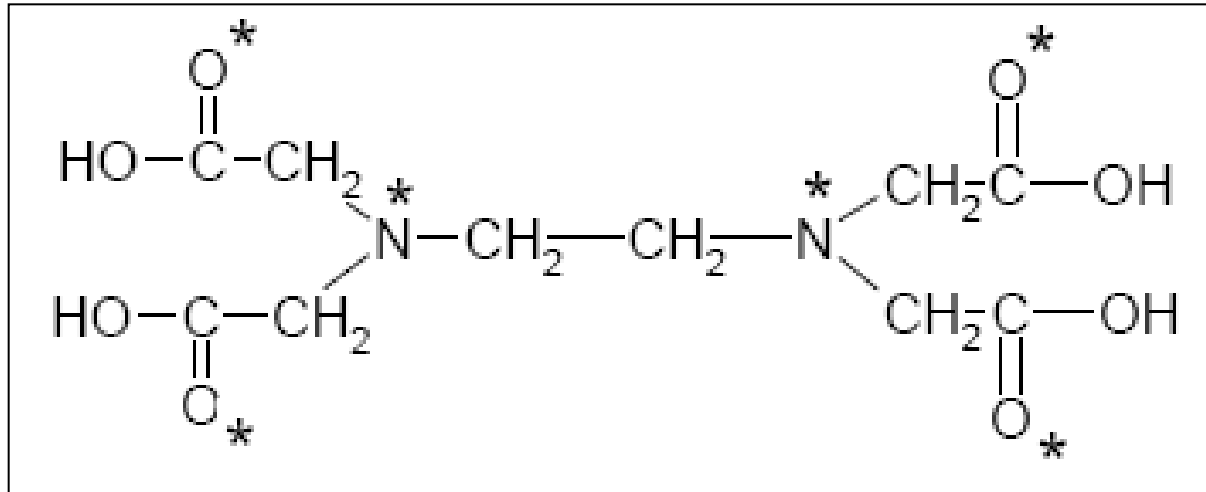
▪ Mérőoldat követelményei

- Gyors, sztöchiometriailag lejátszódó reakció
- Keletkező komplex nagy stabilitású legyen
- Egyenértékpont jól észlelhető
- Megfelelő indikátor
- Ne legyenek zavaró mellékreakciók
- A feltételeknek az EDTA mérőoldat felel meg.



- Szisztematikus elnevezése

etilén-diamin-tetraecetsav



- ▶ Vízben kevésbé oldódó négyértékű sav (H₄Y)

- ▶ Kereskedelmi fogalomban

Komplexon (III)

Szelektion B

Trilon B

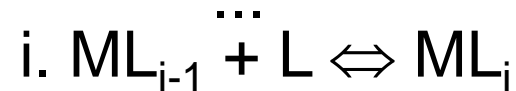


Komplexképződési reakciók alapjai

- ▶ Lewis-féle elmélet szerint sav-bázis reakció
Elektron donor----akceptor sav----bázis
sav \Rightarrow központi fématom; bázis \Rightarrow ligandum
- ▶ Ligandum donorálható e--pár számától függően
 - ▶ egyfogú \Rightarrow több lépésben egy helyen (OH^- , CN^- , NH_3)
 - ▶ többfogú \Rightarrow egy lépésben több helyen (EDTA) [stabilabb]
- ▶ Kelát
többfunkciós ligandumot tartalmazó komplexek



- ▶ Tömeghatás törvénye alapján
- ▶ Egyfunkciós ligandum több lépésben



- ▶ Komplex stabilitási tényezők

$$K_{st_1} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]}; K_{st_2} = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]}; K_{st_i} = \frac{[ML_i]}{[M_{i-1}] \cdot [L]}$$

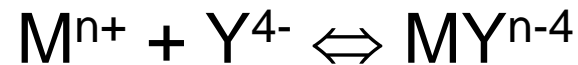
- ▶ Bruttó stabilitási tényező

$$K_{st}^{bruttó} = K_{st_1} \cdot K_{st_2} \cdot K_{st_i}$$



Fő reakció

- ▶ Vegyértéktől függetlenül 1:1 arány



- ▶ Komplexstabilitási állandó

$$K_{st} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]}$$

- ▶ Gyakran melléreakciók játszódnak le

Látszólagos komplexstabilitási állandó

$$K'_{st} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}]' \cdot [Y^{4-}]'}$$



- ▶ Ligandum protonálódása



- ▶ Fémion egyéb komplexképzése

Vizsgálandó oldat komplexképzésre hajlamos **más ligandumokat** tartalmaz.

- ▶ Kettő együtt



▶ Közvetlen titrálás

- ▶ Ha a vizsgálandó fémion a vizsgálandó oldatban marad és nem lép mellékreakcióba

Pl.: Ca-ion; Mg-ion; Pb(II)ion; Mn(II)ion; Hg(II)ion; Fe(III)ion

▶ Közvetett titrálás

▶ Visszatitrálás

Feleslegben adjuk az ismert térfogatú mérőoldatot, majd a felesleget más mérőoldattal visszatitráljuk

Pl.: Al-ion; Hg(II)ion

Indirekt titrálás

Vizsgálandó komponenst reagens felesleggel csapadékba vagy komplexbe kötik, majd a reagens kationját visszatitrálják EDTA mérőoldattal Pl. szulfát mérés

▶ Kiszorításos titrálás

Meghatározandó fémion oldatához valamilyen más fémion EDTA-val képzett komplexét adják, a fémion kiszorítja a más fémiont így az megfelelő mérőoldattal titrálható

Pl.: Hg(II)ion; Mn(II)ion; Fe(III)ion



▶ Fémindikátorok

Indikátor neve	Színváltozás	
	Fém-komplex színe	Szabad indikátor színe
Eriokrómfekete T	vörös	kék
Murexid	vörös	ibolya
Alizarin S	vörös	sárga
Ditizon	vörös	kék
Variaminkék	kék	színtelen

×Egyéb

+ Fluoreszcens

+Kemilumineszcens

+Redoxi



Környezeti analitikai alkalmazás

▶ Vízminta Ca^{2+} - és Mg^{2+} - ion koncentrációjának meghatározása

(összes keménység)

- ▶ Mérőoldat: EDTA
- ▶ Törzsoldat: ivóvíz
- ▶ Indikátor: eriokrómfekete-T
- ▶ Puffer: NH_4OH + NH_4Cl



Környezeti analitikai alkalmazás

- ▶ Vízminta Ca^{2+} és Mg^{2+} ion koncentrációjának meghatározása egymás mellett
 - ▶ Mérőoldat: EDTA
 - ▶ Törzsoldat: ivóvíz
 - ▶ Indikátor: murexid
 - ▶ Indikátor: eriokrómfekete-T
 - ▶ Puffer: NaOH
 - ▶ Puffer: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$
 - ▶ Mg^{2+} : pH 11 NaOH puffer mellett v1
 - ▶ $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$: pH 9 $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ puffer mellett v2
 - ▶ Ca^{2+} mennyisége: v2-v1



- ▶ **Összes keménység**

Állandó és változó keménység összege

- ▶ **Változó keménység = karbonát keménység**

Ca²⁺ Mg²⁺ ionok azon mennyisége, amely CO₃²⁻ és HCO₃⁻ ionhoz rendelhető

- ▶ **Állandó keménység**

Ca²⁺ és Mg²⁺ ionok azon mennyisége, amely Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ ionokkal van egyensúlyban

- ▶ 1 nk^o /német keménységi fok/ ha 1 dm³ vízben 10 mg CaO-ban kifejezett Ca és Mg oldott só van.



Redoxi reakción alapuló titrimetria



Redoxi titrálás

▪ Elve

- A meghatározandó komponenshez olyan ismert koncentrációjú oxidáló vagy redukáló hatású mérőoldatot adunk, amely a komponenst redukálni vagy oxidálni képes.

▪ Alapfogalmak

- Oxidáció

Elektron leadás

- Redukció

Elektron felvétel

- Oxidáló szer

Partnerét elektron leadásra kényszeríti

- Redukáló szer

Partnerét elektron felvételére kényszeríti

- Elektronaffinitás

Egy atom vagy ion redukálhatóságának vagy oxidálhatóságának a mértéke

Ha nagy, akkor könnyen redukálható; Ha kicsi, akkor könnyen oxidálható.



Redox kémiai egyensúlyok

- ▶ Tömeghatás törvénye szerinti általános reakció



- ▶ Redox egyensúlyi állandó (tömeghatástört)

$$K_{redox} = \frac{[red]}{[e^-]^n \cdot [ox]}$$

- ▶ Nernst-féle egyenlet

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[ox]}{[red]}$$



▶ Titrálás indikátor nélkül

Színes mérőoldat miatt nem kell indikátor pl.: KMnO_4

▶ Színváltó redoxi indikátor

- Redox rendszerek
- Redox állandóval jellemezhető

× Világító indikátor

- + Fluoreszcenciás
- + Kemilumineszcenciás

Indikátor neve	Indikátor színe	
	Oxidált forma	Redukált forma
Benzidin	sárga	színtelen
Cianin B	narancsvörös	sárgászöld
Metilénkék	kék	színtelen
Fukszin	ibolya	Színtelen



Titrlási típusok I.

Oxidimetria

▶ Permanganometria

- ▶ Mérőoldat: KMnO_4 -oldat (kálium-permanganát)
- ▶ Meghatározható: Fe(II) ion, KIO_{ps} ; Mn(II) ion,

▶ Kromatometria

- ▶ Mérőoldat: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -oldat (kálium-bikromát)
- ▶ Meghatározható: Fe(II) ion; KIO_{k}

▶ Jodometria

- ▶ Közvetett \Rightarrow mérőoldat: KI -os I_2 oldat
- ▶ Közvetlen módszer \Rightarrow mérőoldat: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, (nátrium-tioszulfát)

H_3AsO_3 (arzénessav)

- ▶ Meghatározható: Hg(I) ion; Pb(II) ion; cianidok, peroxidok

▶ Bromatometria

- ▶ Mérőoldat: KBrO_3 (kálium-bromát)
- ▶ Meghatározható: arzén- és antimontartalom



Titrlási típusok II.

Reduktometria

▶ Sztannometria

- ▶ Mérőoldat: SnCl_2 oldat (ón(II)klorid-oldat)
- ▶ Meghatározható: Fe(III)ion, bromát, bikromát

▶ Merkurometria

- ▶ Mérőoldat: Hg(I) oldat
- ▶ Meghatározható: Fe(III)ion

▶ Kromometria

- ▶ Mérőoldat: Cr(II) só oldat
- ▶ Meghatározható: Fe(III)ion, Cu(II)ion, Hg(II)ion, nitrozovegyületek



Környezeti analitikai alkalmazás

- ▶ Vízminta kémiai oxigénigényének meghatározása permanganometriás módszerrel
 - ▶ Mérőoldat : KMnO_4 -oldat
 - ▶ Törzsoldat: ivóvíz
 - ▶ Segédmérőoldat: oxálsav-oldat

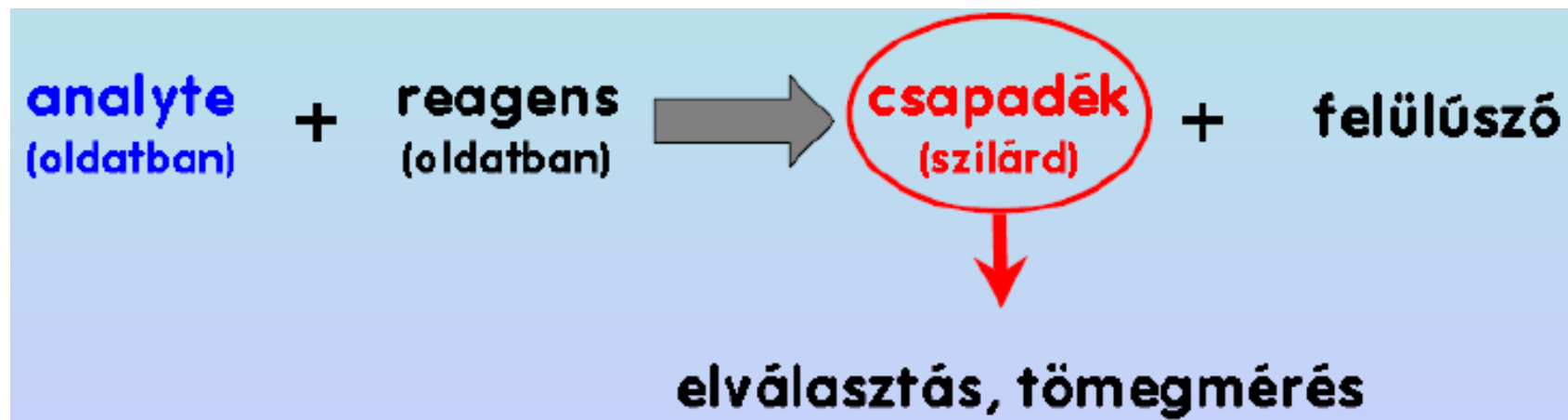


Gravimetria



Elv

A meghatározandó komponenst az oldatból csapadék formájában leválasztják, majd a csapadékot az anyalúgtól elkülönítik, aztán kezelik, végül tömegének meghatározása után a sztöchiometria törvényeit figyelembe véve visszaszámítható a vizsgálandó komponens mennyisége.



Előnyök és hátrányok

Előnyök

- ▶ Egyszerű, olcsó
- ▶ Nem kíván kalibrálást
 - kivéve mérleg -
- ▶ Nagy pontosság
- ▶ Fő komponens mérésére kiváló

Hátrányok

- ▶ Lassú, munkaigényes
- ▶ Kicsi érzékenység
- ▶ Szelektivitása nem elég jó



Csapadékképződési reakciók

- ▶ Heterogén egyensúlyi reakció

Időegység alatt leváló csapadék mennyisége állandó a visszaoldódó anyagmennyiséggel
(tömeghatás törvénye)



$$L = \frac{[K^+]^m \cdot [A^-]^n}{\underline{[K_m A_n]}} \quad L \cdot \underline{[K_m A_n]} = [K^+]^m \cdot [A^-]^n \Rightarrow L = [K^+]^m \cdot [A^-]^n$$

$$K_s = \frac{1}{L}$$



Leválasztandó csapadék feltételei

- ▶ Oldhatósága elhanyagolhatóan kicsi legyen
- ▶ Jól szűrhető és mosható legyen
- ▶ Adott hőmérséklettartományban állandó tömegű legyen
- ▶ Idegen anyagtól mentes legyen
- ▶ Sztöchiometriai összetételű legyen



Elemzés lépései

1. Mintaelőkészítés
2. Lecsapás
3. Csapadék anyalúgtól való elválasztása
4. Csapadék mosása
5. Csapadék hőkezelése
6. Csapadék tömegének mérése
7. Eredmény kiszámítása



Minta előkészítése

- ▶ Általában híg mintaoldat előállítása
- ▶ Az ehhez szükséges műveletek nem járnak anyagveszteséggel
 - ▶ Oldás
 - ▶ Feltárás
 - ▶ Zavaró komponens előzetes feltárása



Lecsapás

- ▶ Vizsgált komponens oldatból való leválasztása

- ▶ Lecsapószer (reagens) alkalmazása

- ▶ Szervetlen

- ▶ Csoport - lecsapószer NH_4OH , NaOH , H_2S

- ▶ Specifikus lecsapószer BaCl_2

- ▶ Szerves

- ▶ oxálsav, nátrium-tetrafenil-borát, dimetil-glioxim

- ▶ Folyamat eredménye

A vizsgálandó komponens valamilyen oldhatatlan vegyület formájában kiválik



Csapadékképződés

- Olyan vegyület, amelyre nézve az oldat túltelítetté válik
- Gócképződéssel indul és kristályok lesznek belőle
 1. Gócképződés
A képződő szilárd fázis igen kis méretű kezdeményeinek alakulása
 2. Kristálynövekedés
A már létrejött képződmények újabb és újabb részecskék beépülésével növekednek \Rightarrow kristály
- Reagenst forrón, kezdetben nagyobb mennyiségben, majd cseppenként kell adagolni
 - Forrón durva kristályok
 - Cseppenként levált-e a vizsgált komponens teljes mennyisége



Elválasztás

- ▶ Csapadék anyalúgtól történő elválasztása
- ▶ Alkalmazható műveletek
 - ▶ Dekantálás
 - ▶ Centrifugálás
 - ▶ Szűrés
 - ▶ Légköri nyomáson /atmoszférikus/
 - ▶ Vákuum
 - ▶ Nyomás alatt /Zsigmondi szűrő/



Elválasztás I.

Dekantálás

▶ Alkalmazás

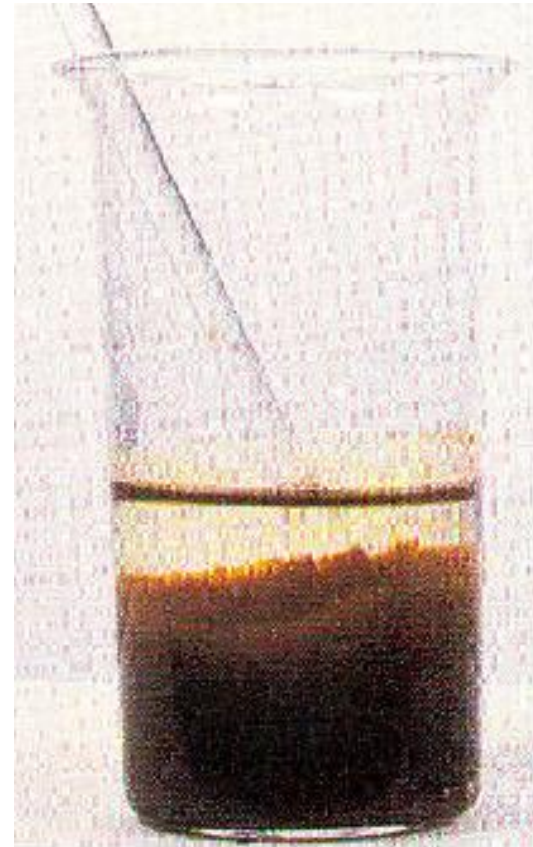
Elválasztandó csapadék durva szemcséjű, és a nagy mennyiségű anyalúgra nincs szükség

▶ Elv

Csapadék sűrűsége nagyobb a folyadékánál

▶ Többször el kell végezni

(öt-hat dekantálás)



Elválasztás II.

Centrifugálás

▶ Alkalmazás

Elválasztandó csapadék kis szemcséjű, nehezen ülepedő és szűrhető

▶ Elv

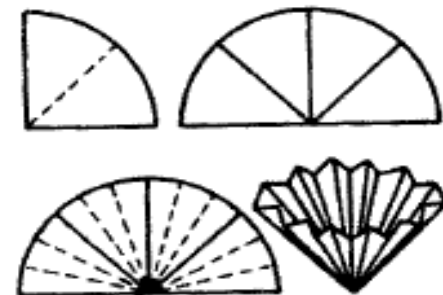
Centrifugális erő hatására a csapadék a centrifugacső aljára kerül, így arról a tiszta folyadék könnyen leönthető

▶ Dekantálásnál gyorsabb és hatékonyabb



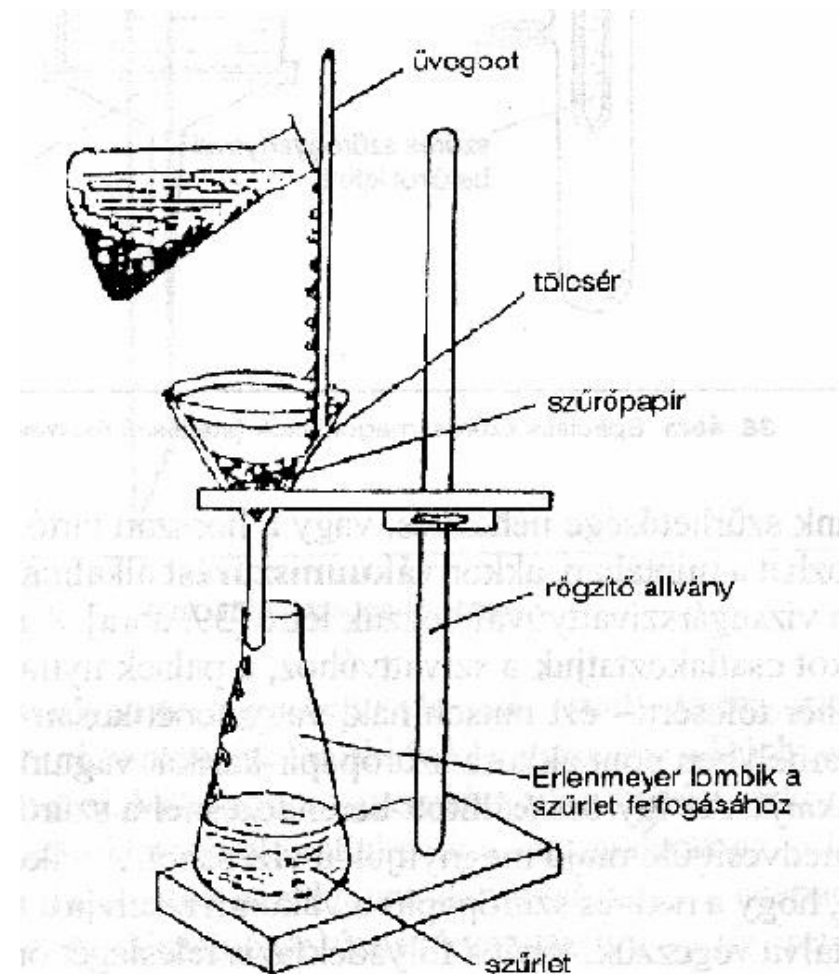
Elválasztás III.

- A szűrendő minta átáramoltatása olyan porózus rétegen, amely pórusátmérője a szilárd anyag, csapadék szemcseméreténél kisebb
- Csapadék leszűrésének módjai
 - hamumentes szűrőpapíron
 - üveg szűrőtégely
 - porcelán szűrőtégely



Elválasztás III/a Szűrés légekőri nyomáson

- ▶ Akkor célszerű végezni amikor a csapadék már leülepedett
- ▶ Ha a szűrletbe csapadék kerül akkor újra kell szűrni

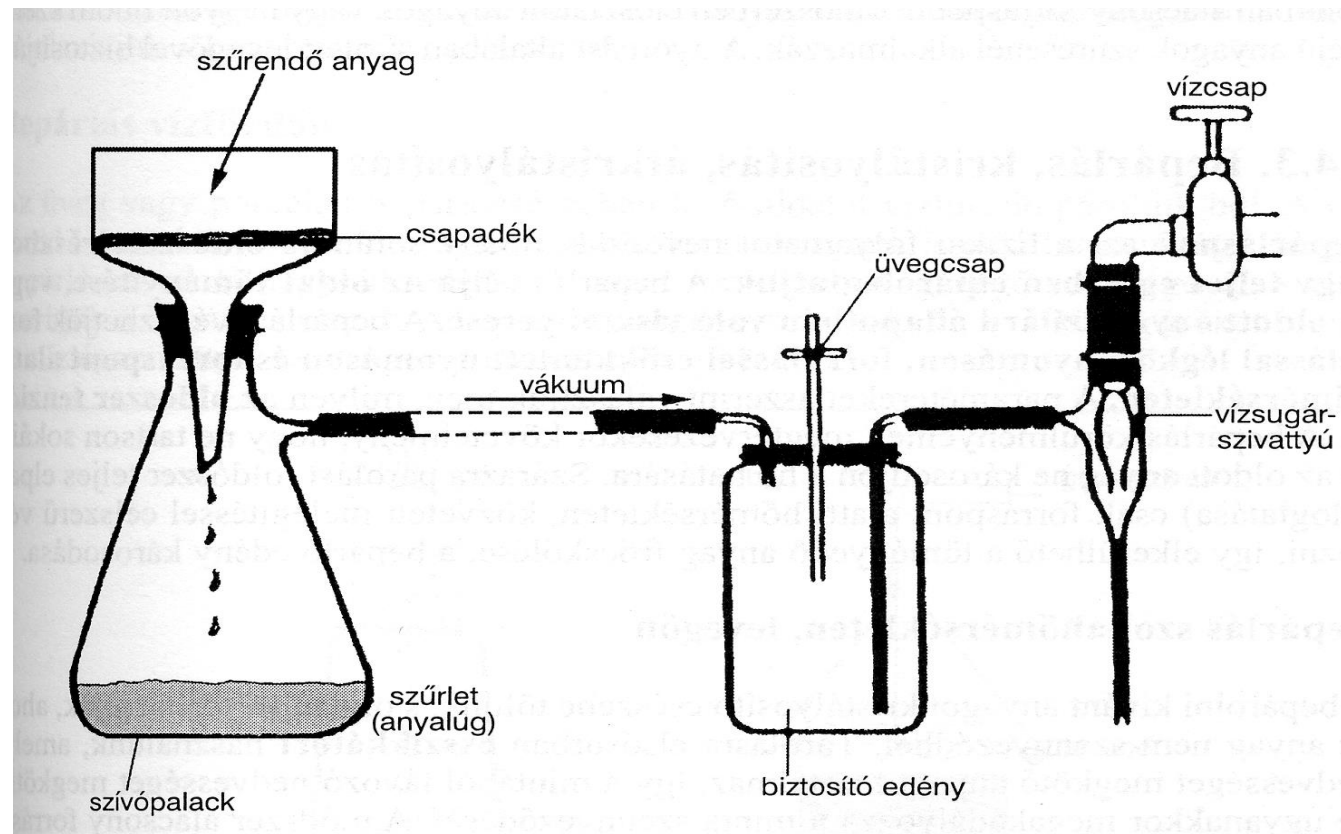


Elválasztás III/b

Vákuum

szűrés

Szűrőréteg alatt csökkentett nyomáson való szűrés



Mosás

▶ Cél

Idegen sók eltávolítása, miközben a csapadék ne oldódjon vissza

▶ Elválasztási művelettel kapcsolják össze

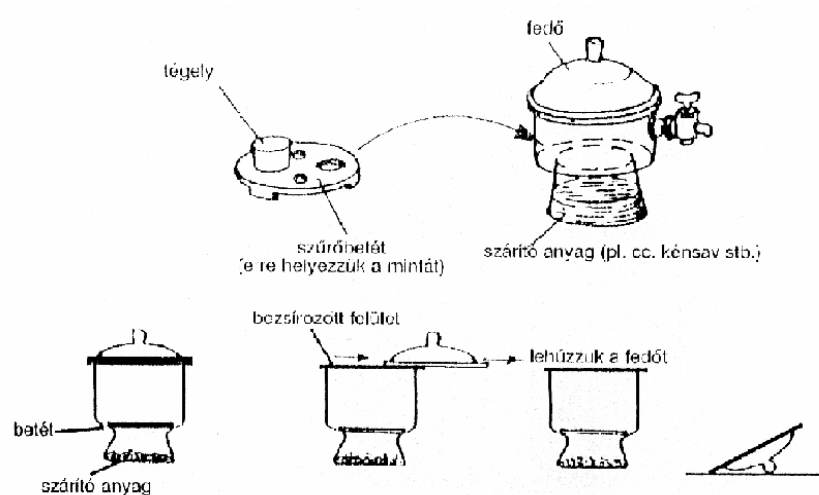
▶ Mosófolyadék kiválasztása

- ▶ Csapadék oldhatósága
- ▶ Hőkezelés során eltávozzon
- ▶ Alkalmazható
 - ▶ desztillált víz
 - ▶ alkohol
 - ▶ aceton
 - ▶ éter



Hőkezelés

- Nedvességtartalom eltávolítása
- Olyan termék előállítása
 - amely a mérendő alkotót mennyiségileg tartalmazza
 - pontos szöchiometriai összetételű, stabil vegyület
- Fajtái
 - Szárítás kb. 100-150 °C-ig
 - Izzítás e hőmérséklet fölött egészen 1000-1200 °C-ig
- Súlyállandóság elérése



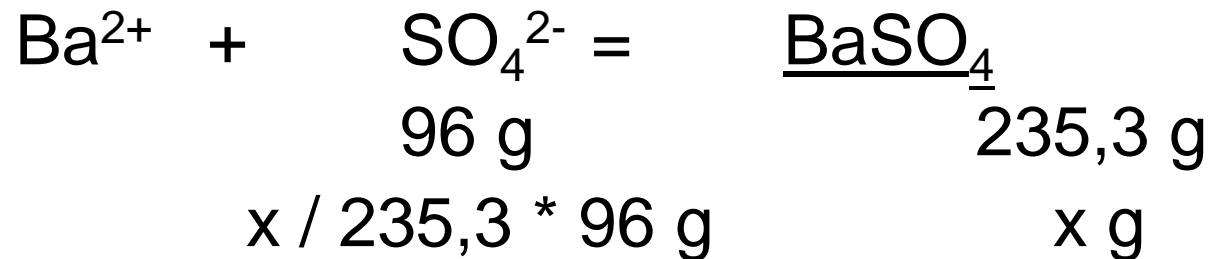
Tömegmérés, eredményszámítás

- ▶ Analitikai mérleg
- ▶ Visszamérés
- ▶ Hiba $\pm 0,2$ mg lehet



Eredmény kiszámítása

- ▶ Csapadék tömegéből és sztöchiometriai összetételéből számítható a vizsgálandó komponens mennyisége
- ▶ Pl.: Vizes talajkivonat vagy más környezeti minta szulfát-ion tartalma Ba^{2+} -ionok (BaCl_2) segítségével meghatározható úgy, hogy a vizsgálandó iont BaSO_4 csapadékká alakítjuk, majd gravimetriás tömegmérésből következtetünk a minta szulfát-ion tartalmára



Köszönöm a figyelmet!

