

Dolgosné dr. Kovács Anita

# BEVEZETÉS A KÖRNYEZETVÉDELMI ANALITIKÁBA II.



Pécs

2015

ISBN 978-963-429-041-4

**A BEVEZETÉS A KÖRNYEZETVÉDELMI ANALITIKÁBA II.** a TAMOP-4.1.1.C-12/1/KONV-  
2012-0012 azonosító számú,

Zöld Energia Felsőoktatási Együtműködés (ZENFE) című projekt keretében valósul  
meg.



# BEVEZETÉS A KÖRNYEZET- VÉDELMI ANALITIKÁBA II.

– PRAKTIKUM



# BEVEZETÉS A KÖRNYEZETVÉDELMI ANALITIKÁBA II.

Szerző: Dolgosné dr. Kovács Anita  
Lektorálta: Soós Károly

Kézirat lezárva: 2015. január 31.

KIADÓ



A kiadásért felel a:  
Felelős szerkesztő:  
Műszaki szerkesztő:  
Terjedelem:

Kiadó • Debrecen, 2015  
© Dolgosné dr. Kovács Anita, 2015

# TARTALOMJEGYZÉK

1	KLASSZIKUS ELEMZŐ MÓDSZEREK .....	5
1.1	TÉRFOGATOS KÉMIAI ANALÍZIS (TITRIMETRIA).....	5
1.1.1	Sav-bázis titrimetria.....	5
1.1.1.1	$c_n=0,1$ M HCl mérőoldat készítése és pontos koncentrációjának meghatározása KHCO <sub>3</sub> oldatra.....	6
1.1.1.2	$c_n=0,1$ M NaOH oldat készítése és pontos koncentrációjának meghatározása .....	8
1.1.1.3	Kénsavoldat kénsav tartalmának meghatározása.....	9
1.1.1.4	Víz minta lúgosságának meghatározása.....	11
1.1.2	Csapadékos titrimetria .....	12
1.1.2.1	Víz minta kloridion koncentrációjának meghatározása Mohr szerint.....	12
1.1.2.2	Ivóvíz minta szulfátion koncentrációjának meghatározása .....	14
1.1.3	Komplexometria .....	16
1.1.3.1	Víz minta összes-, változó- és állandó keménységének meghatározása .....	17
1.1.3.2	Víz minta Ca <sup>2+</sup> és Mg <sup>2+</sup> tartalmának meghatározása egymás mellett .....	20
1.2	Tehát a minta kalciumion tartalma 108,6 mg/dm <sup>3</sup> , a minta magnéziumion tartalma 32,64 mg/dm <sup>3</sup> .....	23
1.2.1	Redox kémiai egyensúlyon alapuló titrimetria.....	23
1.2.1.1	Víz minta kémiai oxigénigényének meghatározása permanganometriás módszerrel.....	23
1.2.1.2	Hulladéklerakó csurgalékvizének kémiai oxigénigény meghatározása kálium- dikromáttal .....	25
1.2.1.3	Víz minta oldott oxigén tartalmának meghatározása jodometriás módszerrel.....	27
1.2.1.4	Biokémiai oxigénigény meghatározása .....	29
1.2.1.5	Uszodavíz nátrium-hipoklorit tartalmának meghatározása.....	31
1.3	GRAVIMETRIA.....	32
1.3.1	Víz minta szulfátion tartalmának meghatározása gravimetriásan.....	32
2	ELEKTROKÉMIAI ANALITIKAI MÓDSZEREK .....	34

2.1	POTENCIOMETRIA .....	34
2.1.1	Víz minta pH értékének meghatározása .....	34
2.2	KONDUKTOMETRIA .....	37
2.2.1	Ismeretlen koncentrációjú NaCl oldat koncentrációjának meghatározása vezetőképesség méréssel.....	38
3	OPTIKAI MÓDSZEREK A KÉMIAI ANALITIKÁBAN .....	40
3.1	Víz minta vastartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel - o-fenantrolinos módszer .....	41
3.2	Víz minta vastartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel - rodanidos módszer .....	43
3.3	Víz minta ammóniumion tartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel.....	44
3.4	Víz minta nitrition tartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel .....	46
3.5	Víz minta nitrátion tartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel.....	48
3.6	Víz minta oldott ortofoszfát ion tartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel.....	49
3.7	Víz minta összes foszfát tartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel .....	51
3.8	Víz minta a-Klorofill tartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel.....	53
3.9	Erőművi hamu kadmium tartalmának meghatározása GF-AAS módszerrel .....	55
3.10	Víz minta összes széntartalmának meghatározása LiquiTOC készülékkel .....	60
4	Termoanalitikai módszerek .....	63
4.1	Szilárd hulladékok égésmelegének meghatározása Parr típ. bombakaloriméterrel.....	63
4.2	Műanyag hulladék termoanalitikai vizsgálata LabsysEvo készülékkel .....	65
5	EGYÉB .....	68
5.1	Víz minta összes oldott és lebegőanyag tartalmának meghatározása.....	68
5.2	Hulladéklerakó gázemissziójának mérése SEWERIN SR2-DO hordozható többgáz mérő műszerrel.....	69
5.3	Pozitív nyomású vízszűrő (Zsigmondi-szűrő) működése .....	73
5.4	Ioncserélő berendezés működésének és használatának tanulmányozása .....	74
	FELHASZNÁLT IRODALOM.....	76

# 1 KLASSZIKUS ELEMZŐ MÓDSZEREK

## 1.1 TÉRFOGATOS KÉMIAI ANALÍZIS (TITRIMETRIA)

A térfogatós kémiai analízis, más néven titrimetria a mennyiségi, azaz kvantitatív analízis egyik klasszikus módszere. A titrimetria elve, hogy az ismert térfogatú vizsgálandó anyag oldatához annyi ismert koncentrációjú oldatot adagolnak, amennyi a vizsgálandó anyaggal éppen maradéktalanul reagál. Ez a titrálás végpontja, más néven egyenértékpontja, ekvivalenciapontja. Ekkor a vizsgálandó anyag és az ismert koncentrációjú oldat oldott anyaga kémiai egységekben jelen. A kémiai egyenlet ismeretében az ismert koncentrációjú oldat fogyásából lehet kiszámolni a vizsgálandó anyag mennyiségét. A módszerben a vizsgálandó anyag oldatát titrálandó oldatnak, más néven törzsoldatnak, az ismert koncentrációjú oldatot titráló oldatnak, más néven mérőoldatnak nevezik. A titrálás egyenértékpontjának jelzésére többnyire indikátorok szolgálnak. Ahhoz, hogy a vizsgálandó komponens az adott mérőoldattal titrálható legyen, a köztük lejátszódó kémiai reakciónak több követelménynek is meg kell felelni. Ezek a következők: a kémiai reakció egyenlettel egyértelműen leírható legyen, a kémiai reakció gyorsan lejátszódó és egyértelmű legyen, a kémiai reakció befejeződése, azaz a változás pillanatszerű legyen, az egyenértékpont jól jelezhető, illetve pontosan megfigyelhető legyen.

A térfogatós analízis módszereit a lejátszódó kémiai folyamat szerint négy csoportba, a sav-bázis titrálás, a csapadékos titrálás, a komplexometriás titrálás és a redox titrálás körébe lehet sorolni. A titrálást híg oldatokban, az esetek többségében vizes közegben végzik.

### 1.1.1 Sav-bázis titrimetria

A sav-bázis titrimetria, más néven acidi-alkalimetria alapja a sav-bázis kémiai reakció. Az acidimetria, más néven savmérés az ismeretlen koncentrációjú savak, bázis mérőoldattal való koncentráció meghatározását jelenti. Az alkalimetria az ismeretlen koncentrációjú lúgok, sav mérőoldattal való koncentráció meghatározására irányuló módszer. Sav-bázis titrálás esetén az egyenértékpont jelzésére indikátorok használatosak. Az indikátor kiválasztásánál legfőképpen arra kell figyelni, hogy az ekvivalenciapont és az indikátor átcsapási pontja, azaz indikátorexponense egymáshoz minél közelebb legyen. A végpont jelzésére különböző típusú indikátorokat alkalmaznak. Ezek a színváltó, a fluoreszcenciás, illetve a kemilumineszcenciás indikátorok csoportjába sorolhatók. Az ekvivalenciapont a klasszikus módszerek mellett műszeres úton – például potenciometrikus, konduktometriás végpontjelzéssel – is meghatározható. Az alábbiakban néhány mérési feladat került összegyűjtésre a sav-bázis titrimetria témaköréből.

### 1.1.1.1 $c_n=0,1$ M HCl mérőoldat készítése és pontos koncentrációjának meghatározása $\text{KHCO}_3$ oldatra

#### Vegyszerek, eszközök

0,1 M sósav mérőoldat 36,3 m/m%-os HCl oldatból, vízmentes kálium-hidrogén-karbonát, metilnarancs indikátor, desztillált víz, horzsakő, analitikai mérleg, mérőhenger, buretta, Erlenmeyer lombikok, 500 cm<sup>3</sup>-es mérőlombik.

#### Számítás – 1: 500 cm<sup>3</sup> $c_n=0,1$ M HCl mérőoldat készítése 36,3 m/m%-os HCl oldatból

A 0,1 M HCl oldat azt jelenti, hogy 1 dm<sup>3</sup> oldat 0,1 mol HCl-t tartalmaz, azaz 0,1 mol \* 36,5 g/mol HCl-t tartalmaz ( $M_{\text{HCl}} = 36,5$  g/mol). Amennyiben 500 cm<sup>3</sup> oldatot szeretne készíteni, akkor => Ha

1 dm<sup>3</sup> oldat 0,1 mol \* 36,5 g/mol HCl-t tartalmaz, akkor

500 cm<sup>3</sup> oldat (0,1 mol \* 36,5 g/mol)/2 g HCl-t tartalmaz, tehát:

500 cm<sup>3</sup> oldat 0,1 M-os HCl-oldat 1,825 g HCl-t tartalmaz.

Ezt 36,3 m/m%-os oldatból kell készíteni. A 36,3 m/m%-os oldat azt jelenti, hogy 100 g oldat 36,3 g HCl-t tartalmaz. Akkor, ha

100 g oldat 36,3 g HCl-t tartalmaz

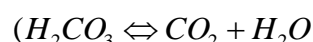
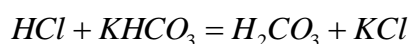
x g oldat 1,825 g HCl

$$x = 5,0275 \text{ g}$$

Mivel a 36,3 m/m%-os oldat sűrűsége 20 °C-on 1,180 g/cm<sup>3</sup> => a 36,3 m/m%-os HCl oldatból 4,26 cm<sup>3</sup>-t kell kimérni a 0,1 M-os HCl oldat készítéséhez. Mérjen ki burettából vagy kellő pontosságú mérőhengerrel 4,26 cm<sup>3</sup>-t a 36,3 m/m%-os HCl oldatból, majd az oldatkészítés szabályainak megfelelően készítse el az 500 cm<sup>3</sup> oldatot.

#### *Az elkészített 0,1 M-os HCl-mérőoldat pontos koncentrációjának meghatározása $\text{KHCO}_3$ oldatra*

Tömény sósav oldatból nem készíthető pontos koncentrációjú oldat, ezért a mérőoldatként való alkalmazása előtt meg kell határozni a pontos koncentrációját. Ez a meghatározás megtehető gravimetriás úton is, azonban sokkal egyszerűbb vízmentes kálium-hidrogén-karbonát titer alapanyagra elvégezni. A titrálás során végbemenő reakciók:



Számítás – 2: A tényleges koncentráció meghatározás előtt azonban még el kell készíteni a  $\text{KHCO}_3$  oldatot is, amelyhez ki kell számítani a bemérendő  $\text{KHCO}_3$  mennyiséget ( $M(\text{KHCO}_3) = 100,12$  g/mol)



A fenti egyenletből következően:

1 mol KHCO <sub>3</sub>		1 mol HCl-al lép reakcióba
100,12 g KHCO <sub>3</sub>	1000 cm <sup>3</sup>	1 M HCl-al lép reakcióba
10,012 g KHCO <sub>3</sub> -mal	<=	1000 cm <sup>3</sup> 0,1 M HCl-al lép reakcióba

Legyen például a kívánt fogyás 20 cm<sup>3</sup>, akkor, ha:

10,012 g KHCO <sub>3</sub>	reagál	1000 cm <sup>3</sup>	0,1 M HCl-al
x g KHCO <sub>3</sub>	<=	20 cm <sup>3</sup>	0,1 M-os HCl-al

Tehát 0,2002 g KHCO<sub>3</sub>-t kell bemérni.

A KHCO<sub>3</sub> oldat készítéséhez mérjen be analitikai mérlegen visszaméréssel kb. 0,2 – 0,25 g-nyi mennyiséget (4 tizedesjegy pontossággal) a már előkészített KHCO<sub>3</sub>-ból. A lemért mennyiséget maradék nélkül mossa bele desztillált vízzel Erlenmeyer lombikba és töltsse fel kb. 50 – 100 cm<sup>3</sup>-re. Mivel legalább három mérést kell végezni, háromszor végezze el a műveletet.

### A meghatározás menete

A korábban elkészített sósav mérőoldattal töltsse fel a bürettát jelre. A három elkészített KHCO<sub>3</sub> oldatba cseppentsen 2 – 3 csepp metilnarancs indikátort. Ezt követően titrálja a KHCO<sub>3</sub> oldatot a bürettába töltött 0,1 M-os névleges koncentrációjú HCl oldattal az indikátor átmeneti színének – narancssárga – megjelenéséig. Tájékozódásul jegyezze fel a bürettából fogyott HCl oldat cm<sup>3</sup>-inek a számát. Adjon az oldathoz néhány horzsakövet, majd forrásig melegítse – a keletkező CO<sub>2</sub> gáz elűzése érdekében. Erre azért van szükség, mert egyenértékponthoz az oldat pH-ját a keletkező szénsav koncentrációja és protonálódási állandója szabja meg. Így a végpont a keletkező gáz eltávolítása után egyértelműsíthető. A forralást követően dugja be vattával a lombik száját, és folyó víz alatt hűtse le az oldatot. Ezek után az újra citromsárga színű oldatot titrálja tovább az átmeneti szín megjelenéséig. Jegyezze fel a bürettából fogyott HCl oldat cm<sup>3</sup>-inek számát.

### Számítás – 3: Példa a HCl oldat tényleges koncentrációjának kiszámítására

Adatok:

m (KHCO<sub>3</sub> bemérés) = 0,2243 g

V (HCl fogyás) = 21,9 cm<sup>3</sup>

Számítás:

az egyenletből következően, ha:

1 mol KHCO <sub>3</sub>		1 mol HCl-al lép reakcióba
100,12 g KHCO <sub>3</sub>		1 mol HCl-al lép reakcióba
0,2243 g KHCO <sub>3</sub>		x mol HCl-al lép reakcióba



$x = 0,00224 \text{ mol}$

ha

0,2243 g  $\text{KHCO}_3$                       0,00224 mol HCl-al lép reakcióba

0,00224 mol HCl van                      21,9  $\text{cm}^3$  HCl oldatban

$x \text{ mol}$     1000  $\text{cm}^3$  oldatban

$x = 0,1023 \text{ mol}$

Tehát a  $c_n = 0,1 \text{ M}$  névleges koncentrációjú sósav oldat tényleges koncentrációja  $c_n = 0,1023 \text{ mol/dm}^3$ .

### 1.1.1.2 $c_n=0,1 \text{ M NaOH}$ oldat készítése és pontos koncentrációjának meghatározása

#### Vegyszerek, eszközök

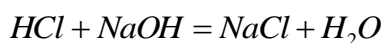
Pontos koncentrációjú HCl mérőoldat, szilárd NaOH, metilnarancs indikátor, főzőpohár, mérőlombik  $250 \text{ cm}^3$ -es, 20 vagy  $25 \text{ cm}^3$ -es pipetta, Erlenmeyer lombikok.

*Oldatkészítés:  $250 \text{ cm}^3$   $c_n=0,1 \text{ M NaOH}$  oldat készítése*

A korábban tanult módon kiszámított mennyiségű szilárd NaOH-t főzőpohárban oldja fel, majd töltsé  $250 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba. A főzőpoharat kétszer mossa át desztillált vízzel, majd a mérőlombikot desztillált vízzel töltsé jelig.

#### A meghatározás menete

Kétjelű pipettával mérjen be  $20 - 25 \text{ cm}^3$ -t az elkészített NaOH oldatból egy Erlenmeyer lombikba, majd metilnarancs indikátor mellett (3 – 4 csepp) az ismert koncentrációjú sósav oldattal titrálja meg. A titrálás során az alábbi reakció megy végbe:



A titrálás során a metilnarancs indikátor színe a következőképpen fog változni:

sárga                      →                      vöröshagymahéj színű                      →                      vörös  
(alutitrált)    (átmeneti tartomány)    (túltitrált).

A meghatározás végeztével jegyezze fel a bürettából fogyott mérőoldat  $\text{cm}^3$ -inek számát. A titrálást háromszor (három párhuzamos eredmény eléréséig) végezze el. Az eredményt  $\text{mg/dm}^3$  mértékegységben is adja meg.

Számítás: Példa a titrálás eredményének kiszámítására

Adatok:

$$V_1 (\text{HCl fogyas}) = 21,9 \text{ cm}^3$$

$$V_2 (\text{HCl fogyas}) = 21,7 \text{ cm}^3$$

$$V_3 (\text{HCl fogyas}) = 21,8 \text{ cm}^3$$

$$V (\text{HCl átlag}) = 21,8 \text{ cm}^3$$

$$V (\text{NaOH}) = 25,0 \text{ cm}^3$$

$$c_n (\text{HCl}) = 0,1123 \text{ mol/dm}^3$$

$$M (\text{NaOH}) = 40 \text{ g/mol}$$

Számítás:

$$1000 \text{ cm}^3 \text{ HCl oldatban}$$

$$0,1123 \text{ mol HCl van}$$

$$21,8 \text{ cm}^3 \text{ HCl oldatban (fogyas)}$$

$$x \text{ mol HCl van}$$

$$x = 0,00245 \text{ mol}$$

ha

$$0,00245 \text{ mol HCl}$$

$$0,00245 \text{ mol NaOH-al lép reakcióba}$$

$$0,00245 \text{ mol NaOH van}$$

$$25 \text{ cm}^3 \text{ NaOH oldatban}$$

$$x \text{ mol NaOH van}$$

$$1000 \text{ cm}^3 \text{ NaOH oldatban}$$

$$x = 0,0979 \text{ mol}$$

$c_n = 0,0979 \text{ mol/dm}^3$ -es a készített NaOH oldat pontos koncentrációja.

ha:  $m (\text{NaOH}) = n (\text{NaOH}) \cdot M (\text{NaOH})$ , akkor

$$m (\text{NaOH}) = 0,0979 \text{ mol} \cdot 40 \text{ g/mol} = 3,9160 \text{ g}$$

$c_m = 3916,0 \text{ mg/dm}^3$ -es a készített NaOH oldat.

### 1.1.1.3 Kénsavoldat kénsav tartalmának meghatározása

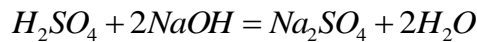
A kénsav vizes oldatban kétértékű erős savként megitrálható metilvörös indikátor mellett.

#### Vegyszerek, eszközök

Kénsav oldat, NaOH mérőoldat, metilvörös indikátor, horzsakő, főzőpohár, 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombik, pipetta, Erlenmeyer lombikok.

A meghatározás menete

A 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikban kapott kénsav oldatot töltsé jelre desztillált vízzel. Ez lesz a törzsoldat. A vizsgálandó kénsav oldatból pipettával mérjen be 3-szor 25 cm<sup>3</sup>-t három Erlenmeyer lombikba, majd az ismert koncentrációjú nátrium-hidroxid oldattal néhány csepp metilvörös indikátor mellett hagymavörös színing titrálja meg. A titrálás során a következő reakció megy végbe:



A titrálás során a metilvörös indikátor színe az alábbiak szerint fog változni:

vörös → vöröshagymahéj színű → sárga  
(alultitrált) (átmeneti tartomány) (túltitrált).

A meghatározás végeztével jegyezze fel a bürettából fogyott NaOH mérőoldat cm<sup>3</sup>-inek számát. A titrálást háromszor (három párhuzamos eredmény eléréséig), a korábban már tanult módon végezze el. Az eredményt mg mértékegységben adja meg.

Számítás: Példa a titrálás eredményének kiszámítására

Adatok:

V <sub>1</sub> (NaOH fogyás) = 21,9 cm <sup>3</sup>	}	V (NaOH átlag) = 21,8 cm <sup>3</sup>
V <sub>2</sub> (NaOH fogyás) = 21,7 cm <sup>3</sup>		
V <sub>3</sub> (NaOH fogyás) = 21,8 cm <sup>3</sup>		
V (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 25,0 cm <sup>3</sup>		
c <sub>n</sub> (NaOH) = 0,1123 mol/dm <sup>3</sup>		
M (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) = 98 g/mol		

Számítás:

1000 cm<sup>3</sup> NaOH-oldatban 0,1123 mol NaOH van

21,8 cm<sup>3</sup> NaOH-oldatban (fogyás) x mol NaOH van

x = 0,00245 mol NaOH

mivel

1 mól NaOH ½ mól H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-t mér

0,00245 mol NaOH 0,00245 / 2 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-al lép reakcióba

0,00245 / 2 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> van 25 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatban

x mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> van 100 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatban

x = 0,0049 mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

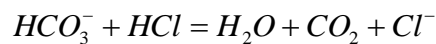
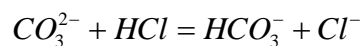
$$\text{ha: } m(\text{H}_2\text{SO}_4) = n(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) \Rightarrow$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,0049 \text{ mol} \cdot 98 \text{ g/mol} = 0,48 \text{ g} = 480 \text{ mg}$$

Tehát a 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikban 480 mg kénsav volt.

#### 1.1.1.4 Vízminta lúgosságának meghatározása

A vizek lúgosságát a lúgosan hidrolizáló sók és a bázisok okozzák. A természetes vizek lúgossága a benne oldott hidrogén-karbonáttól, a karbonáttól és a hidroxidoktól származik. Ezek általában alkáli- vagy alkáliföldfémekhez kötöttek. A természetes vizek lúgosságát túlnyomórészt a hidrogén-karbonátionok okozzák, ha a pH érték 8,3 alatt van. Azonban a karbonát- és a hidroxilionok a víz pH értékét 8,3 fölé emelik és a víz szabad lúgosságát adják. A lúgosság meghatározásához 0,1 M HCl oldatot (vagy 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldatot) alkalmaznak. Megkülönböztetnek összes- vagy m-lúgosságot, illetve szabad- vagy p-lúgosságot. Az m-lúgosság a 100 cm<sup>3</sup> vízmintára fogyó 0,1 M-os HCl oldat cm<sup>3</sup>-einek a száma metilnarancs indikátor jelenlétében, illetve potenciometriás végpontjelzéssel a pH = 4,4-ig fogyott mérőoldat mennyisége. A p-lúgosság a 100 cm<sup>3</sup> vízmintára fogyó 0,1 M-os HCl oldat cm<sup>3</sup>-einek a száma fenolftalein-indikátor jelenlétében, illetve potenciometriás végpontjelzéssel a pH = 8,3-ig fogyott mérőoldat mennyisége. Ezek az értékek gyakorlatilag megegyeznek a mmol/dm<sup>3</sup> egységben megadott értékekkel. 100 cm<sup>3</sup> vízmintát 0,1 M sósav oldattal fenolftalein, majd metilnarancs indikátor jelenlétében megíttrálva, az eredményből megadható a p- és az m-lúgosság. A titrálás egyenletei:



#### Vegyszerek, eszközök

0,1 M sósav oldat ( $c_n(\text{HCl}) = 0,1123 \text{ mol/dm}^3$ ), fenolftalein indikátor, metilnarancs indikátor, pipetta, büretta, Erlenmeyer lombikok.

#### A meghatározás menete

Mérjen ki 100 cm<sup>3</sup> ( $V_0$  (cm<sup>3</sup>)) vízmintát Erlenmeyer lombikba, majd adjon hozzá 2 – 3 csepp fenolftalein indikátort. Ezt követően sósav mérőoldattal az oldat elszíntelenedéséig végezze a titrálást. Jegyezze fel a mérőoldat fogyását ( $V_p$  (cm<sup>3</sup>)), ebből adható meg a p-lúgosság értéke. Ha a vízminta színe a fenolftalein hozzáadására nem változott meg, akkor a mintának nincs p-lúgossága. A meghatározás után adjon a mintához 2 – 3 csepp metilnarancs indikátort, majd a citromsárga színű oldatot a sósav mérőoldattal titrálja az egyenértékpontra – hagymasárga színű lesz az oldat. Jegyezze fel a mérőoldat fogyását ( $V_m$  (cm<sup>3</sup>)), ebből adható meg az m-lúgosság értéke. Legalább három párhuzamos eredményt adó mérést végezzen el.

A mérési eredmény megadása

$$p - \text{lúgosság} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3} \right) = c_{n_{\text{HCl}}} \cdot V_p \cdot \frac{1000}{V_0}$$

$$m - \text{lúgosság} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3} \right) = c_{n_{\text{HCl}}} \cdot (V_p + V_m) \cdot \frac{1000}{V_0}$$

ahol:

$c_n$  : a sósav mérőoldat koncentrációja ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )

$V_0$ : a bemért vízminta térfogata ( $\text{cm}^3$ ).

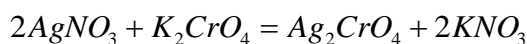
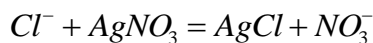
### 1.1.2 Csapadékos titrimetria

A csapadékos titrimetria elve, hogy a meghatározandó komponenshez olyan ismert koncentrációjú mérőoldatot adnak, amely a komponenst csapadék formájában leválasztja. A csapadék teljes leválasztásához szükséges mérőoldat fogyasztásából számítható ki a vizsgálandó komponens mennyisége. A titrálás elvivalenciapontjának meghatározása indikátorral vagy anélkül történhet. A csapadékképződéssel járó kémiai reakciók a heterogén egyensúlyi reakciók körébe tartoznak. Az egyensúly a különböző fázisokban lévő komponensek között jön létre, az egyensúlyi állapot a tömeghatás törvénye alapján jellemezhető. A folyamat során a csapadék leválása akkor indul meg, amikor a vizsgálandó oldat a mérőoldat hatására keletkező csapadékokra nézve túltelítetté válik. A leváló csapadék azonban részben visszaoldódik, így a túltelítettség megszűnik. Állandó hőmérsékleten egy dinamikus egyensúlyi folyamat alakul ki, az időegység alatt leváló csapadék anyagmennyiség egyenlő lesz az időegység alatt visszaoldódó anyagmennyiséggel. A folyamat a csapadékos kémiai egyensúlyok törvényszerűségeivel írható le. Az idegen ionok gyakran komplexképződési folyamattal is zavarhatják a csapadékos egyensúlyt. Előfordulhat az is, hogy a csapadék anionja vagy kationja redoxi rendszer jelenlétében oxidációs vagy redukációs melléreakciókban vesz részt. A pH érték is hatást gyakorol az oldhatóságra, ezért annak a konkrét feladathoz való beállítása igen fontos. A csapadékos titrálás végpontjának jelzése a klasszikus módszerek szerint indikátor nélkül vagy csapadékképző, komplexképző, illetve adszorpciós indikátorral történhet. A környezeti analitikában a csapadékos titrálást leggyakrabban a vizek kloridion koncentrációjának meghatározására alkalmazzák. Ritkábban, de használatos a szulfátion csapadékos titrimetriával való meghatározása is.

#### 1.1.2.1 Vízminta kloridion koncentrációjának meghatározása Mohr szerint

A meghatározandó vízminta ismert térfogatú részletét pontosan ismert koncentrációjú ezüst-nitrát mérőoldattal, kálium-kromát indikátor jelenlétében megtitrálva, a mérőoldat fogyasztásából kiszámítható a vízminta kloridion koncentrációja. A mérést semleges vagy gyengén lúgos oldatban kell végezni. Az eredményt  $c_m$  ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ ) koncentrációban adja meg. A titrálás során a következő reakciók mennek végbe





A titrálás során az oldhatósági szorzat különbsége miatt először a vizsgálandó komponens (kloridion) reagál a mérőoldattal (ezüst-nitrát), amely során fehér színű csapadék (AgCl) képződik, majd az ekvivalencia pont után a feleslegbe kerülő AgNO<sub>3</sub> mérőoldat reagál az indikátorral (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), rozsdabarna színű csapadék Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> képződése közben.

### Vegyszerek, eszközök

0,01 M ezüst-nitrát mérőoldat, 10 m/m%-os kálium-kromát indikátor, pipetta, büretta, Erlenmeyer lombikok.

### A meghatározás menete

A meghatározandó vízmintából pipettával mérjen be háromszor 100 cm<sup>3</sup>-t három Erlenmeyer lombikba. (Három minta.) Ismétlje meg mindezt desztillált vízzel a vakpróbához is. Adjon a mintákhoz 1 cm<sup>3</sup> 10 m/m%-os kálium-kromát indikátor oldatot. A bürettát töltsse fel a már elkészített, 0,01 M koncentrációjú AgNO<sub>3</sub> mérőoldattal és állítsa jelre. Titrálja meg a vakmintákat a vörösarna szín megjelenéséig. Titrálja meg az ismeretlen vízmintákat az indikátornak a mérőoldattal keletkezett csapadék (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) színének – „rozsdabarna” – megjelenéséig, azaz az egyenértékpontig olyan árnyalatban, ahogy a vakpróbát beállította. A viszonyítást mindig a vakpróba kell végezni, mert az AgCl csapadék hamar elbomlik és megjelenik az ezüst színe. A vakpróba során nem keletkezik AgCl csapadék, hiszen a desztillált vízben nem fordul elő Cl<sup>-</sup> ion, tehát az oldat citromsárga színe nem lesz opálos, hanem egyből rozsdabarna. A meghatározások végeztével jegyezze fel a bürettából fogyott mérőoldat cm<sup>3</sup>-inek számát. A mérés akkor elfogadható, ha három párhuzamos eredmény (AgNO<sub>3</sub> mérőoldat fogyás) az 1 – 2 %-os hibahatáron belül van. Ha ez nem sikerül, akkor készítsen elő egy újabb mintát és végezze el újra a titrálást.

Pontos koncentrációjú 0,01 M NaCl törzsoldattal határozza meg az AgNO<sub>3</sub> mérőoldat titerét. A titer megállapításához titráljon meg háromszor 10 cm<sup>3</sup> NaCl törzsoldatot az AgNO<sub>3</sub> mérőoldattal. Amennyiben az összes mérési eredményét sikeresnek gondolja, végezze el a számításokat. Az ismeretlen vízminta kloridion koncentrációját c<sub>m</sub> (mg/dm<sup>3</sup>) koncentrációban adja meg.

### Számítás: Példa a mérési eredmény kiszámítására

Adatok:

$$V \text{ (vízminta)} = 100,0 \text{ cm}^3$$

$$V \text{ (AgNO}_3 \text{ átlag a vízmintára)} = 23,0 \text{ cm}^3$$

$$V \text{ (AgNO}_3 \text{ a vakra)} = 0,5 \text{ cm}^3$$

$$c_n \text{ (NaCl)} = 0,01 \text{ M}; c_m \text{ (NaCl)} = 0,355 \text{ mg/cm}^3$$



$V(\text{AgNO}_3 \text{ átlag a vízmintára}) = 10,6 \text{ cm}^3 \text{ (titernél)} - 0,5 \text{ cm}^3$

Számítás – 1:

10 cm <sup>3</sup> 0,355 mg/cm <sup>3</sup> NaCl oldatra fogyott	10,6 cm <sup>3</sup> 0,01 M AgNO <sub>3</sub> oldat
3,55 mg Cl <sup>-</sup> oldatra (10 cm <sup>3</sup> -re) fogyott	10,1 cm <sup>3</sup> 0,01 M AgNO <sub>3</sub> oldat
x mg	1,0 cm <sup>3</sup> 0,01 M AgNO <sub>3</sub> oldat
x = 0,351 mg	

Azaz: 1 cm<sup>3</sup> AgNO<sub>3</sub> mérőoldat (0,01 M) 0,351 mg Cl<sup>-</sup> iont mér (AgNO<sub>3</sub> mérőoldat titere).

Számítás – 2:

100 cm <sup>3</sup> vízmintára fogyott	23,0 cm <sup>3</sup> AgNO <sub>3</sub> oldat
100 cm <sup>3</sup> vakmintára fogyott	0,5 cm <sup>3</sup> AgNO <sub>3</sub> oldat

A tényleges mérőoldat fogyása 100 cm<sup>3</sup> vízmintára:

$$V(\text{AgNO}_3) = 23 - 0,5 = 22,5 \text{ cm}^3$$

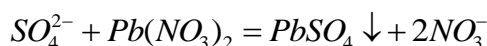
ha	1,0 cm <sup>3</sup> AgNO <sub>3</sub> mérőoldat	0,351 mg Cl <sup>-</sup> iont mér
akkor	22,5 cm <sup>3</sup> AgNO <sub>3</sub> mérőoldat	x mg Cl <sup>-</sup> iont mér
x = 7,91 mg		

ha	7,9 mg Cl <sup>-</sup> ion van	100,0 cm <sup>3</sup> mintában
akkor	x mg Cl <sup>-</sup> ion van	1000,0 cm <sup>3</sup> mintában
x = 79,1 mg		

Tehát a vizsgált vízminta kloridion tömegkoncentrációja 79,1 mg/dm<sup>3</sup>.

*1.1.2.2 Ivóvízminta szulfátion koncentrációjának meghatározása*

A meghatározandó vízminta ismert térfogatú részletét pontosan ismert koncentrációjú ólom-nitrát oldattal, ditizon indikátor jelenlétében megtitrálva, a mérőoldat fogyásából kiszámítható a vízminta szulfátion koncentrációja. A meghatározást etil-alkoholos oldatban kell végezni. Az eredményt  $c_m$  (mg/dm<sup>3</sup>) koncentrációban adja meg. A titrálás során végbemenő reakció:





Vegyszerek, eszközök*0,01 M Ólom-nitrát mérőoldat*

3,312 g ólom-nitrátot kevés desztillált vízben oldjon fel, majd töltsé 1000 cm<sup>3</sup>-re; a mérőoldat faktorát 0,01 M nátrium-szulfát oldattal határozza meg, a vizsgálattal azonos körülmények között.

*0,01 M Nátrium-szulfát oldat*

1,479g vízmentes nátrium-szulfátot oldjon fel, majd mérőlombikba töltsé 1 dm<sup>3</sup>-re; 1,0 mg/1,0 cm<sup>3</sup> szulfátiont tartalmaz.

*Ditizon-indikátor-keverék*

1g ditizont és 49 g benzooesavat dörzsmozsárban homogenizáljon.

*96 V/V% etil-alkohol*

*Vízszűrő berendezés, H-ciklusú kationcserélő oszlop, pipetta, analitikai mérleg, Erlenmeyer lombikok, büretta.*

A meghatározás menete

A meghatározás előtt a mintát elő kell készíteni, ez elsősorban a zavaró kationok eltávolítását jelenti. A vízmintát – ha szükséges – szűrje át, majd kb.150 – 200 cm<sup>3</sup>-t folyasson át erősen savas, H-ciklusú kationcserélő oszlopon – a kationok zavaró hatásának elkerülése végett. Az átfolyt minta első 50 – 100 cm<sup>3</sup> részletét öntse ki, a maradékkal dolgozzon majd tovább. Erlenmeyer lombikba mérjen be 40 cm<sup>3</sup> etanolt, majd adjon hozzá kb. 20 mg (késhegynyi) ditizon indikátort. Ekkor az oldat színe halványzöld lesz. Pipettával mérjen ki a vízmintából 20 cm<sup>3</sup>-t, adja az oldathoz, ekkor annak a színe kékre változik meg. Ezt követően titrálja a mintát az egyenértékpontra, amelyet az oldat színének vöröses ibolyára való megváltozása jelez. A titrálást a színállandóságig kell végezni. Jegyezze le a mérőoldat fogyását. Abban az esetben, ha a mérőoldat fogyása 1 cm<sup>3</sup>-nél kisebb, akkor az eredmény pontossága érdekében a mérést meg kell ismételni nagyobb térfogatú, bepárolt mintával. Ha az ólom-nitrát oldat fogyása 5 cm<sup>3</sup>-nél több, akkor a vizsgálatot 10 cm<sup>3</sup> mintával és kevesebb etanol hozzáadásával kell újra elvégezni. A mérés akkor elfogadható, ha három párhuzamos eredményt (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> oldat fogyást) mér. Ha ez nem sikerül, akkor készítsen elő egy újabb mintát és végezze el újra a titrálást. A mérési eredményeket pontosan írja fel.

Számítás: Példa a mérési eredmény kiszámítására

Adatok:

$$V_0 \text{ (vízminta)} = 20 \text{ cm}^3$$

$$c_n \text{ (Pb(NO}_3)_2) = 0,01 \text{ M}$$

$$V \text{ (Pb(NO}_3)_2 \text{ fogyása, átlag)} = 3 \text{ cm}^3$$

$$M \text{ (SO}_4^{2-}) = 96 \text{ g/mol}$$

$$c_m \text{ (SO}_4^{2-}) \text{ (mg/dm}^3) = 1 \text{ mg/cm}^3 \text{ (Na}_2\text{SO}_4 \text{ oldat)}$$

$$V \text{ (Pb(NO}_3)_2 \text{ fogyása, átlag)} = 10,2 \text{ cm}^3 \text{ (10 cm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4\text{-ra fogyott)}$$

Számítás:

A kémiai egyenletnek megfelelően:

1 mol Pb <sup>2+</sup>	1 mol SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -al reagál
10 cm <sup>3</sup> 1 mg/cm <sup>3</sup> -es SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -ra	10,2 cm <sup>3</sup> 0,01 M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> fogyott
10 mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -ra	10,2 cm <sup>3</sup> 0,01 M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> fogyott
x mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -t mér	1 cm <sup>3</sup> 0,01 M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Tehát 1 cm <sup>3</sup> 0,01 M Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : 0,98 mg szulfátot mér.	

$$3 \text{ cm}^3 \text{ mérőoldat} \quad 3 * 0,98 \text{ mg szulfátot mér}$$

$$\begin{array}{ll} 20 \text{ cm}^3 \text{ vízminta tartalmaz} & 2,95 \text{ mg szulfátot} \\ 1000 \text{ cm}^3 \text{ vízminta tartalmaz} & x = 1000 * 2,95 / 20 \end{array}$$

Tehát a vízminta szulfátion tömegkoncentrációja 147,0 mg/dm<sup>3</sup>.

A koncentráció kiszámítása az adatok képletbe való helyettesítésével is történhet:

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{c_{\text{Pb(NO}_3)_2} \cdot V_{\text{átlag-mérőoldat}} \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}}}{V_0} \cdot 10^3$$

### 1.1.3 Komplexometria

A komplexometriás titrálás alapját a vizsgálandó komponens és a mérőoldat között lejátszódó komplexképződési reakció adja. Ezzel a módszerrel fémionok meghatározását végzik. A titrálásokat többféle módon és többféle indikátorral lehet végezni, azonban mérőoldatként szinte kivétel nélkül az EDTA használatos. EDTA – szisztematikus nevén etilén-diamin-tetraecetsav – egy négyértékű sav. A titrimetriában az EDTA dinátrium sójának (Na<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Y \* 2H<sub>2</sub>O) kereskedelmi forgalomban lévő nevén Trilon B, Na-Versenat, Komplexon III oldatát alkalmazzák mérőoldatként. Ezeket a titrálási módszereket más néven kelatometriának is nevezik. A kelatometriás titrálás során a főreakció a vizsgálandó fémion és az EDTA kapcsolódásából eredő komplexképződés. A fémion és az EDTA a fémion vegyértékétől függetlenül 1:1 arányban reagálnak egymással. A komplexek stabilitási

állandói ismeretében eldönthető, hogy lehet e komplexometriás meghatározást végezni, illetve milyen fémionok határozhatók meg egymás mellett a vizsgálandó oldatban. A titrálás folyamán a főreakció mellett gyakran zavaró mellékreakciók is lejátszódnak. A mellékreakciók elkerülése végett gyakran először puffer oldattal be kell állítani a vizsgálandó oldat pH-ját, majd ezt követően kell az oldathoz adni a szükséges indikátort. A kelatometriás titrálások ekvivalenciapontjának jelzésére többféle lehetőség van. A klasszikus módszerek közé az ún. fémindikátorok, a fluoreszcenciás, a kemilumineszcenciás vagy a redox indikátorok alkalmazhatók. A végpontjelzés fizikai-kémiai elven alapuló műszeres úton is történhet. Az alábbiakban a klasszikus jelzési lehetőségek kerülnek bővebb tárgyalásra.

A környezeti analitikában a komplexképződési reakción alapuló titrálások a vízminták kalcium- és magnéziumion koncentráció mérésénél, illetve a víz minta összes-, változó- és állandó keménységének meghatározása során kapnak szerepet.

### 1.1.3.1 Víz minta összes-, változó- és állandó keménységének meghatározása

A víz keménységét a benne oldott kalcium-, és magnézium sók okozzák. A vizek keménységét  $\text{mg/dm}^3$  vagy  $\text{mmol/dm}^3$  mértékegységben, CaO-ra vonatkoztatva kell megadni, illetve keménységi fokban is kifejezhető. Többféle keménységi fok ismert, például a német, a brit, a francia és az USA keménységi fokok. Magyarországon a német keménységi fok –  $\text{nk}^\circ$ :  $1 \text{ nk}^\circ$ , ha  $1 \cdot 10 \text{ mg CaO}$ -nak megfelelő oldott kalcium- és magnéziumion van  $1000 \text{ cm}^3$  vízben – használata az elfogadott.

A víz összes keménysége a változó keménységből – más néven karbonát keménységből – és az állandó keménységből tevődik össze. A víz karbonát keménysége a Ca és Mg ionoknak az a mennyisége  $\text{mg/dm}^3$  vagy  $\text{mmol/dm}^3$  mértékegységben, CaO-ra vonatkoztatva, illetve keménységi fokban kifejezve, amely a hidrogén-karbonát- vagy a karbonátionokhoz rendelhető. A víz állandó keménysége a  $\text{Ca}^{2+}$  és  $\text{Mg}^{2+}$  ionoknak az a mennyisége  $\text{mg/dm}^3$  vagy  $\text{mmol/dm}^3$  mértékegységben, CaO-ra vonatkoztatva, illetve keménységi fokban kifejezve, amely sem hidrogén-karbonát sem karbonát, hanem egyéb – például klorid-, szulfát-, nitrát-, stb. – ionokkal van egyensúlyban.

A vízben lévő kalcium- és magnéziumionok  $\text{pH} = 9,5 - 10$  tartományban, eriokrómfekete T indikátor jelenlétében EDTA mérőoldattal komplexometriásan közvetlenül megtitrálhatók (1 mol EDTA 1 mol fémionnal lép reakcióba). Az így kapott eredmény a víz összes keménysége. A változó keménység a víz lúgosságból kiszámítható, így azt az összes keménységből kivonva megállapítható a víz állandó keménysége.

#### Vegyszerek, eszközök

0,02 M EDTA mérőoldat,  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$  puffer oldat, eriokrómfekete T indikátor, pipetta, büretta, Erlenmeyer lombikok.

A meghatározás menete

Mérjen ki Erlenmeyer-lombikba 100 cm<sup>3</sup> vízmintát, adjon hozzá kb. 0,4 g eriokrómfekete T indikátort és 4 cm<sup>3</sup> puffer oldatot – NH<sub>4</sub>OH+NH<sub>4</sub>Cl Titrálja meg a mintát 0,02 M-os EDTA mérőoldattal, amíg a borvörös színű oldat kék nem lesz. Jegyezze fel a mérőoldat fogyását, majd számítsa ki a végeredményt. Annyi mérést végezzen, hogy legalább három párhuzamos eredménye legyen. Abban az esetben, ha a várható keménység 100 mg/dm<sup>3</sup>-nél nagyobb, akkor 50 cm<sup>3</sup> mintából is elvégezhető a vizsgálat. Akkor, ha a titrálás elhúzódik, a mérést hígított oldatból célszerű újra elvégezni. Az EDTA-ból nem készíthető pontos koncentrációjú oldat, ezért a hatóértékét a mérés előtt be kell állítani. Erre a célra kalcium- vagy magnézium alapoldat alkalmas. Az EDTA pontos koncentrációját a pontos koncentrációjú 0,02 M MgSO<sub>4</sub> oldat segítségével határozza meg (titer alapanyag). Ekkor a minta helyett 10 cm<sup>3</sup> Mg SO<sub>4</sub> oldatot (kb. 1 mg/cm<sup>3</sup> CaO-nak megfelelő koncentrációjú) oldatot titráljon.

A titrálás nem mindig zavaró hatásoktól mentes. Például a titrálást olyan ionok zavarhatják meg, amelyek az EDTA-val mellékreakcióba lépnek, ilyenek az alumínium-, a stroncium-, a bárium-, a vas-, a mangán-, a réz- és a cinkionok. Az anionok közül a karbonátion a kalciumionnal képezhet zavaró csapadékot.

Számítás: Példa a mérési eredmény kiszámításáraSzámítás-1: Változó keménység meghatározása

A víz lúgosságának meghatározása során mért adatokból:

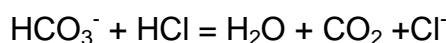
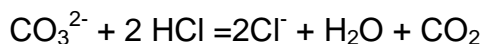
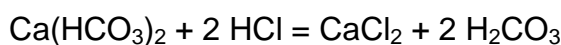
$$V(\text{HCl átlag}) = 6,2 \text{ cm}^3$$

$$V(\text{vízminta}) = 100,0 \text{ cm}^3$$

$$c_n(\text{HCl}) = 0,1123 \text{ mol/dm}^3$$

$$M(\text{CaO}) = 56 \text{ g/mol}$$

A reakcióegyenlet alapján:



a titer értéke a kémiai egyenlet szerint:

2 mol sósav            1 mol kalcium-hidrogén-karbonáttal reagál

1 mol sósav            0,5 mol kalcium-hidrogén-karbonáttal reagál

a méréshez ideális esetben azonban 0,1 M sósav oldatot használ és a változó keménységet CaO-ra vonatkoztatva kell megadni (M (CaO) = 56 g/mol), így:

0,1 M HCl            0,05 mol CaO-dal egyenértékű, azaz  $0,05 \cdot 56 = 2,8 \text{ g CaO}$   
következésképpen:    1 cm<sup>3</sup> HCl    2,8 mg CaO-t mérne.

azonban:  $c_n(\text{HCl}) = 0,1123 \text{ mol/dm}^3$ , így:

1 dm <sup>3</sup>	1 M HCl oldat	0,5 mol CaO-t mér
1 dm <sup>3</sup>	1 M HCl oldat	0,5 mol * 56 g/mol = 28 g CaO-t mér
1 dm <sup>3</sup>	0,1123 M HCl oldat	0,1123 * 28 = 3,144 g CaO-t mér, akkor
1 cm <sup>3</sup>	0,1123 M HCl oldat	3,144 mg CaO-t mér

ha:

1,0 cm <sup>3</sup>	HCl mérőoldat	3,144 mg CaO-t mér
6,2 cm <sup>3</sup>	HCl mérőoldat	x mg CaO-t mér

$$x = 19,4928 \text{ mg}$$

ha:

19,4928 mg CaO-dal egyenértékű só van	100 cm <sup>3</sup> vízmintában
x mg CaO-dal egyenértékű só van	1000 cm <sup>3</sup> vízmintában

$$x = 194,928 \text{ mg}$$

$$c_{vk} = 194,9 \text{ mg CaO/dm}^3 \text{ és } nk_{vk}^\circ: 19,49$$

### Számítás-2: EDTA titerének meghatározása

V (EDTA átlag) = 8,9 cm<sup>3</sup> (a 10 cm<sup>3</sup> pontosan 0,02 M MgSO<sub>4</sub> standardra)

1 mól EDTA	1 mól MgSO <sub>4</sub> -t	azaz 1 mól CaO-t mér
------------	----------------------------	----------------------

ha:

10 cm <sup>3</sup>	0,02 M MgSO <sub>4</sub> -al	8,9 cm <sup>3</sup> EDTA egyenértékű
--------------------	------------------------------	--------------------------------------

akkor:

$$\text{az EDTA koncentrációja} = 10 * 0,02 / 8,9 \text{ azaz } 0,0224 \text{ M}$$

ha:

1 cm <sup>3</sup>	0,01 M EDTA mér	0,56 mg CaO-t
1 cm <sup>3</sup>	0,0224 M EDTA mér	x=0,0224 * 0,56 / 0,01
Tehát: 1 cm <sup>3</sup>	0,0224 M EDTA	1,258 mg CaO-t mér

### Számítás-3: Összes keménység meghatározása

Adatok:

V (EDTA átlag) = 18,1 cm<sup>3</sup> a vízmintára

V (vízminta) = 100,0 cm<sup>3</sup>

$c_n(\text{EDTA}) = 0,0224 \text{ mol/dm}^3$

M (CaO) = 56 g/mol



Számítás:

1 cm <sup>3</sup>	0,0224 M EDTA	1,258 mg CaO-t mér
18,1 cm <sup>3</sup>	0,0224 M EDTA	18,1 * 1,258 mg CaO-t mér, azaz

22,78 mg CaO-nak megfelelő só van 100 cm<sup>3</sup> vízmintában

ha:

100 cm <sup>3</sup> vízmintában	22,78 mg só van
1000 cm <sup>3</sup> vízmintában	227,8 mg só van

 $c_{\text{ÖK}} = 227,8 \text{ mg CaO/dm}^3$  és  $nk_{\text{ÖK}}^\circ: 22,78$ Számítás-4: Állandó keménység meghatározása

Adatok:

$c_{\text{VK}} = 194,9 \text{ mg CaO/dm}^3$

$c_{\text{ÖK}} = 227,8 \text{ mg CaO/dm}^3$

Számítás:

$c_{\text{AK}} = c_{\text{ÖK}} - c_{\text{VK}}$

$c_{\text{AK}} = 227,8 \text{ mg CaO/dm}^3 - 194,9 \text{ mg CaO/dm}^3 = 32,9 \text{ mg CaO/dm}^3$

$nk_{\text{AK}}^\circ = c_{\text{AK}} / 10 = 32,9 / 10 = 3,29$

1.1.3.2 Vízminta Ca<sup>2+</sup> és Mg<sup>2+</sup> tartalmának meghatározása egymás mellett

A vízminta kalcium- és magnéziumion tartalma egymás mellett komplexometriásan, EDTA mérőoldattal meghatározható. A kalciumionok meghatározásakor, az EDTA mérőoldattal való titrálás során kalcium-EDTA komplex keletkezik abban az esetben, ha az oldat pH-ja 12-nél magasabb. Ekkor az EDTA csak a kalciumionokkal képez komplexet. Az egyenértékpont megállapításához murexid indikátor használata javasolt. A folyamat során az oldat színe pirosról lilára változik. A kalcium- és magnéziumionok együttes meghatározása EDTA mérőoldattal, eriokrómfekete T indikátor jelenlétében, pH = 9,5 – 10 tartományban történik. A titrálás során kalcium-EDTA és magnézium-EDTA komplex vegyületek képződnek. A folyamat során az oldat színe borvörös színűből égszínkékre változik.

Vegyszerek, eszközök

0,02 M EDTA mérőoldat, 0,02 M MgSO<sub>4</sub> oldat, NH<sub>4</sub>OH+NH<sub>4</sub>Cl puffer oldat, NaOH puffer oldat, desztillált víz, murexid indikátor, eriokrómfekete T indikátor, főzőpohár, pipetta, büretta, Erlenmeyer lombikok.

A meghatározás menete

A meghatározás több feladatrészből áll.

Feladat – 1: EDTA mérőoldat készítése és pontos koncentrációjának meghatározása

Számítsa ki, hogy 250 cm<sup>3</sup> 0,02 M EDTA mérőoldat elkészítéséhez mennyi Na<sub>2</sub>EDTA \* 2H<sub>2</sub>O szilárd anyagot szükséges bemérni analitikai mérlegen. Készítse el az oldatot az oldatkészítés kapcsán már tanult módon. Az így elkészített EDTA mérőoldat pontos koncentrációjának a meghatározásához: a 0,02 M MgSO<sub>4</sub> oldatból pipettával mérjen ki 10,0 cm<sup>3</sup>-t Erlenmeyer lombikba, adjon hozzá 5 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl+NH<sub>4</sub>OH puffer oldatot, illetve 0,1 g Eriokrómfekete T indikátort és 50 cm<sup>3</sup> desztillált vizet. Az így kapott oldatot borvörös színből égszínkék színre való váltásig, színállandóságig titrálja. Jegyezze fel a fogyást, a mérést legalább 3-szor végezze el.

Feladat – 2: Kalcium- és magnéziumionok egymás melletti meghatározása

Először a kalciumionok meghatározása történik. Mérjen ki 3 \* 100,0 cm<sup>3</sup>-vízmintát Erlenmeyer lombikba, majd adjon hozzá 5 cm<sup>3</sup> NaOH puffer oldatot, illetve 0,1 – 0,2 g murexid indikátort. Az így kapott oldatokat a 0,02 M EDTA mérőoldattal titrálja meg és jegyezze fel a fogyásokat (V<sub>1</sub>), amely a minta kalciumion tartalmával arányos. A titrálást az indikátor színének lazacvörösből ibolyalilába való átcsapásáig (színállandóságig) végezze.

Másodjára a kalcium- és a magnéziumionok együttes meghatározása történik. Ehhez mérjen ki a vizsgálandó oldatból 100,0 cm<sup>3</sup>-t Erlenmeyer lombikba, majd adjon hozzá 5 cm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>Cl+NH<sub>4</sub>OH puffer oldatot, illetve 0,1 – 0,4 g (késhegynyi) eriokrómfekete T indikátort. Az így kapott oldatot a 0,02 M EDTA mérőoldattal titrálja meg és jegyezze fel a fogyásokat (V<sub>2</sub>), amely a minta kalcium- és magnéziumion együttes tartalmára utal majd. A titrálást borvörösből égszínkékre való átcsapásig (színállandóságig) végezze. (A számítás során az előző mérés adatait használja fel, hiszen a kalcium és magnézium együttes meghatározását már elvégezte.)

Számítás: Példa a mérési eredmény kiszámítására

Adatok:

$$V \text{ (vízminta)} = 100,0 \text{ cm}^3$$

$$c_n \text{ (EDTA)} = 0,0224 \text{ mol/dm}^3$$

Számítás-1: EDTA titerének meghatározása

$$V \text{ (EDTA átlag)} = 8,92 \text{ cm}^3 \text{ (a } 10 \text{ cm}^3 \text{ pontosan } 0,02 \text{ M MgSO}_4 \text{ standardra)}$$

$$M \text{ (Ca}^{2+}) = 40,08 \text{ g/mol}$$

$$M \text{ (Mg}^{2+}) = 24,32 \text{ g/mol}$$

ha:

$$10 \text{ cm}^3$$

$$0,02 \text{ M MgSO}_4\text{-al}$$

$$8,92 \text{ cm}^3 \text{ EDTA egyenértékű}$$





akkor:

az EDTA koncentrációja =  $10 \cdot 0,02 / 8,92$  azaz  $0,0224 \text{ M}$

mivel:

1 mol EDTA 1 mol fémmionnal lép reakcióba:

1 dm <sup>3</sup>	1 M EDTA mér	1 mol Ca <sup>2+</sup> -t
1 dm <sup>3</sup>	1 M EDTA mér	1 mol * 40,08 g/mol Ca <sup>2+</sup> -t
1 dm <sup>3</sup>	0,0224 M EDTA mér	0,0224 * 40,08 = 0,898 g Ca <sup>2+</sup> -t
1 cm <sup>3</sup>	0,0224 M EDTA mér	0,898 mg Ca <sup>2+</sup> -t

Tehát az EDTA oldat titere: 0,898 mg Ca<sup>2+</sup>.

A fenti számításhoz hasonlóan:

1 dm <sup>3</sup>	1 M EDTA mér	1 mol Mg <sup>2+</sup> -t
1 dm <sup>3</sup>	1 M EDTA mér	1 mol * 24,32 g/mol Mg <sup>2+</sup> -t
1 dm <sup>3</sup>	0,0224 M EDTA mér	0,0224 * 24,32 = 0,544 g Mg <sup>2+</sup> -t
1 cm <sup>3</sup>	0,0224 M EDTA mér	0,544 mg Mg <sup>2+</sup> -t

Tehát az EDTA oldat titere: 0,544 mg Mg<sup>2+</sup>.

### Számítás-2: Kalcium- és magnéziumion mennyiségének kiszámítása

Adatok:

A minta kalciumion tartalmára utaló  $V_1$  (átlag) = 12,1 cm<sup>3</sup>

A minta kalcium- és magnéziumion tartalmára együttesen utaló  $V_2$  (átlag) = 18,1 cm<sup>3</sup>

A vízminta kalciumion tartalma:

$$12,1 \text{ cm}^3 \cdot 0,898 \text{ mg/cm}^3 = 10,86 \text{ mg Ca}^{2+}$$

A vízminta magnéziumion tartalma:

$$(18,1 - 12,1) \text{ cm}^3 \cdot 0,544 \text{ mg/cm}^3 = 3,264 \text{ mg Mg}^{2+}$$

Mivel a titrálásnál 100 cm<sup>3</sup> mintából indult ki, a számítás során kapott kalcium és magnézium mennyiségét számítsa át 1000 cm<sup>3</sup>-re, hogy az értékek a megszokott mg/dm<sup>3</sup>-ben legyenek.

## 1.2 Tehát a minta kalciumion tartalma 108,6 mg/dm<sup>3</sup>, a minta magnéziumion tartalma 32,64 mg/dm<sup>3</sup>.

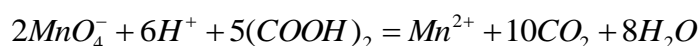
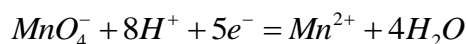
### 1.2.1 Redox kémiai egyensúlyon alapuló titrimetria

A redox reakción alapuló titrálásoknak az elve, hogy a meghatározandó komponenshez olyan ismert koncentrációjú oxidáló vagy redukáló hatású mérőoldatot adnak, amely a komponenst oxidálni vagy redukálni képes. A redoxi titrálások alapját a redox reakciók képezik. A reakció során a pozitívabb potenciálú partner oxidálni – azaz maga redukálódni –, a negatívabb potenciálú partner redukálni – azaz ő maga oxidálódni fog. A reakció végpontjának eléréséhez szükséges mérőoldat fogyásából kiszámítható a vizsgálandó komponens mennyisége. A titrálás során az ekvivalenciapontot a redoxpotenciál ugrásszerű változása jelzi. A potenciálugrás annál nagyobb, minél nagyobb a vizsgálandó oldat és a mérőoldat potenciálkülönbsége. A titrálás ekvivalenciapontjának meghatározása indikátorral vagy anélkül is történhet. A redoxi titrálásokat – mint minden más – többféleképpen lehet csoportosítani. Ebben az esetben a legcélszerűbb ezt, a titrálás során alkalmazandó mérőoldat redoxi sajátossága szerint megtenni. E szerint az oxidimetria témaköre az, amelyben a mérőoldat az oxidálószer, a reduktometria csoportjába pedig a redukáló jellegű mérőoldattal titráló módszerek tartoznak. Oxidimetria: permanganometria, kromatometria, jodometria, bromatometria. Reduktometria: sztannometria, merkurometria, kromometria.

#### 1.2.1.1 Vízminta kémiai oxigénigényének meghatározása permanganometriás módszerrel

A kémiai oxigénigény (KOI) azt a vízben lévő oldott és lebegő anyagok oxidációjához szükséges oxigén mennyiséget adja meg, amellyel egyenértékű oxidálószer fogyott azok – azaz a víz oxidálható anyagainak – oxidációjára. A vízben lévő oxidálható anyagok legnagyobb részét a szervesanyagok képezik, azonban mellettük például a nitrit-, a szulfid- és a vas(II) szervesetlen ionok is „fogyasztanak” oxidálószerrel. A KOI-t mg/dm<sup>3</sup> vagy mmol/dm<sup>3</sup> koncentrációban adják meg. A KOI meghatározási módja a minta várható szervesanyag tartalmától függ, így az ivóvizek KOI meghatározása savas közegben permanganometriás módszerrel (KOI<sub>ps</sub>), a felszíni vizeké és a szennyvizeké szintén savas közegben, de kromátos módszerrel (KOI<sub>k</sub> vagy KOI<sub>cr</sub>) történik.

A vízmintát feleslegben lévő, ismert térfogatú és koncentrációjú kálium-permanganát oldattal meghatározott ideig, meghatározott körülmények között forralják, ezt követően a redukálódott permanganát mennyisége közvetett titrálással meghatározható. A mérés kénsavas közegben 80–90 °C-on történik. A segéd mérőoldat oxálsav vagy nátrium-oxalát oldat. A titrálás során végbemenő reakciók:



Vegyszerek, eszközök*Kénsavas kálium-dikromát oldat**1:4 hígítású kénsav oldat**Kálium-permanganát mérőoldat (0,02 M (0,1 n))*

3,20 g kristályos kálium-permanganátot 500 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárban oldjon fel, majd mérőlombikban 1000 cm<sup>3</sup>-re töltse. Sötét, üveg dugós üvegben fénytől védve kell tárolni.

*Kálium-permanganát mérőoldat (0,002 M (0,01 n))**Nátrium-oxalát mérőoldat (0,05 M (0,1 n))*

6,7000 g 110 °C-on szárított nátrium-oxalátot desztillált vízben oldjon fel, majd mérőlombikban 1000 cm<sup>3</sup>-re töltse jelre.

*Nátrium-oxalát mérőoldat (0,005 M (0,01 n))**Desztillált víz, horzsakő, pipetta, buretta, Erlenmeyer lombikok.*A meghatározás menete

Ennél a módszernél még a mérés előtt el kell végezni néhány feladatot. Így például a használandó lombikokat kénsavas kálium-dikromát oldattal ki kell főzni, majd desztillált vízzel kiöblíteni, ugyanis a permanganát önbomlását az edény felületének állapota befolyásolja. A mérést a 300 mg/dm<sup>3</sup> feletti kloridion koncentráció is zavarja, így ekkor a savas közeg helyett a lúgos közeg biztosítását kell választani. Abban az esetben, ha a minta oxidálható szervesanyag tartalma nagy, akkor az eredmény megadásánál ezt figyelembe kell venni – hiszen a KOI meghatározással a víz oxidálható szervesanyag tartalmának megállapítása a fő cél.

A meghatározás első lépése a minta homogenizálása (rázza fel a mintát) – ha a minta inhomogén. Ezt követően Erlenmeyer lombikba mérjen ki 100 cm<sup>3</sup>-t a vízmintából ( $V_0$  (cm<sup>3</sup>)), majd adjon hozzá 5,0 cm<sup>3</sup> 1:4 hígítású kénsav oldatot. A kimért vízmintába tegyen 3 – 4 szem horzsakövet, majd forralja fel. Amikor a forrás megindul, adjon hozzá burettából 10,0 cm<sup>3</sup> kálium-permanganát oldatot ( $c_n = 0,002$  mol/dm<sup>3</sup>), majd tartsa 80 – 90 °C-on pontosan 10 percig ( $\pm 15$  s). Ezt követően adjon hozzá burettából 10,00 cm<sup>3</sup> nátrium-oxalát mérőoldatot ( $c_n = 0,005$  mol/dm<sup>3</sup>), majd az elszíntelenedett oldatot titrálja meg a kálium-permanganát oldattal. Az egyenértékpontot a feleslegbe kerülő kálium-permanganát rózsaszín színe jelzi. (Legalább fél percig maradjon meg a színe.) Következésképpen a titráláshoz nem szükséges indikátor. Jegyezze fel a mérőoldat fogyását ( $V_1$  (cm<sup>3</sup>)). Abban az esetben, ha az oldat forralás közben megbarnul, akkor a mérést hígított mintából újra el kell végezni. Szintén ismételendő a mérés, ha a mérőoldat fogyása meghaladja a 4,0 cm<sup>3</sup>-t, illetve a hígított minta esetén nem éri el a 2,0 cm<sup>3</sup>-t.

A mérés másik része a vakpróba és a faktorellenőrzés. A vakpróba esetében a minta desztillált víz, a meghatározás menete az előzővel azonos. Jegyezze fel a mérőoldat fogyását ( $V_2$  (cm<sup>3</sup>)), majd az előzőekben megtitrált, még meleg oldathoz adjon 10,00 cm<sup>3</sup> nátrium-oxalát oldatot. Ezt követően újra titrálja meg a mintát kálium-permanganát mérőoldattal addig, amíg a megjelenő halványrózsaszín szín fél percig megmarad. Szintén írja fel a mérőoldat fogyását ( $V_3$ (cm<sup>3</sup>)).

### A mérési eredmény megadása

$$\text{KOI}_{\text{ps}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right) = f \cdot 0,8 \cdot (V_1 - V_2) \cdot h$$

ahol:

h: hígítás esetén a hígítási arány

f: a mérőoldat faktora ( $10/V_3$ )

0,8: az oxigén egyenérték tömegéből és a cm<sup>3</sup>-ről dm<sup>3</sup>-re való átszámításból adódó tényező (mg/dm<sup>3</sup>).

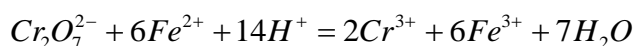
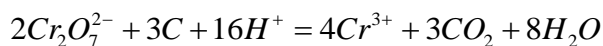
Az eredményt 2 mg/dm<sup>3</sup>-ig két tizedesig kell megadni, e fölött egy tizedesjegyre kerekítve adható meg.

### *1.2.1.2 Hulladéklerakó csurgalékvizének kémiai oxigénigény meghatározása kálium-dikromáttal*

Az előző fejezet alapfogalmait kiegészítve: a  $\text{KOI}_k$  vagy  $\text{KOI}_{\text{Cr}}$  az oldott és a lebegő anyagok oxidációjához szükséges, dikromáttal egyenértékű oxigén tömegkoncentrációja, amennyiben a vízminta kezelése dikromáttal az előírt módon megtörténik. A mérés a gyakorlatban többféle módon elvégezhető.

### A meghatározás menete – 1

A mintát Hg(II)-szulfáttal és tömény kénsavban oldott ezüstkatalizátort tartalmazó kálium-dikromát oldat ismert mennyiségével meghatározott időn keresztül forralja, miközben az oxidálható anyagok a dikromátot redukálják. A visszamaradó kálium-dikromátot vas(II)-ammónium-szulfát mérőoldattal, ferroin indikátor jelenlétében titrálja vissza. 1 mól dikromátion 1,5 mól oxigénnel (O<sub>2</sub>) egyenértékű.



### Vegyszerek, eszközök

1:1 hígítású kénsav

Ezüst-szulfátos kénsav

13,5 g ezüst-szulfátot oldjon fel 1000 cm<sup>3</sup> cc. kénsavban. Az oldódás melegítéssel gyorsítható. Az oldatot sötét üvegben tárolja.

Ferroin-indikátor oldat



**Kálium-dikromát oldat (0,041667 M; 0,25 N)**

12,2579 g kálium-dikromátot ( $M=294,19$  g/mol) oldjon fel kb.  $500\text{ cm}^3$  desztillált vízben, majd adjon hozzá  $100\text{ cm}^3$  koncentrált,  $1,84\text{ g/cm}^3$  sűrűségű kénsavat, majd desztillált vízzel töltsse fel  $1000\text{ cm}^3$ -re.

**Vas(II)-ammónium-szulfát oldat (0,25 N)**

98 g vas(II)-ammónium-szulfát \*  $6\text{H}_2\text{O}$ -t ( $M=392,14$  g/mol) oldjon fel  $500\text{ cm}^3$  desztillált víz és  $20\text{ cm}^3$  koncentrált kénsav elegyében, majd lehűlés után az oldatot desztillált vízzel töltsse  $1000\text{ cm}^3$ -re.

**Faktorozás:** Az oldatot naponta ellenőrizze a következők szerint.  $10\text{ cm}^3$  kálium-dikromát oldatot hígítson  $100\text{ cm}^3$ -re 1:1 hígítású kénsav oldattal, majd vas(II)-ammónium-szulfát mérőoldattal ( $\approx 0,25$  M-os) 2 – 3 csepp ferroin indikátor mellett titrálja meg. A vas(II)-ammónium-szulfát mérőoldat koncentrációját a következőképpen számítható ki:

$$c_n (\text{mol/dm}^3) = 10,0 * 0,25 / V = 2,5 / V$$

ahol:

$c_n$ : a vas(II)-ammónium-szulfát mérőoldat koncentrációja ( $\text{mol/dm}^3$ )

V: a vas(II)-ammónium-szulfát mérőoldat fogyása ( $\text{cm}^3$ )

0,25: kálium-dikromát oldat (0,041667 M; 0,25 N) koncentrációja

**Kálium-hidrogén-ftalát referencia oldat (2,0824 mmol/dm<sup>3</sup>)**

$105\text{ }^\circ\text{C}$ -on szárított kálium-hidrogén-ftalátból  $0,4251$  g-ot oldjon fel desztillált vízzel, majd egészítse ki  $1000\text{ cm}^3$ -re. Az oldat elméleti KOI értéke  $500\text{ mg/dm}^3$ .

**A meghatározás menete – 2**

Anton Paar mikrohullámú roncsoló teflon küvettájába mérjen be  $20,0\text{ cm}^3$  vízmintát és  $0,4$  g Hg(II)-szulfátot, majd  $10,0\text{ cm}^3$  kálium-dikromát mérőoldatot. Ezt követően lassan adagoljon hozzá  $30,0\text{ cm}^3$  ezüst-szulfátos kénsavat. A mikrohullámú roncsoló megfelelő programozásával,  $160\text{ }^\circ\text{C}$ -on  $0,5$  óra hosszan tartsa az elegyet.

A készülék lehűlése után mossa át az elegyet  $250\text{ cm}^3$ -es Erlenmeyer lombikba, kb.  $200\text{ cm}^3$ -re hígítsa fel, majd lehűlés után a feleslegben maradt dikromátot 1–2 csepp ferroin-indikátor oldat jelenlétében vas(II)-ammónium-szulfát mérőoldattal titrálja meg. Az átcsapás kékeszöldből  $\rightarrow$  vörösesbarnába, erősen savanyú közegben kevésbé éles, ezért a hígítást feltétlenül el kell végezni. Minden méréssorozathoz két vakpróbát kell készíteni. Vakpróbaként a mintát  $20,0\text{ cm}^3$  desztillált vízzel helyettesítse.

**Számítás 1 – 2: A mérési eredmény megadása**

$$KOI_k \left( \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{(V_1 - V_2) \cdot C \cdot 8000}{V_0}$$



ahol

$V_1$ : a vakmintára fogyott vas(II)-ammónium-szulfát mérőoldat térfogata ( $\text{cm}^3$ )

$V_2$ : a mintára fogyott vas(II)-ammónium-szulfát mérőoldat térfogata ( $\text{cm}^3$ )

$c_n$ : vas(II)-ammónium-szulfát mérőoldat koncentrációja ( $0,25 \text{ mol/dm}^3$ )

$V_0$ : a meghatározáshoz bemért minta térfogata ( $\text{cm}^3$ )

### A meghatározás menete – 3

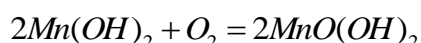
A  $\text{KOl}_k$  Macherey-Nagel Nanocolor típusú  $\text{KOl}$  (COD) tesztcsővel is meghatározható. A  $15000 \text{ mg/dm}^3$  felső méréshatárú tesztcsőbe a piktoqramnak megfelelően tegyen  $200 \mu\text{l}$  vízmintát. A csövet átfogatással jól keverje össze, majd tegye a blokkroncsolóba. A blokkroncsolóba tartsa  $30$  percig  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ -on a kálium-dikromátot és koncentrált kénsavat tartalmazó csövet. A minta szervesanyag tartalma eközben oxidálódik. A tesztcső lehűtése után, a készülékhez tartozó PF-12 hordozható fotométerrel, vak csővel szemben mérje meg a cső tartalmának fényelnyelését (abszorbanciáját).

### Számítás-3: A mérési eredmény megadása

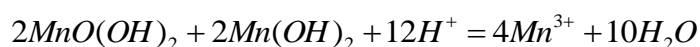
A tesztcső kódjának megadása után a készülék a belső kalibrációja segítségével közvetlenül a minta koncentrációját írja ki. A példa szerint a minta kromátos oxigénfogyasztása  $2,3 \text{ g/dm}^3$  volt.

#### 1.2.1.3 Vízminta oldott oxigén tartalmának meghatározása jodometriás módszerrel

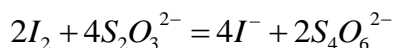
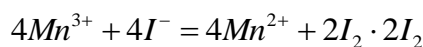
A víz oxigén háztartása szempontjából lényeges az oldott oxigén tartalma. A tiszta felszíni vizek oldott oxigénnel telítettek, a talajvizek már kevesebbet, a védett rétegvizek pedig már nem tartalmaznak oldott oxigént. A vizek oldott oxigén tartalmának jodometriás meghatározási módszerét Winkler Lajos dolgozta ki. A vizsgálandó vízmintában erősen lúgos közegben mangán(II)-hidroxid csapadék kerül előállításra. A keletkező csapadék reagál az oldott oxigénnel és a két vegyértékű mangán négy értékűvé oxidálódik:



A keletkező csapadék lúgos közegben oldhatatlan, erős savban viszont oldódik, így a maradék és a keletkezett csapadékokat kénsavban fel kell oldani. Ekkor a következő reakció játszódik le:



A minta mangán(III)ion tartalma kálium-jodidból elemi jódot tesz szabaddá, amely nátrium-tioszulfát oldattal keményítő indikátor mellett megtitrálható. A szabaddá vált jód, a mangán(II)-hidroxid csapadék által megkötött oldott oxigénnel egyenértékű. A következő reakciók játszódnak le:



### Vegyszerek, eszközök

Mangán(II)-szulfát oldat, Nátrium-hidroxidos kálium-jodid oldat, kénsav-oldat, 0,01 M nátrium-tioszulfát mérőoldat, keményítő oldat, Winkler palack, pipetta, Erlenmeyer lombikok, büretta.

### A meghatározás menete

Az oldott oxigén meghatározás akkor lesz pontos, ha már a mintavétel is hibamentes. A mintavételhez ún. Winkler palack használandó. A minta oldott oxigén meghatározását vagy a helyszínen kell elvégezni, vagy a laborban, azonban addig a mintát fixálni kell. A mérést az oxidáló és a redukáló anyagok, illetve a lebegő anyagok is zavarhatják. Jelenlétükben a mérést egy külön eljárás szerint kell végezni.

A meghatározás már a mintavétellel kezdődik, 100 – 150 cm<sup>3</sup> térfogatú mintavevő palackot (Winkler palack) töltsé túlfolyásig, majd zárja le. A vizsgálandó minta a palack teljes tartalma (V<sub>0</sub> (cm<sup>3</sup>)). Közvetlenül a mintavétel után pipettázzon a minta felszíne alá 1 cm<sup>3</sup> mangán(II)-szulfát oldatot (V<sub>1</sub> (cm<sup>3</sup>)) és 2 cm<sup>3</sup> nátrium-hidroxidos kálium-jodid oldatot (V<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup>)), majd tegye vissza a dugót, ügyelve arra, hogy légbuborék ne kerüljön a palackba, a palack többszöri átfordításával elegyítse a palack tartalmát. Ezt követően 5 percig hagyja leülepedni a kiváló csapadékot, majd néhányszor ismét fordítsa át a palackot. Az így fixált minta fénytől óvva 24 órán át eltartható. Mindezek és a csapadék újbóli ülepedése után adjon a mintához 5 cm<sup>3</sup> kénsav oldatot és forgassa át az edény tartalmát, amíg az összes csapadék feloldódik. Ezt követően a mintavételi palackból pipettával mérjen ki adott térfogatú mintát (V<sub>3</sub> (100 cm<sup>3</sup>)) Erlenmeyer lombikba. A mérés utolsó szakasza a titrálás. Titrálja a mintát nátrium-tioszulfát mérőoldattal (c<sub>n</sub>= 0,01 mol/dm<sup>3</sup>) és a szalmaszárga színt elérésekor adjon a mintához 2 cm<sup>3</sup> keményítő oldatot. Titrálja tovább a mintát, az egyenértékpontot a kék szín eltűnése jelzi. Jegyezze fel a mérőoldat fogyását (V<sub>4</sub> (cm<sup>3</sup>)). Legalább három párhuzamos eredmény átlagából számoljon majd (V<sub>4</sub> átlag (cm<sup>3</sup>)).



A mérési eredmény megadása

$$c_{n_{O_2}} \left( \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{V_{4\text{átlag}} \cdot c_{n(Na_2S_2O_3)}}{V_3 \cdot 4} \cdot f$$

$$c_{m_{O_2}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{V_{4\text{átlag}} \cdot c_{n(Na_2S_2O_3)} \cdot M_{O_2} \cdot 1000}{V_3 \cdot 4} \cdot f$$

$$f = \frac{V_0}{V_0 - (V_1 + V_2)}$$

$$M(O_2) = 32 \text{ g/mol}$$

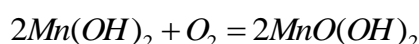
#### 1.2.1.4 Biokémiai oxigénigény meghatározása

A biokémiai oxigénigény (BOI vagy BOD (Biochemical Oxygen Demand)) a vizekben levő biológiailag lebontható szerves anyagok aerob úton való mikrobiális (elsősorban bakteriális) lebontásához szükséges oxigénfogyasztást jelenti. A víz szervesanyag tartalmának mérése a biológiai lebomlás során általában 5 nap időtartam alatt elfogyasztott oxigén mennyisége alapján történik (BOI<sub>5</sub>), mértékegysége mg O<sub>2</sub>/dm<sup>3</sup>. A teljes biokémiai oxigénigény (TBOI) a szerves szennyezők teljes lebontásához szükséges oxigén mennyisége.

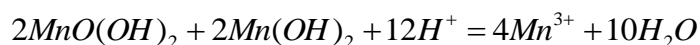
A fentiekből adódóan, a BOI meghatározása során a minta oldott oxigén tartalmát kell megmérni az inkubációs periódus (leggyakrabban 5 nap, de lehet ennél hosszabb is, akár 20 nap) előtt és után. Az inkubációs periódus előtt és után mért oldott oxigéntartalom különbsége mg/dm<sup>3</sup>-ben megadva adja a BOI értékét.

Az oldott oxigén meghatározása történhet elektrokémiai módszerrel (oxigén elektród), klasszikus analitikai módszerrel (jodometriásan) és respirométerrel. Ez utóbbi teljesen automatikusan méri egy nyomá szenzor segítségével a 20 °C-on inkubált mintában az oxigénfogyás által okozott nyomáscsökkenést. Ekkor az 5 nap alatt mért nyomáscsökkenés a BOI<sub>5</sub>-el arányos. A következőkben a jodometriás meghatározás kerül ismertetésre.

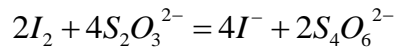
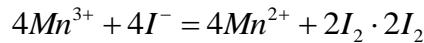
A vizek oldott oxigén tartalmának jodometriás meghatározási módszerét Winkler Lajos dolgozta ki. A vizsgálandó vízmintában erősen lúgos közegben mangán(II)-hidroxid csapadék kerül előállításra. A keletkező csapadék reagál az oldott oxigénnel és a két vegyértékű mangán négy értékűvé oxidálódik:



A keletkező csapadék lúgos közegben oldhatatlan, erős savban viszont oldódik, így a maradék és a keletkezett csapadékokat kénsavban fel kell oldani. Ekkor a következő reakció játszódik le:



A minta mangán(III)ion tartalma kálium-jodidból elemi jódot tesz szabaddá, amely nátrium-tioszulfát oldattal keményítő indikátor mellett megtrálható. A szabaddá vált jód, a mangán(II)-hidroxid csapadék által megkötött oldott oxigénnel egyenértékű. A következő reakciók játszódhatnak le:



### Vegyszerek, eszközök

Mangán(II)-szulfát oldat, Nátrium-hidroxidos kálium-jodid oldat, kénsav-oldat, 0,01 M nátrium-tioszulfát mérőoldat, keményítő oldat, Winkler palack, pipetta, Erlenmeyer lombikok, büretta.

### A meghatározás menete

A mintavételhez 2 db ún. Winkler palack használandó. Az egyik palack tartalma esetében fixálja a mintát és az alábbi leírat szerint járjon el a mintavételt követően. A másik palack tartalmát tartsa 20 °C-on, a laboratórium hőmérsékletén majd ezen inkubációs időszak után ugyanúgy végezze el az oldott oxigén meghatározását.

A meghatározás már a mintavétellel kezdődik, 100 – 150 cm<sup>3</sup> térfogatú mintavevő palackot töltsé túlfolyásig, majd zárja le. A vizsgálandó minta a palack teljes tartalma (V<sub>0</sub> (cm<sup>3</sup>)). Közvetlenül a mintavétel után pipettázzon a minta felszíne alá 1 cm<sup>3</sup> mangán(II)-szulfát oldatot (V<sub>1</sub> (cm<sup>3</sup>)) és 2 cm<sup>3</sup> nátrium-hidroxidos kálium-jodid oldatot (V<sub>2</sub> (cm<sup>3</sup>)). Ügyelve arra, hogy légbuborék ne kerüljön a mintába, zárja le a palackot, majd elegyítse az edény tartalmát – a palack többszöri átfordításával. Ezt követően 5 percig hagyja leülepedni a csapadékot, majd néhányszor ismét fordítsa fel a palackot. Az így fixált minta fénytől óvva 24 órán át eltartható. Mindezek és a csapadék újbóli ülepedése után adjon a mintához 5 cm<sup>3</sup> kénsav oldatot és addig forgassa az edény tartalmát, amíg az összes csapadék feloldódik. Ezt követően a mintavételi palack teljes tartalmát töltsé át egy Erlenmeyer lombikba, vagy a palackból pipettával mérjen ki adott térfogatú mintát (V<sub>3</sub> (100 cm<sup>3</sup>)) Erlenmeyer lombikba.

A mérés utolsó szakasza a titrálás. Titrálja a mintát nátrium-tioszulfát mérőoldattal (c<sub>n</sub>= 0,01 mol/dm<sup>3</sup>) és a halványárga színt eléréskor adjon a mintához 2 cm<sup>3</sup> keményítő oldatot. Titrálja tovább a mintát, az egyenértékpontot a kék szín eltűnése jelzi. Jegyezze fel a mérőoldat fogyását (V<sub>4</sub> (cm<sup>3</sup>)). Legalább három párhuzamos eredmény átlagából számoljon majd (V<sub>4</sub> átlag (cm<sup>3</sup>)).

### A mérési eredmény megadása – oldott oxigén tartalom

$$c_{n_{O_2}} \left( \frac{mol}{dm^3} \right) = \frac{V_{4\text{átlag}} \cdot c_{n(Na_2S_2O_3)}}{V_3 \cdot 4} \cdot f$$

$$c_{m_{O_2}} \left( \frac{mg}{dm^3} \right) = \frac{V_{4\text{átlag}} \cdot c_{n(Na_2S_2O_3)} \cdot M_{O_2} \cdot 1000}{V_3 \cdot 4} \cdot f$$

$$f = \frac{V_0}{V_0 - (V_1 + V_2)}$$

$$M(\text{O}_2) = 32 \text{ g/mol}$$

Adatok:

$$c_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01 \text{ mol/dm}^3 \text{ (Merck vegyszer)}$$

$$V \text{ (mérőoldat fogyasztás)} = 12,6 \text{ cm}^3$$

$$V \text{ (Winkler-palack)} = 305 \text{ cm}^3$$

$$V \text{ (vízminta)} = 100 \text{ cm}^3$$

Számítás:

1 cm <sup>3</sup>	1 M-os Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oldat	8 mg oxigént mér
1 cm <sup>3</sup>	0,01 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oldat	0,08 mg oxigént mér
12,6 cm <sup>3</sup>	0,01 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> oldat	12,6 * 0,08 = 1,008 mg oxigént mér

ha

$$1,008 \text{ mg oxigén} \quad 100 \text{ cm}^3 \text{ mintában van}$$

akkor

$$1000 \text{ cm}^3 \text{ mintában} \quad 10,08 \text{ mg oxigén van.}$$

A lecsapás során a pontosan kalibrált 305 cm<sup>3</sup>-es palackból 2 + 1 összesen 3 cm<sup>3</sup> vízminta távozott. Tehát a valóságban 305 - 3, azaz 302 cm<sup>3</sup> vízminta oldott oxigéntartalmát mértük. Így a 100 cm<sup>3</sup> titrált minta valójában 100 \* 305 / 302 cm<sup>3</sup> azaz 101 cm<sup>3</sup>, ami 1%-os hibát jelent.

*Mintapélda a BOI megadására:*

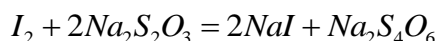
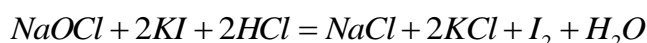
Az 5. napon mért oldott oxigén: 10,08 mg/dm<sup>3</sup>

Az első napi oldott oxigén: 12,1 mg/dm<sup>3</sup>

A BOI<sub>5</sub>-értéke tehát: 12,1 - 10,08 = 2,02 mg/dm<sup>3</sup>.

#### 1.2.1.5 Uszodavíz nátrium-hipoklorit tartalmának meghatározása

Az uszodavíz, a háztartási fehérítők egy részéhez hasonlóan aktív klórt (nátrium-hipokloritot) tartalmaz. A nátrium-hipoklorit tartalom jodometriásan meghatározható. A mérés során, savas közegben, kálium-jodid jelenlétében a nátrium-hipoklorittal egyenértékű jód keletkezik, amely mennyiség nátrium-tioszulfát mérőoldat segítségével meghatározható.



Vegyszerek, eszközök

0,01 M Nátrium-tioszulfát mérőoldat, 10 % Kálium-jodid oldat, 10 % Sósav oldat, Keményítő indikátor oldat, pipetta, Erlenmeyer lombikok, főzőpohár, büretta.

A meghatározás menete

Az uszodavíz mintából Erlenmeyer lombikba, mérjen ki 10,0 cm<sup>3</sup> -t, majd – a sorrendet betartva – adjon hozzá 5,0 cm<sup>3</sup> kálium-jodid oldatot, ezt követően 10,0 cm<sup>3</sup> sósav oldatot. Az így kapott sötétbarna színű oldatot titrálja meg a nátrium-tioszulfát mérőoldattal a szalmasárga színűre. Az így félig megtitrált oldathoz adjon 3 cm<sup>3</sup> keményítő oldatot, amely sötétkék színű lesz. Mindezek után titrálja tovább az oldatot, amíg az elszíntelenedik. Jegyezze fel a fogyásokat, legalább három párhuzamos eredmény eléréséig ismételje meg a titrálást.

Számítás: Példa a mérési eredmény megadására

1 cm <sup>3</sup>	1M nátrium-tioszulfát oldat	35,45 mg klórt mér
10,5 cm <sup>3</sup>	1M nátrium-tioszulfát oldat	10,5 * 35,45 mg klórt mér
10,5 cm <sup>3</sup>	0,01M nátrium-tioszulfát oldat	x=10,5 * 35,45 / 100 mg klórt mér

x=3,72 mg klór van a 100 cm<sup>3</sup> mintában

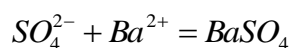
1000 cm<sup>3</sup> uszodavízben 10 \* 3,72 = 37,2 mg klór van. Tehát az uszodavíz klórtartalma 37,2 mg/dm<sup>3</sup>.

**1.3 GRAVIMETRIA**

A gravimetria tömeg meghatározása szerinti klasszikus analitikai módszer. A gravimetria módszere során a meghatározandó komponenst az oldatból csapadék formájában leválasztják – klasszikus vagy elektrokémiai úton –, majd a csapadékot az anyalúgtól elkülönítik, aztán kezelik, végül tömegének meghatározása után a sztöchiometria törvényeit figyelembe véve visszaszámolható a kérdéses komponens mennyisége. Elsősorban szerves ionok mennyiségi meghatározására alkalmas.

**1.3.1 Vízminta szulfáttartalmának meghatározása gravimetrián**

A szulfátionok savas közegben báriumionokkal fehér színű, oldhatatlan bárium-szulfát csapadékot képeznek. A csapadék tömege szűrés és izzítás után megmérhető, majd ebből kiszámolható a minta szulfáttartalmának koncentrációja.

Vegyszerek, eszközök

1:2 hígítású sósav oldat, c<sub>m</sub> = 50 g/dm<sup>3</sup> bárium-klorid oldat, szűrő, szűrőpapír, szárítószekevény, izzítókemence, exsikkátor, analitikai mérleg.

### A meghatározás menete

A meghatározást a minta lebegőanyag és kolloid tartalma zavarja, ezért azokat a mérés előtt szűréssel el kell távolítani. A meghatározáshoz mérjen ki 100 – 250 cm<sup>3</sup> vízmintát (V (cm<sup>3</sup>)) – a várható szulfátion koncentrációtól függően. Ezt követően adjon a mintához – 100 cm<sup>3</sup>-ként – 2 cm<sup>3</sup> 1:2 hígítású sósav oldatot, majd állandó keverés mellett forrásig melegítse azt, végül 5 cm<sup>3</sup> c<sub>m</sub> (BaCl<sub>2</sub>) = 50 g/dm<sup>3</sup> bárium-klorid oldatot adjon hozzá – lassú ütemben. Az így kapott oldatot kb. 1 percig kevergesse, majd tartsa 1 órán át vízfürdőn, aztán 8 – 18 órán át szobahőmérsékleten. Ezt követően a mintát dekantálva szűrje le. A csapadék mosása után a csapadékos szűrőpapírt szárítószekrényben 105 °C-on szárítsa 1 órán át, majd tegye előzetesen kiizzított és analitikai mérlegben lemért (m<sub>1</sub> (g)) izzító tégelybe. A szűrőpapírt hamvassza el, majd a csapadékot izzítókemencében 600 – 850 °C-on tömegállandóságig izzítsa ki. Ezek után tégellyel együtt tegye exsikkátorba, hagyja lehűlni, majd analitikai mérlegben mérje meg a tömegét (m<sub>2</sub> (g)).

### A mérési eredmény megadása

$$c_{SO_4^{2-}} \left( \frac{mg}{dm^3} \right) = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 411,5}{V}$$

ahol:

411,5: a bárium-szulfátról szulfátra, illetve a cm<sup>3</sup>-ről dm<sup>3</sup>-re való átszámításból adódó tényező.



## 2 ELEKTROKÉMIAI ANALITIKAI MÓDSZEREK

Az elektrokémiai analitikai módszerek a „kis műszeres” módszerek közé tartoznak. Ezek a potenciometria, a konduktometria, a coulometria és a voltametria. Ebben a jegyzetben potenciometriás és konduktometriás mérésekre talál példát.

### 2.1 POTENCIOMETRIA

A potenciometria az elektródpotenciálok, illetve az elektromotoros erő mérésén alapuló módszer. A méréshez kialakítandó elektrokémiai cellában az elektród, az elektromosan vezető oldattal vagy gázzal kapcsolatban lévő fémes vezető. Az elektromosan vezető oldat, azaz a szabadon mozgó ionokat tartalmazó oldat az elektrolit. Az elektródreakció során az elektrolit és az abba merülő elektród határfelületén kialakuló két töltésréteg potenciál különbsége tulajdonképpen az elektródpotenciál. Ennek kialakulása, nagysága az elektród és az elektrolit anyagi minőségétől, az elektródreakcióban résztvevő ion koncentrációjától, illetve a hőmérséklettől és a nyomástól függ.

A potenciometriás mérőrendszer mérőcellából és a jelmérő, a -feldolgozó, a -átalakító, a -közlő egységekből áll. A mérőrendszer központi része a mérőcella. Ez tulajdonképpen egy galváncella, amely a vizsgálandó oldatba merülő elektródok potenciálkülönbségének megfelelő jelet ad. A rendszer további részei csak a már keletkezett jelet dolgozzák fel és az eredményt kijelzik.

#### 2.1.1 Vízminta pH értékének meghatározása

A pH mérés a direkt potenciometrikus módszerek közé sorolható. A módszer előnye, hogy gyorsan, kevés eszközzel és egyszerű előkészítéssel elvégezhető. A  $pH = -\lg a_{H^+}$ , azaz a potenciál méréséhez olyan elektródot kell alkalmazni, amely elektródpotenciáljának kialakításában a hidrogénion vesz részt. Ilyen, a pH méréshez használható indikátor elektródok – például a hidrogén-, a kinhidron-, az antimon- és az üvegelektrod. A felsoroltak közül leggyakrabban az üvegelektrodot alkalmazzák. Mivel az elektródpotenciál meghatározása csak „valamihez” képest végezhető el, viszonyító elektródként másodfajú elektródot – kalomel ( $Hg_2Cl_2$ ) vagy ezüst alapút ( $AgCl$ ) – használnak. A mérés kevesebb eszközzel való megvalósítása és egyszerűbbé tétele végett napjainkban már a két elektród egy testbe épített változatát, a kombinált üvegelektrodot alkalmazzák.

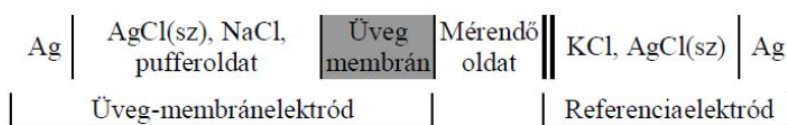
A pH mérésre összeállított mérőcella – kalomel viszonyító elektródot alkalmazva – a következőképpen írható le:

$Hg / Hg_2Cl_2 ; KCl$  (telített) : vizsg.oldat : üvegmembrán : puffer KCl oldat;  $AgCl/Ag$

A mérés során a mérőcella érzékeli a vizsgálandó oldat hidrogénion koncentrációját, azzal arányos feszültség jelet ad a műszernek, amely az adott hőmérsékleten

arányos pH értéket jelez. Mivel a pH erősen függ a hőmérséklettől, az oldatok hőmérsékletének megfelelően mindig kell hőmérséklet kompenzációt végezni. A gyakorlati pH mérés előkészítéseképpen a készülék pH skáláját ismert pH-jú puffer oldatokkal kell kalibrálni. Ezt a folyamatot illesztésnek is hívják. Az illesztés minden készüléknél más-más módon történik, leírását a gépkönyv tartalmazza. A pufferek kiválasztásához – az illesztés előtt – célszerű a vizsgálandó oldat pH-ját indikátorpapírral megközelítőleg meghatározni.

A méréshez olyan indikátor elektródot kell használni, amelynek a potenciálja az adott hőmérsékleten a pH egyértelmű függvénye. Így a mérés során a vízmintába merített indikátor és referencia elektród között kialakuló potenciálkülönbség mérhető és a pH mérő készülék már a minta pH értékét jelzi ki.



### Vegyszerek, eszközök

Desztillált víz, 0,1 M sósav oldat, puffer oldatok, pH mérő készülék

### A meghatározás menete

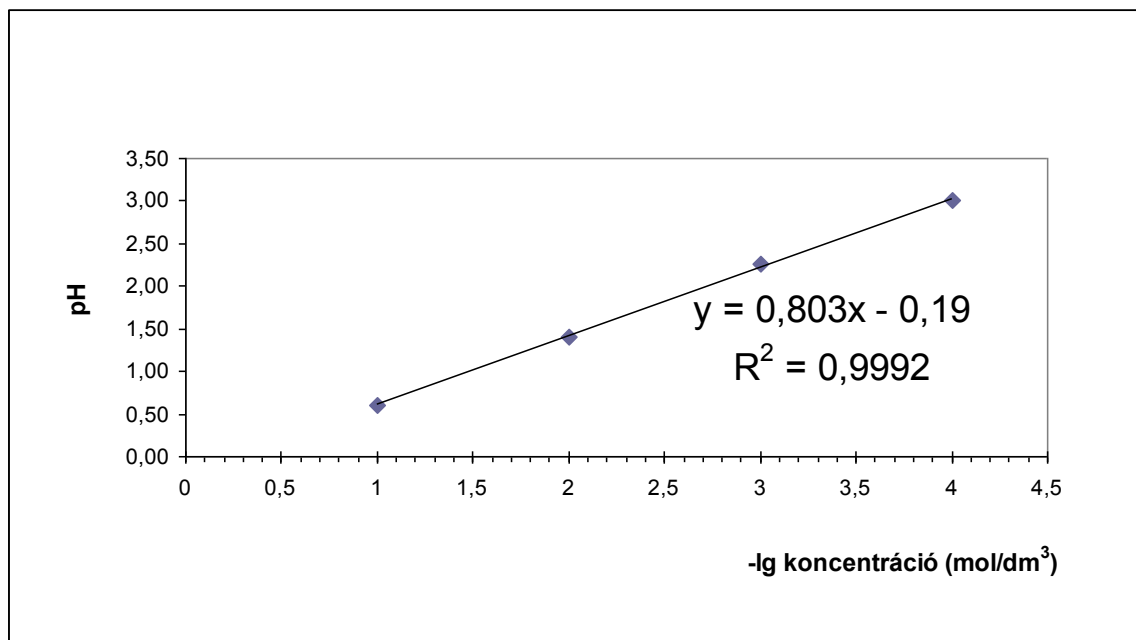
- Kapcsolja be a készüléket (on/off/).
- Csatlakoztassa a mérés céljának megfelelő elektródot (pH-mérő vagy vezetőképesség mérő).
- Ha nem a megfelelő elektródot érzékeli a készülék, akkor a MODE gombbal és a megfelelő nyilakkal változtassa ezt meg.
- A pH nagymértékben függ a hőmérséklettől, ezért hőmérséklet-érzékelőt is csatlakoztasson (felül piros, alul fekete).
- Készítse el az alábbi oldatsorozatokat, a rendelkezésre álló 0,1 mol/dm<sup>3</sup>-es oldatokból, tízszeres hígítással. Minden oldatból 100 cm<sup>3</sup>-t.
  - o Sósav hígítási oldatsorozat: 0,10 M, 0,01 M, 0,001 M, 0,0001 M oldatok.
  - o Ecetsav hígítási oldatsorozat: 0,10 M, 0,01 M, 0,001 M, 0,0001 M oldatok.
- Kalibrálja a készüléket:
  - o Az elektródot öblítse le desztillált vízzel, majd kívülről törölje szárazra szűrőpapír segítségével.
  - o Mérés során az elektródot merítse a mérendő oldatba úgy, hogy az oldat az elektródot teljesen ellepje.
  - o Töltse a 7,00 pH-jú puffer oldatot az 50 ml-es főzőpohárba.



- Nyomja meg a CAL gombot a készüléken.
  - Ellenőrizze, hogy a 7,00 pH-jú puffer szerepel az első helyen a pufferek között.
  - Nyomja meg a CAL gombot ismételten. RINSE ELEKTROD AND TAKE pH : 7,00 puffer.
  - Öblítse le az elektródot, szárítsa meg, majd merítse a 7-es pH-jú puffer oldatba.
  - Nyomja meg a CAL gombot, a készülék megvárja míg az elektród egyensúlyba kerül az oldattal (a villogás megszűnik), majd kéri a következő puffert.
  - Helyezze az elektródot a 4-es pH-jú oldatba, nyomja meg a CAL gombot, majd várja meg az egyensúly beálltát (a villogás megszűnik).
  - Megjelenik a SUCESSFULL jelzés.
  - Nyomja meg a MODE gombot. A kalibrálás kész.
- Helyezze az elektródot a minta oldatba és várja meg az egyensúly beálltát. Az összes mintával hasonlóan járjon el.
  - Jegyezze fel a mért pH értékeket. A pH érték mellett mindig fel kell tüntetni a mérési hőmérsékletet is.

#### A mérési eredmény megadása

A mért értékeket foglalja össze táblázatban, majd ábrázolja diagramon. Példa:



## 2.2 KONDUKTOMETRIA

A vezetőképesség mérést más néven konduktometriának nevezik. Elektromos vezetés szempontjából az anyagok a vezetők, a félvezetők és a szigetelők csoportjába sorolhatók. Az elektromos áram töltéssel rendelkező részecskék irányított mozgása. A részecskék elektronok vagy ionok lehetnek, ettől függően első- vagy másodrendű vezetőkől lehet beszélni. Az elsőrendű vezetőkben – mint például a fémekben – az elektromos áram elektronok által kerül „szállításra”, éppen ezért elektronvezetőknek is nevezik őket. A másodrendű vezetőkben, más néven ionvezetőkben az elektromos áram vezetése ionok által történik. Ebbe a csoportba sorolhatók például az elektrolit oldatok. Ebben a jegyzetben a környezeti analitikai szempontból lényeges, elektrolit oldatok vezetőképességéről lesz szó. Ionokat tartalmazó oldatban, elektromos térerősség hatására, az indifferent elektródok között megindul az ionok vándorlása. Az elektromos vezetés az ellenállás reciproka, ez a következő képlettel írható fel:

$$G = \frac{1}{R}$$

ahol:

R: az ellenállás ( $\Omega$ ),

G: az elektromos vezetés ( $S = 1/\Omega$ ); (a gyakorlatban: mS;  $\mu S$ )

A hőmérséklet növelésével az oldatok fajlagos vezetőképessége nő. Az oldat vezetését az oldatban lévő összes ion befolyásolja, így az oldószer vezetőképességére is figyelni kell. Ez – az oldószer kismértékű disszociációja miatt – általában kicsi. Az oldószer a dielektromos állandójától függően változtathatja az oldat fajlagos vezetőképességét. A mérés során a használt oldószer vezetőképességét is meg kell mérni, és ha szükséges, akkor azt a mért adatból ki kell vonni. A cellaállandó az adott elektródpárra jellemző hányados, ismert vezetőképességű oldattal – általában kálium-klorid oldattal – határozható meg. Az oldatok vezetése az elektrolit oldatban lévő ionok mennyiségétől és minőségétől is függ. Ha az oldat vezetéséhez hozzájáruló ionok vezetőképességét kell meghatározni, akkor az a moláris vezetőképességgel ( $\Lambda_c$ ) tehető meg.

A konduktometriás mérőrendszerrel az elektrolit oldatok vezetőképesség mérése két elektród közé eső elektrolit réteg ellenállásának mérésén alapul. Ennek megfelelően a konduktometriás mérőrendszer fő részei a mérőcella, a mintatartó edény, a konduktométer és az egyéb kiegészítő tartozékok. A vizsgálandó minta befogadására a mintatartó edény – például főzőpohár – szolgál.

A vezetőképesség méréshez az ún. harangelektrodok használhatók. Ezek védő üvegharangba rögzített, kolloid platínával bevont platina elektródok. Az ún. merülő vagy az ún. háromelektrodos változataik közül lehet a megfelelőt kiválasztani.

A konduktométer tulajdonképpen ellenállásmérő készülék, a cella ellenállását méri. A műszerben jelátalakító, erősítő és jelközlő egység is van. A jelközlőről már a vezetőképesség olvasható le. A készülékek régebbi típusai kétskálások, azonban napjainkra már a digitális kijelzésűek terjedtek el. A kétskálás készüléknél a méréstartománytól függően kell az egyik vagy a másik skálát leolvasni.

A direkt konduktometria egyik lehetősége, hogy – adott hőmérsékleten – ismert koncentrációjú oldatok és azok vezetőképességeinek ismeretében kalibrációs egyenes – az „x” tengelyen a koncentráció értékek, az „y” tengelyen a vezetőképességi értékek szerepelnek – vehető fel, amely segítségével megadható a vizsgálandó oldat koncentrációja. Ebben az esetben nem szükséges a cellaállandó meghatározása, viszont a méréseket ugyanazzal az elektróddal kell elvégezni. Ez akkor használható, ha a vizsgálandó oldatok vezetését egy komponens határozza meg, vagy az oldatok vezetését meghatározó komponensek és azok arányai azonosak. A direkt konduktometria másik lehetősége a fajlagos vezetőképességen keresztül való koncentrációmérés, ekkor a mérést a cellaállandó meghatározásával kell kezdeni.

A vezetőképesség, illetve a fajlagos vezetőképesség meghatározása a vízvizsgálatok alap paraméterei közé tartozik. Az oldatok vezetése az összes oldott sótartalomra jellemző érték. Vizekben, talajokban ezzel a módszerrel az ionok jelenléte és mennyisége mérhető.

#### 2.2.1 Ismeretlen koncentrációjú NaCl oldat koncentrációjának meghatározása vezetőképesség méréssel

##### Vegyszerek, eszközök

1 M nátrium-klorid oldat, desztillált víz, mérőlombikok, pipetta, szűrőpapír, vezetőképesség mérő készülék.

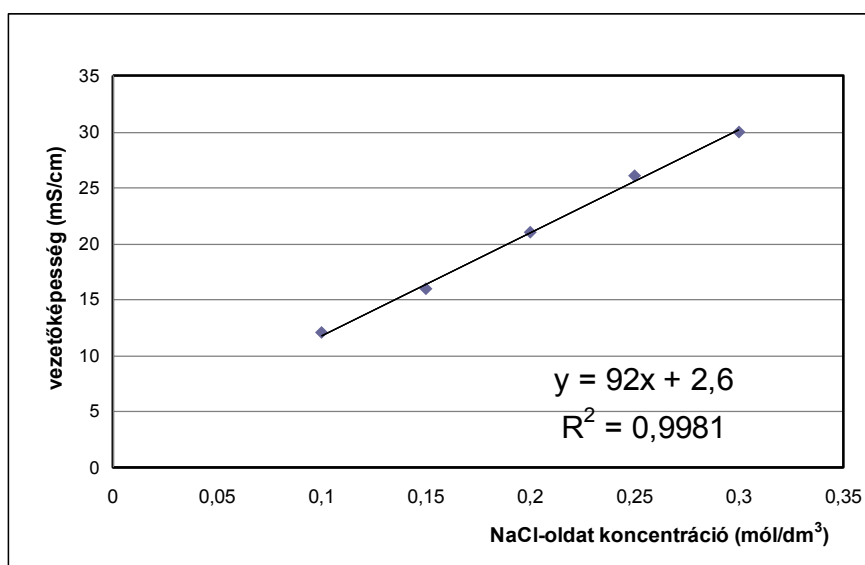
##### A meghatározás menete

- Kapcsolja be a készüléket (on/off/).
- Csatlakoztassa a mérés céljának megfelelő elektródot (pH-mérő vagy vezetőképesség mérő).
- Ha nem a megfelelő elektródot érzékeli a készülék, akkor a MODE gombbal és a megfelelő nyilakkal változtassa ezt meg.
- A vezetőképesség nagymértékben függ a hőmérséklettől, ezért hőmérséklet-érzékelőt is csatlakoztasson (felül piros, alul fekete).
- A készüléket nem kell kalibrálni.
- A készülék pontossága ellenőrizhető a megfelelő standarddal.
- Az előre elkészített 1,0000 M NaCl oldatból hígítással készítse el az alábbi oldatsorozatot:

- 1-es lombik: 100 cm<sup>3</sup> 0,10 M oldat: 10 cm<sup>3</sup> 1,000 M + 90 cm<sup>3</sup> desztillált víz
  - 2-es lombik: 100 cm<sup>3</sup> 0,15 M oldat: 15 cm<sup>3</sup> 1,000 M + 85 cm<sup>3</sup> desztillált víz
  - 3-as lombik: 100 cm<sup>3</sup> 0,20 M oldat: 20 cm<sup>3</sup> 1,000 M + 80 cm<sup>3</sup> desztillált víz
  - 4-es lombik: 100 cm<sup>3</sup> 0,25 M oldat: 25 cm<sup>3</sup> 1,000 M + 75 cm<sup>3</sup> desztillált víz
  - 5-ös lombik: 100 cm<sup>3</sup> 0,30 M oldat: 30 cm<sup>3</sup> 1,000 M + 70 cm<sup>3</sup> desztillált víz
- Az elektródot öblítse le desztillált vízzel, majd kívülről törölje szárazra szűrőpapír segítségével.
  - A mérés során az elektródot merítse a mérendő oldatba úgy, hogy az oldat az elektródot teljesen ellepje.
  - A mérést mindig a legkisebb koncentrációjú oldat vezetőképességének meghatározásával kezdje (1-es számú lombik tartalma, a vizsgálatot pedig az ismeretlen koncentrációjú oldat vezetőképességének meghatározásával fejezze be).
  - A műszer méréshatára automatikusan követi a mért értéket. Figyeljen a mértékegységre:  $\mu\text{S/cm}$ ,  $\text{mS/cm}$ .
  - Jegyezze fel a mért értékeket.

#### A mérési eredmény megadása

A mért értékeket foglalja össze táblázatban, majd ábrázolja diagramon. Az egyenes egyenletének segítségével határozza meg az ismeretlen oldat koncentrációját. Példa:



## 3 OPTIKAI MÓDSZEREK A KÉMIAI ANALITIKÁBAN

A kémiai analitikai optikai mérési módszerek közé az emissziós színképelemzési módszerek, a lángspektrometria, az atomabszorpciós spektrofotometria, a molekulaabszorpción alapuló fotometriás módszerek, a fluoreszcenciás módszerek, a nefelometria és a turbidimetria sorolhatók. Ez a jegyzet a fenti módszerek közül az UV-VIS spektrofotometriára és az atomabszorpciós spektrofotometriára mutat be példákat.

Ha az elektromágneses sugárzás valamilyen fényáteresztő anyagba ütközik, akkor a sugárzás egy részét az anyag elnyeli – abszorbeálja –, más részét visszaveri – reflektálja –, a többi részét pedig áteresztí – transzmittálja. Ha az anyag teljesen fekete, akkor a fénysugárzást teljes mértékben elnyeli, ha az anyag átlátszatlan fehér, akkor a fénysugárzást teljes mértékben visszaveri. Az, hogy az anyag a ráeső fény intenzitásának hányad részét nyeli el, az anyagi minőségtől függ. Az elektromágneses sugárzás intenzitása az adott energiájú és hullámhosszú fotonok időegységenkénti száma. A fény intenzitása az áteresztő anyagon áthaladva csökken. A fényelnyelés törvénye a spektrofotometria alapegyenlete, a felfedezői, megfogalmazói nevéből adódóan az ún. Bouguer-Lambert-Beer- vagy Lambert-Beer törvény. A híg oldatokra vonatkozó egyesített törvény a következőképpen írható fel:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

ahol:

A: az abszorbancia (más néven extinkció)

$I_0$ , I: a beeső és a kimenő fény intenzitása

$\varepsilon$ : a moláris abszorpciós koefficiens ( $\text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$ )

c: a molkoncentráció ( $\text{mol}/\text{dm}^3$ )

l: a rétegvastagság (cm), azaz a fénysugár mintában megtett úthossza.

A minta fényelnyelése mellett felírható a fényáteresztő képessége is. Ez a transzmittanciával (T) tehető meg:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100$$

$$A = -\lg \frac{I}{I_0} = -\lg T$$

Az abszorbancia additív tulajdonság, vagyis a többkomponensű mintában lévő komponensek a koncentrációjuk és a moláris abszorpciós együtthatójuktól függően nyelik el a fényt. Éppen ezért a mintát olyan hullámhosszúságú fényel kell megvilágítani, amelynél a vizsgálandó komponensnek az abszorpciós maximuma

található. Tehát a minta mennyiségi elemzése előtt először minőségi elemzést kell végezni. Így, a többi komponens fényelnyelése csak háttér jellegű lesz. A mérést fizikai, kémiai problémák zavarhatják meg. Kémiai probléma lehet, hogy a mintában a vizsgálandó komponens valamilyen kémiai reakcióban vesz részt, és így egy része átalakul. Ez az abszorbancia csökkenésével jár, az pedig hibás koncentráció megadást eredményez. A fizikai problémák leginkább a méréshez használt készülékekre vezethetők vissza. A spektrofotometria módszere alapjaiban abban különbözik a fotometriától, hogy nemcsak a látható hullámhossz tartományban alkalmazható, a fényforrás folytonos sugárzású; a monokromatikus fény előállítása nem színszűrő, hanem monokromátor közreműködésével történik. Az adott méréshez megfelelő hullámhossz kiválasztása egyszerűen megtehető, kézi vagy automatikus módon. A gyakorlati életben a készülékek egy- és két fényutas típusai is megtalálhatók. A spektrofotométer fő részei – általános felépítését tekintve – a fényforrás, a fényfelbontó egység, a rés, a mintatartó, az érzékelő, valamint az adatgyűjtő és feldolgozó egység.

A fényabszorpció mérésén alapuló módszerek leginkább a fémek, az ammónia és ammóniumion tartalom és a fenol vegyületek meghatározására szolgálnak. A fémek esetében napjainkban – ha van rá lehetőség – inkább az atomspektroszkópiai módszereket alkalmazzák. A vizekben lévő fémek különböző formákban – fémion, oldott, oldatlan, szervetlen és szerves vegyületek – vannak jelen, az előfordulási formák közti átalakulások kémiai és biológiai úton történnek. A fémek általában nyomnyi mennyiségben esszenciálisak, azonban nagyobb koncentrációban való jelenlétük – fémenként más és más – már toxikus az élő szervezetekre nézve. A következőkben néhány vizsgálati módszer kerül leírásra.

### 3.1 Vízminta vastartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel - o-fenantrolinos módszer

A felszíni vizek vas(II) iont oldott állapotban nem tartalmaznak, a talajvizekben időszakosan megjelenhet, a rétegvizek többsége pedig vas(II) ion tartalmú. A vas(II) ion az egészségre többnyire nem káros, azonban a hidroxidok formában kicsapódó vegyületei zavarossá, élvezhetetlenné teszik a vizet. A vizek vastartalmának meghatározását leginkább az o-fenantrolinos módszerrel végzik, azonban e célra a rodanidos (tiocianátos) módszer is alkalmas. A meghatározást a magas lebegőanyag tartalom és egyes fémek jelenléte zavarja.

Az o-fenantrolinos módszer során a vas(II), illetve a hidroxil-aminnal két vegyértékűvé redukált vas(III) ion savas közegben o-fenantrolinnal narancsvörös színű komplexet képez, amely színintenzitása a 0,05 – 4,00 mg/dm<sup>3</sup> koncentráció tartományban arányos a vas(II) ion koncentrációval.



Vegyszerek, eszközök*Vas(II) törzsoldat*

A vas(II) törzsoldatot a.l.t. vas(II)-ammónium-szulfátból ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) kell elkészíteni. A.l.t. 1,404 g vas(II)-ammónium-szulfátot [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] oldjon fel 50 cm<sup>3</sup> desztillált víz és 20 cm<sup>3</sup> tömény sósav elegyében, majd melegítse 60 – 80 °C-ra. Ezt követően annyi  $\text{KMnO}_4$  oldatot adjon hozzá, hogy az oldat gyengén rózsaszínű legyen és maradjon, majd desztillált vízzel töltsse 1000 cm<sup>3</sup>-re a mérőlombikot. Így az oldat 1 cm<sup>3</sup>-e 0,200 mg vas(III) iont tartalmaz. A törzsoldatból készítendő el a munkaoldat.

*Vas(III) munkaoldat*

A törzsoldatból kell elkészíteni. A törzsoldatból mérjen ki 10 cm<sup>3</sup>-t, majd hígítsa fel 200 cm<sup>3</sup>-re. Így az oldat 1 cm<sup>3</sup>-e 10 µg vas(III) iont tartalmaz.

*Ammónium-acetát puffer oldat**Hidroxil-amin oldat**o-fenantrolin oldat**cc.  $\text{HNO}_3$* *Desztillált víz, analitikai mérleg, pipetták, büretta, mérőlombikok, spektrofotométer*A meghatározás menete

A vas(II) koncentrációjának megadásához kalibrációs görbe felvétele is szükséges. Ehhez készítse el a kalibrációs oldatsorozatot. 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikokba a munkaoldatból mérjen ki 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30 cm<sup>3</sup>-t (pontos kimérés érdekében célszerű ezt bürettával végezni), adjon mindegyikhez 0,5 cm<sup>3</sup> tömény salétromsavat, majd desztillált vízzel töltsse jelre a lombikokat. Így az oldatok: 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 mg/dm<sup>3</sup> vasat tartalmaznak.

Mérjen ki az előzőekben elkészített kalibráló oldatsorozat tagjaiból 50 – 50 cm<sup>3</sup>-t, továbbá 50 cm<sup>3</sup> -t a vizsgálandó vízmintából is. A kimért mintákhoz adjon 2,0 cm<sup>3</sup> ammónium-acetát puffer oldatot, 1,0 cm<sup>3</sup> hidroxil-amin oldatot (ez a vas(III)ionok vas(II)ionná való redukálása miatt szükséges). Az oldat pH-ja lehetőség szerint 4,5 legyen. Elegyítés után adjon a mintákhoz 2 cm<sup>3</sup> o-fenantrolin oldatot és napfénytől védett helyen hagyja állni azokat 15 percig. A vas(II) ionok az o-fenantrolinnal narancsvörös színű komplexet képeznek. Ezt követően mérje meg az oldatok abszorbanciáját – az abszorpció maximum helyén –  $\lambda = 510$  nm-en – a vakpróbával szemben.

A mérési eredmény megadása

A vízminta vas(II) ion koncentrációja (mg/dm<sup>3</sup> egységben) a kalibrációs görbe alapján közvetlenül leolvasható. Az adatokat excel táblázatba gyűjtse, majd ábrázolja a kalibrációs pontokat (a koncentráció függvényében ábrázolja az abszorbancia

értékeket). Az így készült kalibrációs egyenes egyenlete segítségével határozza meg az ismeretlen koncentrációjú minta vastartalmát.

Abban az esetben, ha a mintát a mérés előtt előkezelni, illetve hígítani kell, akkor a következő képlettel számítható ki a vas koncentrációja:

$$c_{\text{Fe}} \left( \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right) = c \cdot \frac{50}{V}$$

ahol:

$c_{\text{Fe}}$ : a vízminta vaskoncentrációja ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

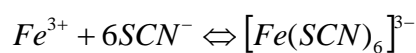
$c$ : a kalibrációs görbéről leolvasott koncentráció érték ( $\text{mg}/\text{dm}^3$ )

50: a kalibráció alapjául szolgáló mintatérfogat ( $\text{cm}^3$ )

$V$ : a bemért vízminta térfogata ( $\text{cm}^3$ ).

### 3.2 Vízminta vastartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel - rodanidos módszer

A vas(III), illetve a kálium-permanganáttal három vegyértékűvé oxidált vas(II) ionok savas közegben rodanidionnal vörös színű vegyületet képeznek. Abban az esetben, ha a rodanidion koncentrációja elég nagy, akkor az oldat színintenzitása a vas(III) ion, illetve a minta összes vaskoncentrációjával arányos.



#### Vegyszerek, eszközök

##### Vas(II) törzsoldat

A vas(II) törzsoldatot a.l.t. vas(II)-ammónium-szulfátból ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) kell elkészíteni. A.l.t. 1,404 g vas(II)-ammónium-szulfátot [ $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] oldjon fel  $50 \text{ cm}^3$  desztillált víz és  $20 \text{ cm}^3$  tömény sósav elegyében, majd melegítse  $60 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$ -ra. Ezt követően annyi  $\text{KMnO}_4$ -oldatot adjon hozzá, hogy az oldat gyengén rózsaszínű legyen és maradjon, majd desztillált vízzel töltsen  $1000 \text{ cm}^3$ -re a mérőlombikot. Így az oldat  $1 \text{ cm}^3$ -e  $0,200 \text{ mg}$  vas(III) iont tartalmaz. A törzsoldatból készítené el a munkaoldat.

$\text{KMnO}_4$  -oldat ( $0,1 \text{ n}$ , azaz  $c_n=0,02 \text{ M}$ ;  $c_m = 3,2 \text{ g}/\text{dm}^3$ )

cc.  $\text{HCl}$

##### Vas(III) munkaoldat

A törzsoldatból kell elkészíteni. A törzsoldatból mérjen ki  $10 \text{ cm}^3$ -t, majd hígítsa fel  $200 \text{ cm}^3$ -re. Így az oldat  $1 \text{ cm}^3$ -e  $10 \text{ } \mu\text{g}$  vas(III) iont tartalmaz.

cc.  $\text{HNO}_3$

$\text{H}_2\text{O}_2$  oldat ( $w\%=5$ )

$\text{KSCN}$  oldat ( $40 \text{ g}/200 \text{ cm}^3$ )



Desztillált víz, analitikai mérleg, pipetták, buretta, mérőlombikok, spektrofotométer

### A meghatározás menete

A vas koncentrációjának megadásához kalibrációs görbe felvétele is szükséges. Ehhez készítse el a kalibrációs oldatsorozatot. 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikokba a munkaoldatból mérjen ki 0,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 20,0 cm<sup>3</sup>-t (pontos kimérés érdekében célszerű ezt bürettával végezni), adjon mindegyikhez 0,5 cm<sup>3</sup> tömény salétromsavat (fülke alatt), majd desztillált vízzel töltsen jelle a lombikokat. Így az oldatok: 0,0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 2,0 mg/dm<sup>3</sup> vasat tartalmaznak.

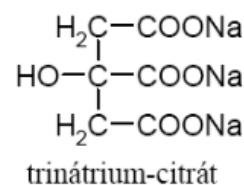
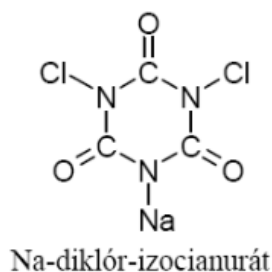
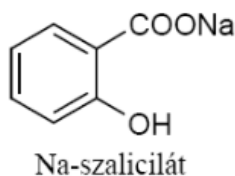
Mérjen ki az előzőekben elkészített kalibráló oldatsorozat tagjaiból 50 – 50 cm<sup>3</sup>-t, továbbá 50 cm<sup>3</sup>-t a vizsgálandó vízmintából is. A kimért mintákhoz adjon 2 csepp cc.HNO<sub>3</sub>-t, 2 csepp 5%-os H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-t és 1 cm<sup>3</sup> kálium-rodanid (kálium-tiocianát) oldatot. Elegyítse a lombik tartalmát, majd legalább 10 – 60 percig hagyja állni. A vas(III) ionok reagálnak a rodanidionnal. Ezt követően mérje meg az oldatok abszorbanciáját – az abszorpciós maximum helyén – λ = 500 nm-en – a vakpróbával szemben.

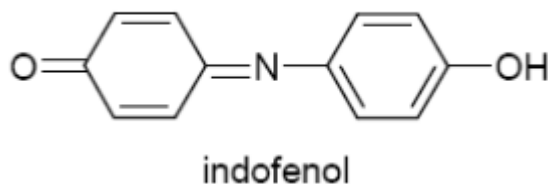
### A mérési eredmény megadása

A vízminta vas(III) ion koncentrációja (mg/dm<sup>3</sup> egységben) a kalibrációs görbe alapján közvetlenül leolvasható. Az adatokat excel táblázatba gyűjtse, majd ábrázolja a kalibrációs pontokat (a koncentráció függvényében ábrázolja az abszorbancia értékeket). Az így készült kalibrációs egyenes egyenlete segítségével határozza meg az ismeretlen koncentrációjú minta vastartalmát. Az eredményt 0,2 mg/dm<sup>3</sup> pontossággal adja meg.

### 3.3 Vízminta ammóniumion tartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel

A szabad ammóniából és az ammóniumionból felszabadított ammónia katalizátor (Na<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] \* 2H<sub>2</sub>O (nitroprussid-nátrium)) jelenlétében reagál az oxidálószerrel (izocianurát) és a szaliciláttal. A reakció során kék színű indofenol származék keletkezik. Ennek színintenzitása 0,02 – 3,5 mg/dm<sup>3</sup> koncentráció értékek között, adott hőmérsékleten az ammóniumion koncentrációval arányos, spektrofotométerrel 670 nm hullámhosszon mérhető.





### Vegyszerek, eszközök

A meghatározást a vízben lévő többértékű kationok és az aminok zavarják. Ezek mellett zavaró hatásúak a színes és zavarosságot okozó anyagok is. Ezek eltávolítása ülepítéssel, szűréssel vagy desztillációval történik. Az ammóniumion meghatározását a mintavétel után azonnal, illetve a koncentrált kénsavval való tartósítást követően 24 órán belül el kell végezni.

### *Szalicilát reagens*

16,25 g nátrium-szalicilátot és 16,25 g trinátrium-citrátot oldjon fel kb. 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízben. Adjon hozzá feloldás után 0,1212 g nitroprusszid-nátriumot, majd az így kapott oldatot egészítse ki 125 cm<sup>3</sup>-re. (Sötét üvegben, hűtőben 2 hétig tárolható.)

### *Oxidáló reagens*

4,0 g NaOH-t oldjon fel kb. 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízben. Adjon hozzá 0,25 g nátrium-diklór-izocianurátot, majd az így kapott oldatot egészítse ki cm<sup>3</sup>-re. (Hűtőben 2 hétig tárolható.)

### *Törzsoldat (0,2 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>)*

0,5930 g szárított NH<sub>4</sub>Cl-t oldjon fel desztillált vízben, majd feloldódás után az oldat térfogatát desztillált vízzel egészítse ki 1000 cm<sup>3</sup>-re.

### *Standard oldat (0,01 mg NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/cm<sup>3</sup>)*

5,0 cm<sup>3</sup> törzsoldatot 100 cm<sup>3</sup>-re hígítson fel. (A felhasználás napján kell elkészíteni.)

### *Desztillált víz, analitikai mérleg, pipetták, buretta, mérőlombikok, spektrofotométer*

### A meghatározás menete

Az ammóniumion koncentrációjának megadásához kalibrációs görbe felvétele is szükséges. Ehhez készítse el a kalibrációs oldatsorozatot. 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikokba a standard oldatból mérjen ki 0,0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 5,0; 10,0 cm<sup>3</sup>-t és desztillált vízzel töltsen jelre azokat. Így ezek az oldatok: 0,0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,25; 0,5; 1,0 mg/dm<sup>3</sup> ammóniumion koncentrációjúak. A pontos kimérés érdekében célszerű ezt bürettával végezni.

Ha a vizsgálandó vízmintát előzőleg savval tartósította, akkor a vizsgálat előtt semlegesítse nátrium-hidroxid oldattal. A mérés előtt mérje meg a vízminta hőmérsékletét, ez a labor hőmérsékletétől  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ -al térhet el.

Mérjen ki az előzőekben elkészített kalibráló oldatsorozat tagjaiból  $50 - 50 \text{ cm}^3$ -t, továbbá  $50 \text{ cm}^3$ -t a vizsgálandó vízmintából is. A kimért minták mindegyikéhez adjon  $5,0 \text{ cm}^3$  szalicilát reagenst. Rázza össze a lombikok tartalmát, után adjon hozzájuk  $5,0 \text{ cm}^3$  oxidáló reagenst. Ismét elegyítse a lombikok tartalmát, majd állandó hőmérsékleten legalább 30, legfeljebb 60 percig hagyja állni azokat.

Ezt követően mérje meg az oldatok abszorbanciáját – az abszorpciós maximum helyén –  $\lambda = 670 \text{ nm}$ -en – a vakpróbával szemben. A kialakuló szín intenzitása függ a hőmérséklettől, így a kalibráció csak adott hőmérsékleten ( $\pm 2^\circ\text{C}$  túréren belül) érvényes, ezért mérés közben ügyeljen a hőmérséklet állandóságára.

#### A mérési eredmény megadása

Az adatokat excel táblázatba gyűjtse, majd ábrázolja a kalibrációs pontokat (a koncentráció függvényében ábrázolja az abszorbancia értékeket). Az így készült kalibrációs egyenes egyenlete segítségével határozza meg az ismeretlen koncentrációjú minta ammóniumion koncentrációját. Az eredményt  $0,01 \text{ mg/cm}^3$  pontossággal adja meg.

Abban az esetben, ha a mintát a mérés előtt előkezelni, illetve hígítani kell, akkor a következő képlettel számítható ki az ammóniumion koncentrációja:

$$c_{\text{NH}_4^+} \left( \frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right) = c \cdot \frac{V_2}{V_1}$$

ahol:

$c_m (\text{NH}_4^+)$ : a vízminta ammóniumion koncentrációja ( $\text{mg/dm}^3$ )

$c_m$ : a kalibrációs görbéről leolvasott koncentráció érték ( $\text{mg/dm}^3$ )

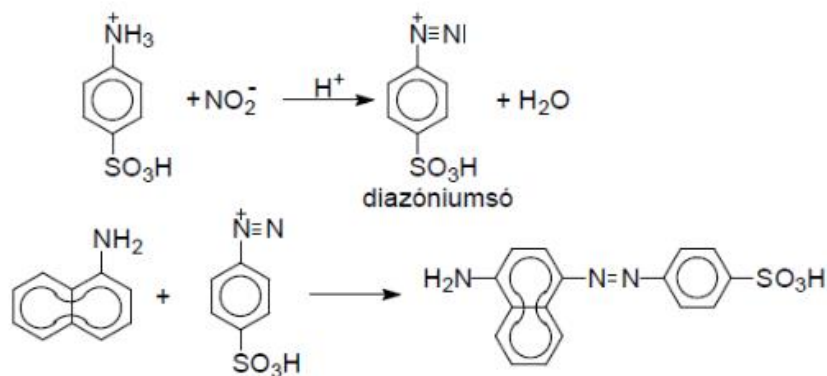
$V_1$ : a bemért vízminta térfogata ( $\text{cm}^3$ )

$V_2$ : a hígítás utáni mintatérfogat ( $\text{cm}^3$ ).

### 3.4 Vízminta nitrition tartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel

Savas közegben a nitritionok diazotálják a szulfanil-amidot. A keletkező diazóniumsó, N-(1-naftil)-etilén-diaminnal (NAD) piros színű azo-színezékké kapcsolódik. Az oldat színintenzitása – meghatározott pH értéken – arányos a nitrition koncentrációjával.





### Vegyszerek, eszközök

#### *Szulfanil-amid oldat (10 g/dm<sup>3</sup>)*

1 g szulfanil-amidot oldjon fel 10 cm<sup>3</sup> cc. HCl oldatban, majd adjon hozzá 60 cm<sup>3</sup> desztillált vizet, végül desztillált vízzel egészítse ki az oldat térfogatát 100 cm<sup>3</sup>-re. (Néhány hónapig tárolható.)

#### *NAD-oldat (1 g dm<sup>3</sup>)*

0,1 g N-(1-naftil)-etilén-diamint oldjon fel desztillált vízben, majd desztillált vízzel egészítse ki az oldat térfogatát 100 cm<sup>3</sup>-re. (1 hónapig tárolható.)

#### *Nátrium-nitrit törzsoldat (1 mg/cm<sup>3</sup>, azaz 1000 µg/cm<sup>3</sup>)*

1,497g nátrium-nitrit-et oldjon fel 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízben, majd adjon hozzá 1 cm<sup>3</sup> kloroformot. Az oldatot desztillált vízzel egészítse ki 1000 cm<sup>3</sup>-re.

#### *Közbenső oldat (0,05 mg/cm<sup>3</sup>, azaz 50 µg/cm<sup>3</sup>)*

A törzsoldat 5 cm<sup>3</sup>-ét desztillált vízzel hígítsa 100 cm<sup>3</sup> -re.

#### *Standard oldat (0,0025 mg/cm<sup>3</sup>, azaz 2,5 µg/cm<sup>3</sup>)*

A közbenső oldat 5 cm<sup>3</sup>-ét desztillált vízzel hígítsa 100 cm<sup>3</sup>-re.

*Desztillált víz, analitikai mérleg, pipetták, buretta, mérőlombikok, spektrofotométer*

### A meghatározás menete

Az nitrition koncentrációjának megadásához kalibrációs görbe felvétele is szükséges. Ehhez készítse el a kalibrációs oldatsorozatot. 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikokba a standard oldatból mérjen ki 0,0; 2,0; 4,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 cm<sup>3</sup>-t és desztillált vízzel töltsen jelre azokat. Így ezek az oldatok: 0,0; 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0 mg/dm<sup>3</sup> nitritiont tartalmaznak. A pontos kimérés érdekében célszerű ezt bürettával végezni.

A vizsgálat megkezdésekor a minta hőmérséklete a szobahőmérsékletéhez közelálló legyen. 250 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikokba mérjen ki az előzőekben elkészített kalibráló oldatsorozat tagjaiból 50 – 50 cm<sup>3</sup>-t, továbbá 50 cm<sup>3</sup>-t a vizsgálandó vízmintából is. A kimért minták mindegyikéhez adjon 2,0 cm<sup>3</sup> szulfanil-amid oldatot, elegyítse a lombik tartalmát, majd 2 – 8 perc állás után mérjen hozzá 2,0 cm<sup>3</sup> NAD



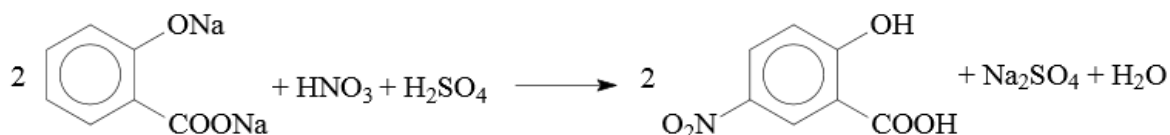
oldatot. Azonnal elegyítse, majd adjon hozzá 50 cm<sup>3</sup> niritmentes desztillált vizet. 20 perc után, de mindenképpen 2 órán belül kezdje el a spektrofotométerlást. Azaz mérje meg az oldatok abszorbanciáját – az abszorpció maximum helyén –  $\lambda = 540$  nm-en – a vakpróbával szemben.

#### A mérési eredmény megadása

Az adatokat excel táblázatba gyűjtse, majd ábrázolja a kalibrációs pontokat (a koncentráció függvényében ábrázolja az abszorbancia értékeket). Az így készült kalibrációs egyenes egyenlete segítségével határozza meg az ismeretlen koncentrációjú minta nitrition koncentrációját. Az eredményt 0,01 mg/dm<sup>3</sup> pontossággal adja meg.

### 3.5 Vízminta nitrátion tartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel

A nitrátokból tömény kénsav hatására keletkező salétromsav és nátrium-szalicilát reakciója során nitroszarmazék keletkezik. A nitroszarmazék nátriumsójának oldata lúgos közegben sárga színű. Az oldat színintenzitása arányos a vízminta nitrátion koncentrációjával.



#### Vegyszerek, eszközök

A meghatározást a vízben lévő többértékű kationok és az aminok zavarják. Ezek mellett zavaró hatásúak a színes és zavarosságot okozó anyagok is. Ezek eltávolítása ülepítéssel, szűréssel vagy desztillációval történik. Az ammóniumion meghatározását a mintavétel után azonnal, illetve a koncentrált kénsavval való tartósítást követően 24 órán belül el kell végezni.

#### *Na-szalicilát oldat (5 g/dm<sup>3</sup>)*

0,5 g nátrium-szalicilátot oldjon fel 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízben. (A felhasználás napján kell készíteni.)

#### *NaOH oldat*

400 g nátrium-hidroxidot oldjon fel 1000 cm<sup>3</sup> desztillált vízben.

#### *cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oldat*

#### *Nitrát törzsoldat (1 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/cm<sup>3</sup>)*

1,6308 g kálium-nitrátot oldjon fel desztillált vízben, majd az oldat térfogatát desztillált vízzel egészítse ki 1000 cm<sup>3</sup>-re.

#### *Standard oldat (0,1 mg NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/cm<sup>3</sup>)*

A törzsoldatból 10-szeres hígítással készítse. Azaz mérjen ki a törzsoldatból  $10 \text{ cm}^3$ -t, majd desztillált vízzel hígítsa fel  $100 \text{ cm}^3$ -re.

*Desztillált víz, analitikai mérleg, pipetták, buretta, mérőlombikok, spektrofotométer*

#### A meghatározás menete

Az nitrátion koncentrációjának megadásához kalibrációs görbe felvétele is szükséges. Ehhez készítse el a kalibrációs oldatsorozatot.

##### *10,0 mg/dm<sup>3</sup> alatti koncentrációtartományban*

$50 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikokba a standard oldatból ( $0,1 \text{ mg NO}_3^-/\text{cm}^3$ ) buretta segítségével mérjen ki  $0,0$ ;  $0,5$ ;  $1,0$ ;  $2,0$ ;  $3,0$ ;  $4,0$ ; és  $5,0 \text{ cm}^3$ -t. A lombikokat desztillált vízzel töltsse fel. Az így készített oldatok  $0,0$ ;  $1,0$ ;  $2,0$ ;  $4,0$ ;  $6,0$ ;  $8,0$ ;  $10,0 \text{ mg/dm}^3$  nitrátot tartalmaznak.

##### *10 – 200 mg/dm<sup>3</sup> koncentrációtartományban*

$50 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikokba a törzsoldatból ( $1 \text{ mg NO}_3^-/\text{cm}^3$ ) buretta segítségével mérjen ki  $0,0$ ;  $0,5$ ;  $1,0$ ;  $2,0$ ;  $3,0$ ;  $4,0$ ;  $5,0$ ;  $6,0$ ;  $8,0$ ;  $10,0 \text{ cm}^3$ -t. A lombikokat desztillált vízzel töltsse fel. Az így készített oldatok  $0,0$ ;  $10,0$ ;  $20,0$ ;  $40,0$ ;  $60,0$ ;  $80,0$ ;  $100,0$ ;  $120,0$ ;  $160,0$ ;  $200,0 \text{ mg/dm}^3$  nitrátot tartalmaznak.

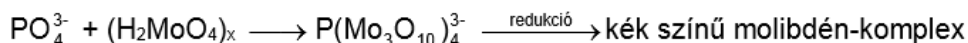
Mérjen ki az előzőekben elkészített kalibráló oldatsorozat tagjaiból  $5 - 5 \text{ cm}^3$ -t, továbbá  $5 \text{ cm}^3$ -t a vizsgálandó vízmintából is. A kimért minták mindegyikéhez adjon  $1,0 \text{ cm}^3$  nátrium-szalicilát oldatot. Az oldatot homokfürdőn óvatosan párolja szárazra, lehűlés után a maradékhoz adjon  $1 \text{ cm}^3$  tömény kénsavat és üvegbottal nedvesítse meg a száraz maradékot. Várakozzon 10 percet, majd desztillált vízzel (szűkített csövű flakonból) a bepárlási maradékot  $50 \text{ cm}^3$ -es mérőlombikba mossa át. Ezt követően adjon az oldathoz  $5 \text{ cm}^3$  nátrium-hidroxid oldatot, majd az oldatot a teljes lehűlése után desztillált vízzel töltsse fel. 20 perc elteltével, de maximum 1 órán belül töltsse át a mintákat Erlenmeyer lombikokba (jobb keveredés céljából) és kezdje el a spektrofotometriát. Azaz mérje meg az oldatok abszorbanciáját – az abszorpció maximum helyén –  $\lambda = 410 \text{ nm}$ -en – a vakpróbával szemben.

#### A mérési eredmény megadása

Az adatokat excel táblázatba gyűjtse, majd ábrázolja a kalibrációs pontokat (a koncentráció függvényében ábrázolja az abszorbancia értékeket). Az így készült kalibrációs egyenes egyenlete segítségével határozza meg az ismeretlen koncentrációjú minta nitrátion koncentrációját. Az eredményt  $0,1 \text{ mg/dm}^3$  pontossággal adja meg.

### **3.6 Vízminta oldott ortofoszfát ion tartalmának meghatározása spektrofotometriás módszerrel**

Az ortofoszfát ionok molibdenát ionokkal reagálva foszfor-molibdenát komplexet képeznek, amely kénsavas közegben kék színű vegyületté redukálódik.



A meghatározás során a redukálószer az aszkorbinsav, a reakció katalizátoraként a kálium-antimonil-tartarát szolgál. Az oldat színintenzitása arányos a vízminta oldott ortofoszfát koncentrációjával.

### Vegyszerek, eszközök

*Kénsav oldat „A”-oldat (2,5 mol/dm<sup>3</sup> (5 N)*

140 cm<sup>3</sup> cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-t oldjon fel kb. 800 cm<sup>3</sup> desztillált vízben, majd lehűlés után desztillált vízzel egészítse ki az oldat térfogatát 1000 cm<sup>3</sup>-re.

*Ammónium-molibdenát oldat „B”-oldat (40 g/dm<sup>3</sup>)*

40 g ammónium-molibdenátot oldjon fel desztillált vízben, majd az oldat térfogatát desztillált vízzel egészítse ki 1000 cm<sup>3</sup>-re.

*Aszkorbinsav oldat „C”-oldat*

0,53 g aszkorbinsavat oldjon fel 30 cm<sup>3</sup> desztillált vízben. (A felhasználás napján kell készíteni.)

*Kálium-antimon(III)-tartarát oldat „D”-oldat*

0,2743 g kálium-antimon (III)-tartarátot oldjon fel 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízben.

*Kevert kémszer*

50 cm<sup>3</sup> „A”-oldatba mérjen be 15 cm<sup>3</sup> „B”-oldatot, majd 30 cm<sup>3</sup> „C”-oldatot, végül 5 cm<sup>3</sup> „D”-oldatot. Elegyítse az összetevőket. (A 100 cm<sup>3</sup> reagens 10 mérés elvégzéséhez elegendő. A felhasználás napján kell készíteni.)

*Törzsoldat (1 mg/cm<sup>3</sup>, azaz 1000 mg/dm<sup>3</sup>)*

*Gyári standard (Merck)*

*Standard oldat (0,05 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/cm<sup>3</sup>, azaz 50 μg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/cm<sup>3</sup>)*

Mérjen ki 5 cm<sup>3</sup> törzsoldatot, majd hígítsa fel 100 cm<sup>3</sup>-re.

*Desztillált víz, analitikai mérleg, pipetták, buretta, mérőlombikok, spektrofotométer*

### A meghatározás menete

Az ortofoszfát ion koncentrációjának megadásához kalibrációs görbe felvétele is szükséges. Ehhez készítse el a kalibrációs oldatsorozatot. 100 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikokba a standard oldatból (0,05 mg/cm<sup>3</sup>) mérjen ki 0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 cm<sup>3</sup>-t és desztillált vízzel töltsen jele azokat, majd homogenizálja. Így ezek az oldatok: 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 mg/dm<sup>3</sup> ortofoszfát iont tartalmaznak. A pontos kimérés érdekében célszerű ezt burettával végezni.

Mérjen ki az előzőekben elkészített kalibráló oldatsorozat tagjaiból 50 – 50 cm<sup>3</sup>-t, továbbá 50 cm<sup>3</sup> -t a vizsgálandó vízmintából is (ez utóbbi 0,45 g/l-es)

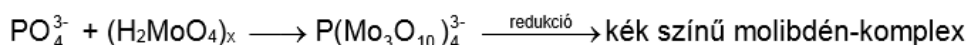
membránszűrőn átszűrt vízminta legyen). A kimért minták mindegyikéhez adjon 10,0 cm<sup>3</sup> keverék reagenst, majd erőteljesen elegyítse. A reagens hozzáadását követő 10 perc elteltével, de legkésőbb 30 percen kezdje el a spektrofotometriát. Azaz mérje meg az oldatok abszorbanciáját – az abszorpciós maximum helyén –  $\lambda = 820$  nm-en – a vakpróbával szemben.

#### A mérési eredmény megadása

A vízminta oldott ortofoszfát ion koncentrációja (mg/dm<sup>3</sup> egységben) a kalibrációs görbe alapján közvetlenül leolvasható. Az adatokat excel táblázatba gyűjtse, majd ábrázolja a kalibrációs pontokat (a koncentráció függvényében ábrázolja az abszorbancia értékeket). Az így készült kalibrációs egyenes egyenlete segítségével határozza meg az ismeretlen koncentrációjú minta ortofoszfát ion koncentrációját. Az eredményt 0,01 mg/dm<sup>3</sup> pontossággal adja meg.

### 3.7 Vízminta összes foszfát tartalmának meghatározása spektrofotetriás módszerrel

Az összes foszforvegyület savas roncsolással ortofoszfáttá való alakítását követően, annak mennyisége kerül meghatározásra a következők alapján. Az ortofoszfát ionok molibdenát ionokkal reagálva foszfor-molibdenát komplexet képeznek, amely kénsavas közegben kék színű vegyületté redukálódik.



A meghatározás során a redukálószer az aszkorbinsav, a reakció katalizátoraként a kálium-antimonil-tartarát szolgál. Az oldat színintenzitása arányos a vízminta oldott ortofoszfát koncentrációjával.

#### *Vegyszerek, eszközök*

##### *Kénsav oldat „A”-oldat (2,5 mol/dm<sup>3</sup> (5 N)*

140 cm<sup>3</sup> cc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-t oldjon fel kb. 800 cm<sup>3</sup> desztillált vízben, majd lehűlés után desztillált vízzel egészítse ki az oldat térfogatát 1000 cm<sup>3</sup>-re.

##### *Ammónium-molibdenát oldat „B”-oldat (40 g/dm<sup>3</sup>)*

40 g ammónium-molibdenátot oldjon fel desztillált vízben, majd az oldat térfogatát desztillált vízzel egészítse ki 1000 cm<sup>3</sup>-re.

##### *Aszkorbinsav oldat „C”-oldat*

0,53 g aszkorbinsavat oldjon fel 30 cm<sup>3</sup> desztillált vízben. (A felhasználás napján kell készíteni.)

##### *Kálium-antimon(III)-tartarát oldat „D”-oldat*

0,2743 g kálium-antimon (III)-tartarátot oldjon fel 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízben.

### *Kevert kémszer*

50 cm<sup>3</sup> „A”-oldatba mérjen be 15 cm<sup>3</sup> „B”-oldatot, majd 30 cm<sup>3</sup> „C”-oldatot, végül 5 cm<sup>3</sup> „D”-oldatot. Elegyítse az összetevőket. (A 100 cm<sup>3</sup> reagens 10 mérés elvégzéséhez elegendő. A felhasználás napján kell készíteni.)

### *Törzsoldat – 1 (0,5 mg/cm<sup>3</sup>)*

0,7165g KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-ot oldjon fel desztillált vízben, majd desztillált vízzel töltse fel 1000 cm<sup>3</sup>-re.

### *Törzsoldat – 2 (gyári standard 1000 mg/dm<sup>3</sup>, azaz 1 mg/cm<sup>3</sup>)*

### *Standard oldat (0,05 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/cm<sup>3</sup>, azaz 50 µg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/cm<sup>3</sup>)*

Mérjen ki 10 cm<sup>3</sup> törzsoldat – 1 -t, majd hígítsa fel 100 cm<sup>3</sup> -re.

### *Fenolftalein oldat*

2 g fenolftaleint oldjon fel 100 cm<sup>3</sup> etanolban.

### *Nátrium-hidroxid oldat*

40 g nátrium-hidroxidot oldjon fel 100 cm<sup>3</sup> desztillált vízben.

### *Kálium-perszulfát (szilárd K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)*

*Desztillált víz, analitikai mérleg, pipetták, buretta, mérőlombikok, spektrofotométer*

### *A meghatározás menete*

Először a vízmintában jelenlévő összes foszforvegyületet savas roncsolással ortofoszfáttá kell alakítani, amely mennyisége majd spektrofotometriás módszerrel mérhető.

Az eredeti homogenizált mintából 10,0 cm<sup>3</sup>-t mérjen be egy 100 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikba. Adjon hozzá 2 cm<sup>3</sup> kénsav oldatot („A”-oldat), 1 g kálium-perszulfátot és hígítsa fel kb. 30 cm<sup>3</sup> desztillált vízzel. Adjon hozzá néhány üveggyöngyöt. A lombik nyakába helyezzen kis üvegtölcsért a bepárlódás megakadályozására, majd 20 percen keresztül enyhén forralja. Hűtse le a lombik tartalmát, adjon hozzá egy csepp fenolftalein oldatot és gyenge rózsaszínig semlegesítse a nátrium-hidroxid oldattal. 1 csepp kénsavval színtelenítse el, végül desztillált vízzel mérőlombikban 50 cm<sup>3</sup>-re egészítse ki.

Az ortofoszfát ion koncentrációjának megadásához kalibrációs görbe felvétele is szükséges. Ehhez készítse el a kalibrációs oldatsorozatot. 50 cm<sup>3</sup>-es mérőlombikokba a standard oldatból (0,05 mg/cm<sup>3</sup>) mérjen ki 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 cm<sup>3</sup>-t és desztillált vízzel töltse jelre azokat, majd homogenizálja. Így ezek az oldatok: 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 mg/dm<sup>3</sup> ortofoszfát iont tartalmaznak. A pontos kimérés érdekében célszerű ezt burettával végezni.



Mérjen ki az előzőekben elkészített kalibráló oldatsorozat tagjaiból 250 cm<sup>3</sup> -es Erlenmeyer lombikokba 50 – 50 cm<sup>3</sup>-t, továbbá 50 cm<sup>3</sup> -t az előkészített vízmintából is. A kimért minták mindegyikéhez adjon 10,0 cm<sup>3</sup> keverék reagenst, majd erőteljesen elegyítse. A reagens hozzáadását követő 10 perc elteltével, de legkésőbb 30 percen belül kezdje el a spektrofotometriát. Azaz mérje meg az oldatok abszorbanciáját – az abszorpciós maximum helyén –  $\lambda = 820$  nm-en – a vakpróbával szemben.

#### A mérési eredmény megadása

A mért adatokat excel táblázatba gyűjtse, majd ábrázolja a kalibrációs pontokat (a koncentráció függvényében ábrázolja az abszorbancia értékeket). Az így készült kalibrációs egyenes egyenlete segítségével határozza meg az ismeretlen koncentrációjú minta ortofoszfát ion koncentrációját. Vegye figyelembe, hogy a vízminta 10 cm<sup>3</sup> -ét használta. A kalibráló oldatsorozatnál 50 cm<sup>3</sup>-t mért be (az egyenes egyenletéből kapott értéket szorozni kell 5-el). Számítsa át az ortofoszfát tartalmat összes foszfor tartalommal. A lebegő anyaghoz kötött nem vízoldható foszfort helyesebb foszforként megadni! A két foszfor-formát csak foszforként lehet összehasonlítani. Az összes foszforból kivonva a vízoldható foszfort, a vízben nem oldódó foszfort kapja meg. Az eredményt 0,01 mg/dm<sup>3</sup> pontossággal adja meg.

### **3.8 Vízminta a-Klorofill tartalmának meghatározása spektrofotetriás módszerrel**

Az algák – vízben élő apró növényi szervezetek – jelenlétének egyik mutatója a víz a-klorofill koncentrációja. Mivel élő mintáról van szó, a vizsgálatot a lehető leghamarabb kell elvégezni. Az oxidatív és a fotokémiai lebomlás elkerülése érdekében a mintát nem szabad erős fény vagy levegő hatásának kitenni, így a feldolgozásig a mintákat sötét, hűvös helyen szükséges tárolni.

Az algák és az egyéb szuszpendált anyagok a vízmintából szűréssel kerülnek összegyűjtésre. Az algapigmenteket a membránszűrő szűrőlapjáról forró etanollal kell extrahálni, majd spektrofotetriásan mérhető a minta. Az a-klorofill és a feopigment koncentrációja a savazás előtt és után 665 nm-en és 750 nm-en mért abszorbanciák különbségéből számítható ki.

#### Vegyszerek, eszközök

Sósav oldat (3 mol/dm<sup>3</sup>)

Etanol (96 %)

Desztillált víz, Zsigmondy szűrő, 47 mm átmérőjű és 0,45  $\mu$ m pórusátmérőjű membránszűrő, csavaros kémcső, mérőlombik, pipetta, spektrofotométer



A meghatározás menete

Zsigmondy szűrőn a minta várható a-klorofill tartalmától függően kb. 250 – 500 cm<sup>3</sup> vízmintát (a membránszűrő tankja 250 cm<sup>3</sup>-es) szűrjön át a 47 mm átmérőjű és 0,45 μm pórusátmérőjű membránszűrőn. Ezt követően a membránszűrő lapját tegye jól záró csavaros kémcsőbe, majd alkohollal töltsse fel színültig. Rázogassa, illetve az extrakció meggyorsítása érdekében melegítse (max. 75 °C-ig). Az extrakció és a mérés között eltelt idő a lehető legrövidebb legyen.

Ezt követően mérje meg az extraktum abszorbanciáját 665 és 750 nm hullámhosszon etanol vakmintával szemben.

$A = A_{665 \text{ nm}} - A_{750 \text{ nm}}$

Az extraktum egy részét, kb. 5 cm<sup>3</sup>-t savazzon meg 10 μl 3 M sósav oldattal. Rázza össze, majd 5 perc múlva, de mindenképpen 30 percen belül ismét mérje meg az abszorbanciáját.

$A_a = A_{665 \text{ nm}} - A_{750 \text{ nm}}$

A mérési eredmény megadása

Az a-klorofill koncentrációt ( $\rho_c$ ) μg/dm<sup>3</sup>-ben kifejezve a következő képlettel számítható ki:

$$\rho_c = \frac{A - A_a}{K_c} \cdot \frac{R}{R - 1} \cdot \frac{1000 \cdot V_e}{V_s \cdot d}$$

ahol:

A: (A<sub>665 nm</sub> - A<sub>750 nm</sub>) az extraktum abszorbanciáinak különbsége

A<sub>a</sub>: (A<sub>665 nm</sub> - A<sub>750 nm</sub>) a savazott extraktum abszorbanciáinak különbsége

K<sub>c</sub>: 82 dm<sup>3</sup>/g·cm az a-klorofill specifikus abszorpciós koefficiense

R: 1,7 az A/A<sub>a</sub> aránya tiszta klorofill esetén

d: a küvetta hossza 1 cm

1000: szorzószám V<sub>e</sub> cm<sup>3</sup> és dm<sup>3</sup> illesztésére

V<sub>e</sub>: az extraktum térfogata

V<sub>s</sub>: a szűrt vízminta térfogata

Mintapélda:

savazás előtt	A 665 nm	A 750nm	A = A 665 nm - A 750 nm
minta - 1	0,207	0,004	0,203
minta - 2	0,094	0,002	0,092
minta - 3	0,123	0,002	0,121
minta - 4	0,036	0,002	0,034
minta - 5	0,094	0,009	0,085
savazás után	Aa 665 nm	Aa 750nm	Aa = Aa 665 nm - Aa 750 nm
minta - 1	0,145	0,006	0,139
minta - 2	0,067	0,006	0,061
minta - 3	0,106	0,006	0,1
minta - 4	0,033	0,005	0,028
minta - 5	0,071	0,01	0,061
eredmény	A - Aa	pc	mértékegység
minta - 1	0,064	51,2	$\mu\text{g}/\text{dm}^3$ vagy $\text{mg}/\text{m}^3$
minta - 2	0,031	24,8	
minta - 3	0,021	16,8	
minta - 4	0,006	4,8	
minta - 5	0,024	19,2	
Ve: az extraktum térfogata $13,5 \text{ cm}^3$			
Vs= a szűrt vízminta térfogata $0,5 \text{ dm}^3$			

### 3.9 Erőművi hamu kadmium tartalmának meghatározása GF-AAS módszerrel

Az alapállapotú atomok képesek megfelelő hullámhosszúságú fény elnyelésére. Ha az atomgőzön olyan monokromatikus, állandó intenzitású fénysugarat bocsátunk át, amelynek hullámhossza a meghatározandó elem rezonancia vonalának hullámhosszával egyezik meg, a fény intenzitása lecsökken, amely mérhető. Fényintenzitás csökkenés meghatározásakor érvényes a Lambert-Beer törvény.

Az atomgőz létrehozására két módszer használatos: az egyik a lánggal történő atomizálás (FAAS – Flame Atomic Absorption Spektrometry), a másik az elektrotermikus energiával történő atomizálás. Az utóbbi módszer alkalmazásakor a minta egy grafitból készült küvettában párolog el (GF-AAS – Graphite Furnace Atomic Absorption Spektrometry). A vizsgálandó elemet tartalmazó mintát a grafitkemencébe injektálják, ahol az anyag a termikus energia hatására deszolvatálódik, gőzzé alakul, majd atomjaira disszociál. Ez utóbbi módszerrel határozható meg a hamu kadmium tartalma is.

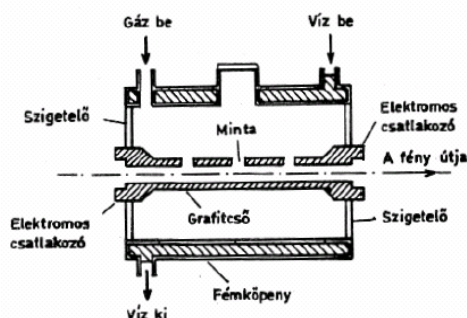
Az atomabszorpciós készülék fő részei: fényforrás, atomizáló, monokromátor, detektor.

*A fényforrás állítja elő a mérendő elemre jellemző hullámhosszúságú fényt.*

Ez leggyakrabban egy üreghatólámpa, amely intenzív fényű és szűk spektrumú fényforrás. A katódja a meghatározandó fémből készül, a lámpa kisnyomású nemesgázzal (általában argonnal) van töltve. Feszültséget kapcsolva az elektródok közé kisülés jön létre, az elektronok ionizálják az argont, az argon ionok a katódra csapódva onnan atomokat löknek ki (katódporlasztás), majd gerjesztik azokat. A gerjesztett atomok relaxációjakor a rájuk jellemző spektrumot sugározzák ki. A kapott vonalak félérték-szélessége ezrednanométeres nagyságrendű ezért a vájtkatód lámpákhoz nem kell monokromátort használni. Minden elem mérésére külön lámpát kell használni.

*Az atomizáló állítja elő a mintából a szabad atomokat.*

A grafitkemencébe (argon-atmoszférában lévő, elektromos fűtésű grafitcső; az argongáz megvédi a grafitcsöveket a magas hőmérséklet okozta oxidálódástól és segít eltávolítani a fényútból a mátrix komponenseit és az egyéb zavaró részecskéket) 10 – 20 µl oldatot kell injektálni, majd a kemence egy hőmérsékleti programot alkalmazva atomizál.



### A monokromátor

választja ki az üreghatólámpa által kibocsátott fényből a specifikus analitikai hullámhosszat a nem-analitikai vonalak közül (ideértve a töltőgáz vonalait is).

### A fényérzékeny detektor

(pl. fotoelektron-sokszorozó cső) méri a fény mennyiségét.

### A megfelelő elektronikai átalakító

méri a detektor jelét és hasznos analitikai válaszjellé alakítja.

### Vegyszerek, eszközök

Sósav, salétromsav, kadmium standard (1 mg/cm<sup>3</sup>), desztillált víz, mikrohullámú roncsoló, analitikai mérleg, mérőlombikok, pipetták, GF-AAS.

### A meghatározás menete

- A hamu mintát megfelelő savkeverékkel (sósav, salétromsav) mikrohullámú roncsolóban (a megfelelő program szerint) tárja fel.
- Kadmium törzsoldatból (1 mg/cm<sup>3</sup>) hígítással készítsen megfelelő kalibráló oldatsorozatot.

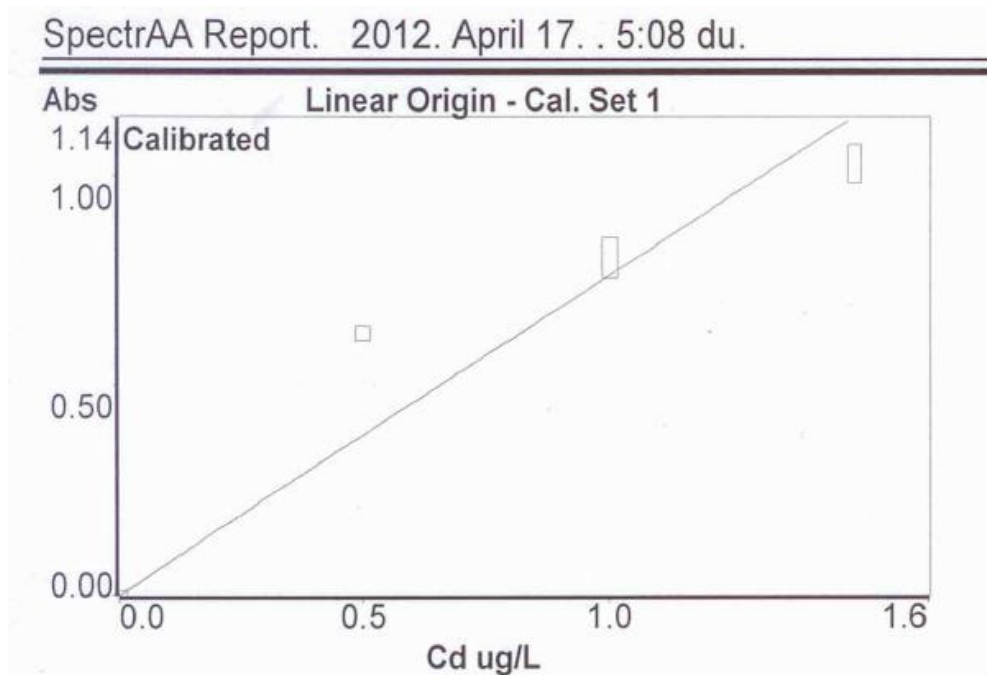
- A standard sorral egyidejűleg vak oldatot is készítsen.
- Atomizálja a vakoldatot és a standardokat egymás után és mérje meg mindegyik oldat válaszelét.
- Vegye fel a kalibrációs görbét az oldatok válaszelei alapján.
- Atomizálja a mintaoldatot és mérje meg a válaszelét.
- Az ismeretlen minta abszorbanciája alapján határozza meg a minta kadmium koncentrációját a kalibrációs görbe segítségével.

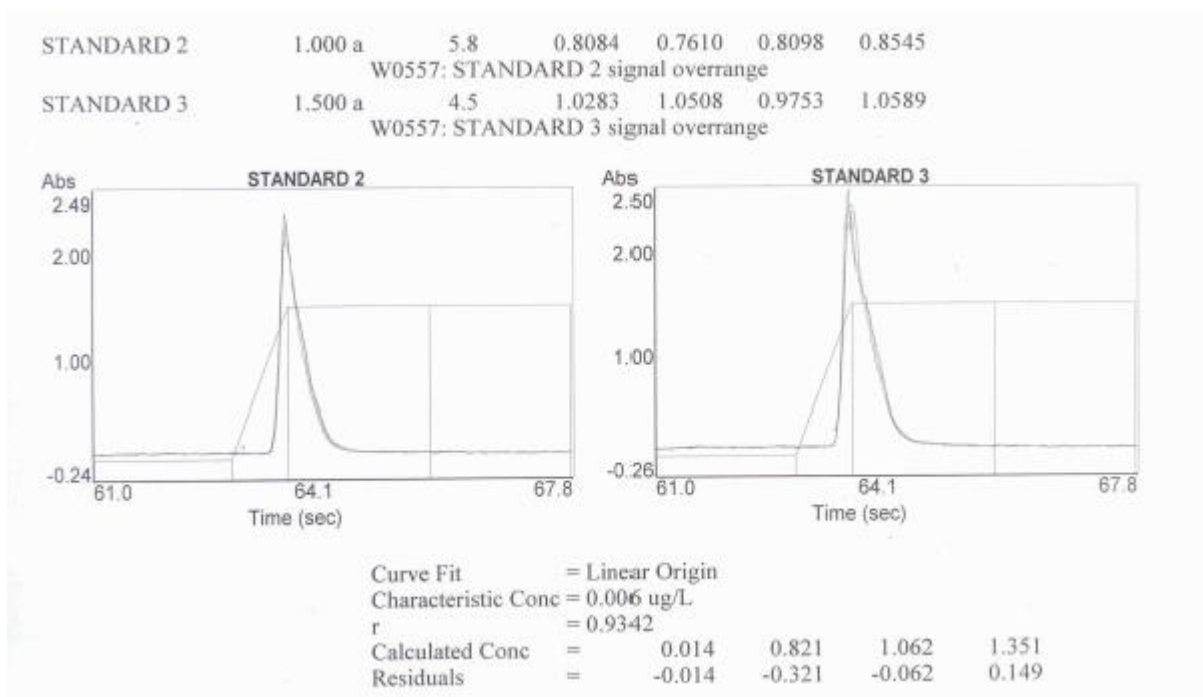
#### *Az AAS beállítása a mérés során*

- Forgassa a fényútba a kadmium vájtatód lámpát.
- A készülék szoftverének segítségével optimalíza a lámpa intenzitását.
- Állítsa be a kadmium méréshez ajánlott paramétereket a szoftverben. pl. kalibrációs koncentrációk, hőmérséklet program, a mintaváltón a minták helye, stb.
- A vak mintával kezdje a mérést. Ha hibaüzenetet észlel, a program módosítása után indítsa újra a programot.
- Ha a standardokat és a mintákat is sikerült hibaüzenet nélkül lefuttatni, nyomtassa ki a riportot.

#### A mérési eredmény megadása

Az alábbi kalibrációs görbe 0,5; 1,0; 1,5  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  koncentrációjú kadmium standard oldatsorozat alkalmazásával készült.





A szoftverben beállított készülék paramétereit mutatja az alábbi kép.

SpectrAA Report. 2012. April 17. , 5:08 du.
Page 1 of 4

---

Analyst	SK
Date Started	05 Apr 2011, 13:30
Worksheet	Kadmium
Comment	
Methods	Cd

**Method: Cd (Furnace)**

Sampling Mode:	Premix
Calibration Mode:	Concentration
Measurement Mode:	Peak Area
Replicates Standard:	3
Replicates Sample:	3
Expansion Factor:	1.0
Minimum Reading:	Disabled
Smoothing:	5 point
Conc. Dec. Places:	3
Wavelength:	228.8 nm
Slit Width:	0.5 nm
EHT:	28 Volts
Lamp Current:	4.0 mA
Lamp Position:	5
Background Correction:	BC Off

STANDARD 1:	0.500 ug/L
STANDARD 2:	1.000 ug/L
STANDARD 3:	1.500 ug/L
Reslope Rate:	10
Reslope Standard No.:	2
Reslope Lower Limit:	75.0 %
Reslope Upper Limit:	125.0 %
Recalibration Rate:	20
Calibration Algorithm:	Linear Origin
Cal. Lower Limit:	20.0 %
Cal. Upper Limit:	150.0 %

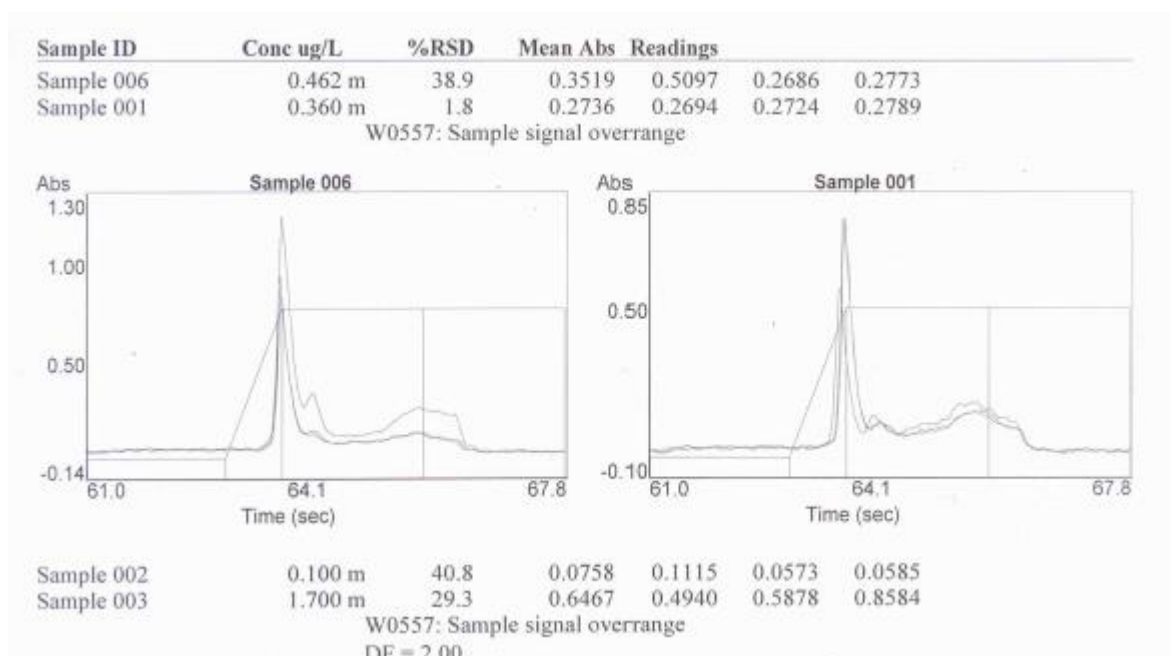


Workhead Height:	8.5 mm
Total Volume:	15 uL
Sample Volume:	10 uL
Vol. Reduction Factor:	2
Bulk Conc.:	1,000 ug/L
Bulk Vial No.:	52
Makeup Vial No.:	51
CAL ZEROPos:	52
STANDARD 1Pos:	46
STANDARD 2Pos:	47
STANDARD 3Pos:	48

Step	Temp (C)	Time (s)	Flow (L/min)	Gas Type	Read	Signal Storage
1	85	5.0	3.0	Normal	No	No
2	95	40.0	3.0	Normal	No	No
3	120	10.0	3.0	Normal	No	No
4	250	5.0	3.0	Normal	No	No
5	250	1.0	3.0	Normal	No	No
6	250	2.0	0.0	Normal	No	Yes
7	1800	0.8	0.0	Normal	Yes	Yes
8	1800	2.0	0.0	Normal	Yes	Yes
9	1800	2.0	3.0	Normal	No	Yes

A minták atomabszorpciós szignáljai:



A mennyiségi meghatározást a görbe alatti területeknek a standard területtel való összehasonlításából lehet kiszámolni.

Adatok:

$c_m$  (6.sz minta) = 0,462  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  kadmiumot tartalmaz

$c_m$  (1.sz minta) = 0,362  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  kadmiumot tartalmaz

m (hamu) = 1 g (50  $\text{cm}^3$  savkeveréssel került roncsolásra)

ha:

0,462  $\mu\text{g}$  kadmium van

1000  $\text{cm}^3$  oldatban

akkor 50  $\text{cm}^3$  oldatban

0,0231  $\mu\text{g}$  kadmium van.

Számítás:

1 g hamu került feltáráásra      0,0231 µg kadmium      1 g hamuban van  
1000 g hamu      23,1 µg kadmiumot tartalmaz.

### 3.10 Vízminta összes széntartalmának meghatározása LiquiTOC készülékkel

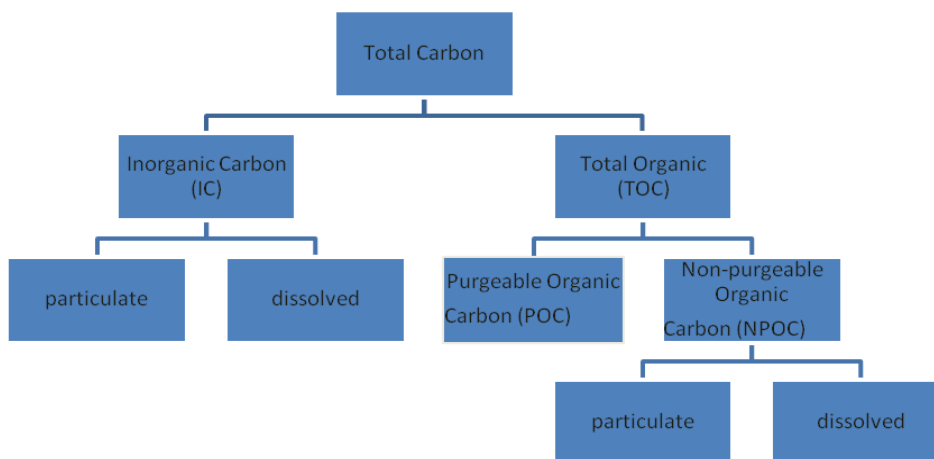
Vízminták, különösen a szennyvízminták jellemzésére gyakran alkalmazzák az összes szerves széntartalom (TOC: Total Organic Carbon) mérést. Az eddigiekben ismertetett vízminőség meghatározásában szerepet játszó paraméterek egymáshoz viszonyulása a következő:

$$KOI_{ps} < KOI_{Cr} < TOC$$

A szervesanyag tartalom összegparamétereként használatos kémiai oxigénigény (KOI), biokémiai oxigénigény (BOI<sub>5</sub>) meghatározásoknak TOC-vel történő helyettesítése egyre inkább elterjedt. Ennek oka a rövidebb mérési idő, az automatizálhatóság, az érzékenység, továbbá a kevesebb zavaró- és mátrixhatás és a toxikus vegyszerek szükségletlensége.

A készülékkel a következő típusú szénvegyületek határozhatók meg:

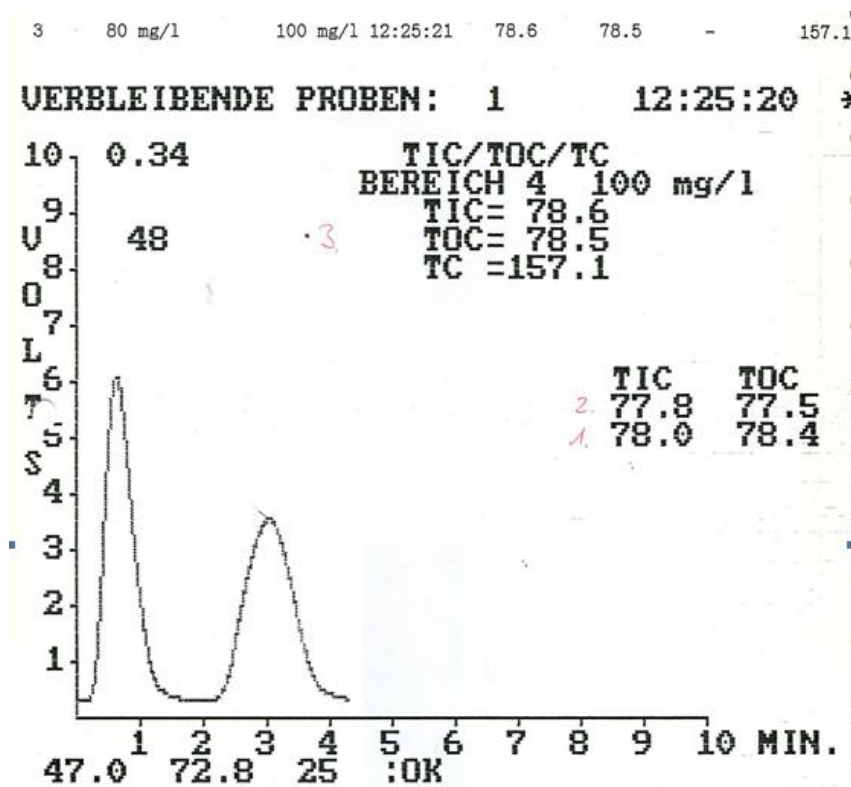
TC:	Total Carbon:	összes széntartalom
TOC:	Total Organic Carbon:	összes szerves széntartalom
TIC:	Total Inorganic Carbon:	összes szervesetlen széntartalom
NPOC:	Non-purgeable Organic Carbon:	nem kiűzhető (nem illó) szerves széntartalom



A készülék automatikus mintaváltója a szoftverben megadott mintatartó csőből a minta várható koncentrációjának megfelelő mennyiségű (5 – 10 cm<sup>3</sup>) mintát szív fel a készülékbe. A minta a reaktorba jut, ahol foszforsav segítségével felszabadul a szervesetlen szénvegyületekből (karbonátok, bikarbonátok) a szén-dioxid. A szén-dioxidot szintetikus levegő segítségével ki kell hajtani a mintából. A gázáramban a szén-dioxid infravörös abszorbananciája alapján, a közeli infravörös (NDIR) detektor segítségével mérhető. A detektorjel lesz a diagramon az első csúcs (TIC).

A TOC méréséhez a reaktorban lévő vízmintához a készülék megfelelő mennyiségű kálium-peroxo-diszulfát oldatot adagol. A program ekkor a reaktor hőmérsékletét 72 °C-ra emeli. A peroxo-diszulfátból képződő oxigén, és az UV besugárzás hatására a víz szervesanyag tartalma szén-dioxidá oxidálódik, amit a vivőgáz az infravörös detektorba szállít. Ez a detektorjel adja a második csúcst.

Az összes széntartalom (TC) mennyisége a két csúcs alatti terület összegéből adódik.



### A meghatározás menete

A mintavétel, mintatárolás és a vizsgálat céljára csak megfelelően tisztított üvegedényeket használhatók. Az oldott szén-dioxid, karbonát és bikarbonát vegyületek átalakulásának megakadályozására a mintavételkor buborékmentesen töltsse meg az edényeket. Ezt követően elemezze a mintát, amilyen gyorsan csak lehet. Ha ezt nem lehet megtenni, a minták 4 °C-on, tartósítás nélkül max. 24 órán keresztül tárolhatók.

A meghatározáshoz szükséges a készülék kalibrálása, amelyhez oldatsorozatot kell készíteni. A kalibráció során különböző koncentrációjú oldatok változó térfogatban injektálhatók. A standard vegyületeket a gyártó ajánlja.

*Kálium-karbonát oldat (a szervesetlen széntartalom méréséhez)*

10; 100; 1000 mg/dm<sup>3</sup> tömegkoncentrációjú oldatok.

*Karbamid oldat (NPOC standard)*

10; 100; 1000 mg/dm<sup>3</sup> tömegkoncentrációjú oldatok.

A készülék szoftvere három méréstartományt tud kezelni.

1-es	0 – 50 mg/dm <sup>3</sup>
2-es	50 – 300 mg/dm <sup>3</sup>
3-as	300 – 6000 mg/dm <sup>3</sup>

Az adott minta mérése előtt döntse el, melyik méréstartományban kell várhatóan mérni. Amennyiben ez valami okból kifolyólag nem sikeres, akkor más mérési tartományban újra kell futtatni a mintát. Mindegyik mérési tartományban külön kell kalibrálni. Az egyes mérési tartományokban más és más a felszívott minta mennyisége is (1 – 10 cm<sup>3</sup>).

A mérési eredményt nagymértékben befolyásolhatja, ha a minta lebegőanyagot is tartalmaz. E mellett a vivőgáz tisztasága is befolyásoló lehet a végeredményre, a készülékhez 5.5 tisztaságú szintetikus levegőt alkalmazzon.

## 4 Termoanalitikai módszerek

### 4.1 Szilárd hulladékok égésmelegének meghatározása Parr típ. bombakaloriméterrel

Égéshő: az a hőmennyiség, amely a tüzelőanyag tömegegységének bombakaloriméterben, nagy nyomású oxigén atmoszférában, 25 °C hőmérsékleten való elégetésekor felszabadul. Az égés után visszamaradó anyagok: a gázhalmazállapotú oxigén, nitrogén, szén-dioxid és kén-dioxid; cseppfolyós halmazállapotú víz; szilárd halmazállapotú hamu.

Fűtőérték: az elégetés során a tüzelőanyagból eltávozó nedvesség és a tüzelőanyagot alkotó hidrogén elégetéséből származó víz párolgáshőjével csökkentett égésmeleg.

Egy tüzelőanyag fűtőértéke az a hőmennyiség, ami 1 kg tüzelőanyag elégetése során kinyerhető, ha a füstgázzal együtt távozó víz, gőz halmazállapotban hagyja el a tüzelő berendezést. Értéke a tüzelőanyag égéshőjének és a gőzként távozó vízmennyiség párolgáshőjének különbségével adható meg. A fűtőérték szilárd anyagoknál használatos mértékegységei a KJ/kg, MJ/kg, míg gáznemű anyagoknál a KJ/Nm<sup>3</sup>.

Az automata izoperibolikus (vízköpenyes) bombakaloriméter az égésmeleget a minta, valamint egy ismert tömegű és égésmelegű kalibrálóanyag (ami jellemzően benzoésav) elégetésekor felszabaduló hőmennyiség összehasonlítása útján számolja ki. Az elégetés nagynyomású (40 bar) oxigén atmoszférában, fém nyomástartó edényben, a bombában történik. Az égetés során felszabaduló hőmennyiség a kaloriméteren belül ismert tömegű és hőmérsékletű vízben elnyeletésre kerül. A készülék a víz hőmérséklet emelkedését regisztrálja. Az égetéskor felszabaduló hőmennyiség a hőmérsékletemelkedés, valamint a kalibráció során előzetesen meghatározott kaloriméter állandó vagy hőkapacitás szorzataként számítható ki. A kapott értéket korrigálni kell bizonyos, a bombában végbemenő mellékfolyamatok hőszínezetével. Ez utóbbi folyamatok közé tartozik például a minta klór, kén és nitrogén tartalmának égése során keletkező vegyületek képződéshőjének összege.

A kaloriméterrel égésmeleg és fűtőérték meghatározása végezhető el fosszilis tüzelőanyag (szén, olaj), üzemanyag, illékony tüzelőanyag, pellet, szilárd hulladék, oldószer hulladék, élelmiszeripari termék, növényi olaj, állati takarmány, robbanóanyag, biztonságtechnikai anyag mintákból.

A vízköpenyes bombakaloriméter négy alapvető részből áll:

*bomba, vagy nyomástartó edény*



ahol az éghető anyag elégetése végbemegy; a speciális bomba 40 atm. nyomást. G30 ötvözet, amely szabad klórral és halogénsavakkal szemben ellenálló, így halogéntartalmú minták mérésére is alkalmas

#### *kaloriméter edény*

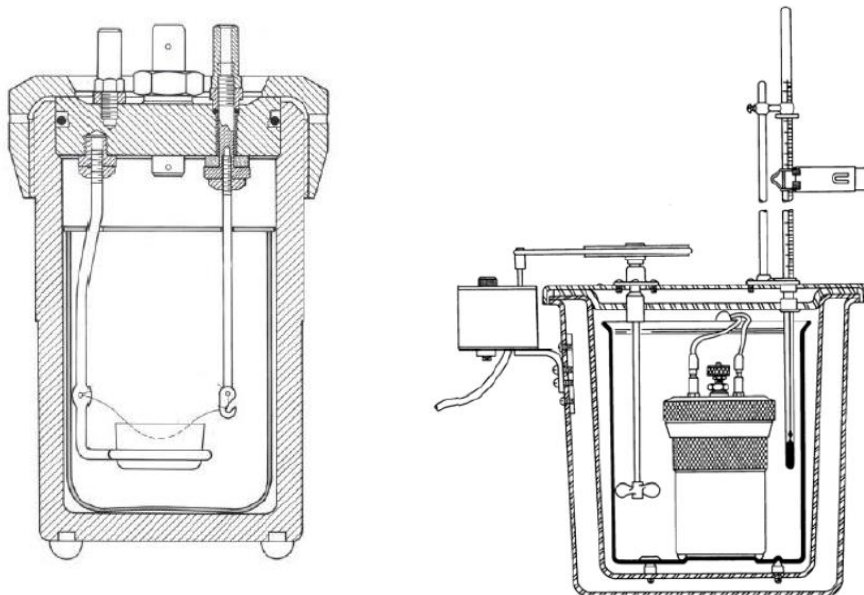
ami a bomba, az azt körülvevő ismert mennyiségű víz, valamint a keverő berendezés befogadására szolgál

#### *szigetelt köpeny*

ami megóvja a kaloriméter edényt a vizsgálat során a környezettel való hőcserétől

#### *hőmérő vagy szenzor*

a kaloriméter edényben bekövetkező hőmérsékletváltozás mérésére.



A mérőedény feltöltése, az oxigénbetöltés, a nyomáskieresztés, a bomba mosása automatikusan történik. A készülék vízellátását vízhűtővel ellátott vízkeringtető rendszer végzi. A hőmérsékletfelbontás 0,0001 °C. A berendezéssel óránként 6 – 8 mérés végezhető el. A készülékhez mérleg, számítógép, nyomtató csatlakoztatható.

#### A meghatározás menete

- Nyissa ki az oxigén és a sűrített levegő palack szelepét.
- Kapcsolja be a készüléket, a készülék öntesztje kb. egy percig tart.
- Kapcsolja be a keringető szivattyút, ami a hőmérséklet kiegyenlítését segíti elő.
- Kb. 25 perc múlva beáll a termikus egyensúly, ezt a készülék LCD diszpléje és a zöld lámpa kigyulladás jelzi.

- Végeztesen egy vak futást a start gombbal.
- Kalibrálja a készüléket benzooesav pasztillával, amelyet előtte pontosan mérjen le (kb. 1,000 g). (Kb. 15 perc)
- Kösse a bombakaloriméter két elektródja közötti izzószálra a pamutszálat, amelyet vezessen gondosan a minta alá.
- A mintából 1,000 g körüli mennyiséget pasztillázzon, majd parafilm fólián mérje le az analitikai mérlegen. Ezután tegye a készülék acél mintatartójába. A pamutszálat ismételtlen vezesse a minta alá.
- A mérést a szoftver segítségével indítsa el. Válaszoljon a szoftver néhány kérdésére, mint például: Mekkora a bemért minta tömege? Minta jele? Melyik bombát használja?

Amennyiben a minta mennyisége megfelelő volt, kb. 10 perc múlva a készülék printere kiírja a minta égésmelegét.

Legalább két párhuzamosat mérjen. Az eltérés a minta homogenitásától függően (hulladéknál kifejezetten figyelni kell) kisebb, mint 1%.

#### 4.2 Műanyag hulladék termoanalitikai vizsgálata LabsysEvo készülékkel

A DSC termikus analitikai mérőműszer TG (Termo Gravimetria), DTG (Derivatív TG), DTA (Differenciális Termikus Analízis), DSC (Differenciális Scanning Kalorimetria) mérések elvégzésére és görbék felvételére alkalmas. A műszer segítségével két anyag (minta és referencia) termikus viselkedése kerül összehasonlításra. Ismert hőfok program mellett, különböző gázok jelenlétében folyamatos mérésre kerül a minta tömegváltozása és/vagy a minta és a referencia közötti hőmérséklet különbség (DTA), vagy hőáram (DSC). A termoanalitikai vizsgálatok a fentiekből fakadóan a következőképpen csoportosíthatók:

Módszer	A hőmérséklet függvényében mért tulajdonság	A célra alkalmazható készülék
Termogravimetria (TG)	tömeg	Termomérleg
Derivatív Termogravimetria (DTG)	tömegváltozás sebessége	számítógép
Differenciál Termoanalízis (DTA)	hőmérsékletkülönbség a minta és a referencia anyag között	DTA berendezés
Differenciál Scanning Calorimetria (DSC) Differenciál Dinamikus Calorimetria (DDC)	hőfluxus különbség a minta és a referencia anyag között	DSC és DDC kaloriméter berendezés

A TG, DTG, DTA és DSC görbék segítségével kémiai reakciók vizsgálata, termokinetikai mérések, termodinamikai állandók mérése (pl. fajhő), különböző anyagok azonosítása és összehasonlítása lehetséges. A készülék paraméterei: max. hőmérséklet 1600 °C, fűtési sebesség 0,01 – 100 °C/min, a méréshez szükséges mintamennyiség: néhány mg és néhányszor tíz mg között van.

Az így vizsgálható minták például:

*szervetlen vegyületek* (kerámiák, üveg-kerámiák, cement, kompozit anyagok, fémek, ásványok, nano termékek, szilárd elegyek, olvadékok, gipsz)

*élelmiszerek* (élelmiszer összetevők, keményítő, cukrok, zsírok, fehérjék)

*szerves anyagok* (polimerek, gyógyszerek, biomasszák, gumik)

*növényvédő szerek, hulladékok, katalizátorok, adszorbensek és nyersanyagok.*

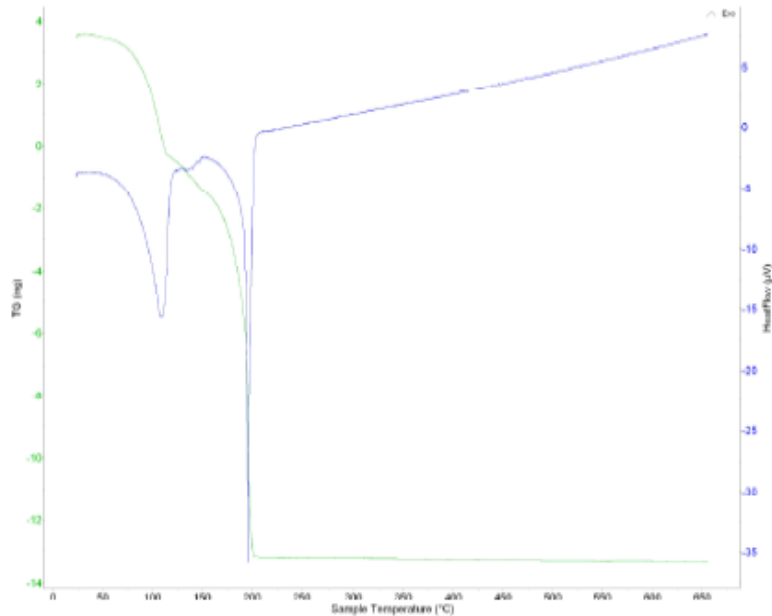
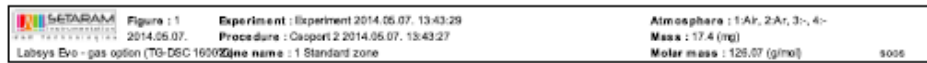
Különböző anyagok a hőmérséklettől függően különböző kémiai vegyületek formájában, halmazállapotokban, vagy különböző kristályszerkezetekben találhatók. A hőmérséklet változtatásával elérhető az a pont, ahol az adott anyag kémiai formája, kristályszerkezete vagy halmazállapota megváltozik. Ezt az átalakulást leggyakrabban hőjelenség kíséri. Az átalakulás hőmérsékletét illetve az eközben felszabaduló hőmennyiséget detektálva, azonosítható az anyag kémiai szerkezete, amennyiben az észlelt hőeffektusok ismert, tiszta kémiai anyagoknál mért hőjelenségekkel kerülnek összevetésre. A vizsgálatokat különböző gázatmoszférában kell végezni, mint például Ar, O<sub>2</sub>, He, levegő, így az oxidáció gátolható vagy elősegíthető.

A laboratóriumi gyakorlat során a hulladék feldolgozóból származó műanyag őrlemény polimer termokémiai viselkedése kerül tanulmányozásra a DSC készülékkel.

#### A meghatározás menete

- A készülék szoftverének segítségével adja meg a mérés paramétereit. (Fűtési sebesség, gáz sebesség, stb.)
- Nyissa ki a megfelelő gázpalackot.
- Nyissa ki a hűtővíz szelepét. Ez a hűtővíz a pontos hőmérsékletének beállításához szükséges.
- A műanyagmintából mérjen be 10 – 20 mg-ot analitikai mérlegen a készülék mikroküvetájába, majd a DSC készülék mikromérlegének egyik karjára.
- Indítsa el a programot.
- A program lefutása után értékelje a diagramot.

A mintapélda szerint látható, hogy tömegvesztés 100 és 200 °C között volt. 100 °C körül a minta a nedvességtartalmát veszítette el, 200 °C körül az oxidáló atmoszférában (levegő) elégett. A derivált görbe negatív csúcsai az inflexiós ponthoz tartoznak. A tömegcsökkenés a kettő között a műanyag lágyulása és degradálódása miatt történt. A görbe lefutása jellemző a műanyagra.



## 5 EGYÉB

### 5.1 Vízminta összes oldott és lebegőanyag tartalmának meghatározása

A vízminta oldott és lebegőanyag tartalma együttesen az összes szárazanyag tartalmat adja. A vízminta oldott anyagain azok az anyagok értendők, amelyeket az átszűrt minta bepárlásával, a maradék 105 °C-on való tömegállandóságig való szárításával, majd mérésével határoznak meg. A vízminta lebegőanyag tartalmán azok az anyagok értendők, amelyek a szűrőn maradnak. Ezeknek a meghatározása a szűrővel együtt 105 °C-on való tömegállandóságig való szárítással, majd méréssel történik.

A meghatározás nem biztosítja az analizálandó mintában jelenlévő összes anyag pontos meghatározását. Egyes alkatrészek, mint pl. a gázok, illó és olyan anyagok, amelyek a bepárlás, vagy a szárítás alatt illó alkatrészekre bomlanak, nem szerepelnek a meghatározás eredményében.

#### Vegyszerek, eszközök

Desztillált víz, Zsigmondi-féle szűrőkészülék, 0,45 µm pórusátmérőjű membránszűrők, bepárló tál, szárítószekrény, exszikkátor, analitikai mérleg, bepárló tál, vízfürdő.

#### A meghatározás menete

A tényleges meghatározás előtt a szükséges membránszűrőket 5 – 10 percig forralja desztillált vízben, majd 105 °C-on tömegállandóságig szárítsa, végül exszikkátorba helyezve hagyja lehűlni. A meghatározáshoz analitikai mérlegen mérje le a már előkészített szűrőt ( $m_1$  (g)), helyezze a szűrőkészülékbe, majd – a várható lebegő anyag mennyiségétől függően – szűrjön át 100 – 500 cm<sup>3</sup> ( $V(\text{cm}^3)$ ) vízmintát. A nyomást fokozatosan emelje 2 bar-ig. A szűrletet bepárlótálba gyűjtse. A membránszűrő falára tapadt részecskéket desztillált vízzel a szűrőre mossa, majd ismét helyezze nyomás alá a szűrőt. Ezt követően a membránszűrőt a tartalmával együtt először szobahőmérsékleten, majd 40 – 50°C-on, aztán 105 °C-on szárítsa tömegállandóságig. A szárítás után a szűrőt az anyagokkal együtt exszikkátorba helyezve hagyja kihűlni, majd azt követően analitikai mérlegen mérje meg a tömegét ( $m_2$  (g)). A meghatározásnak ez a része a lebegőanyagok mennyiségére ad felvilágosítást.

A meghatározás másik része a szűrőn átengedett vízminta feldolgozásával folytatódik, amely eredményeképpen az oldott anyag tartalom adható meg. Ehhez analitikai mérlegen mérjen egy bepárló tálal ( $m_3$  (g)), ebbe gyűjtse a mintát. Ezt követően a mintát vízfürdőn párolja szárazra, a maradékot (bepárlási maradék) pedig 105 °C-on szárítsa tömegállandóságig, aztán exszikkátorba helyezve hagyja lehűlni, végül analitikai mérlegen mérje le a bepárló tál és a bepárlási maradék együttes tömegét ( $m_4$  (g)).



A mérési eredmény megadása

Összes lebegőanyag tartalom

$$\left(\frac{mg}{dm^3}\right) = \frac{m_2 - m_1}{V} \cdot 1000$$

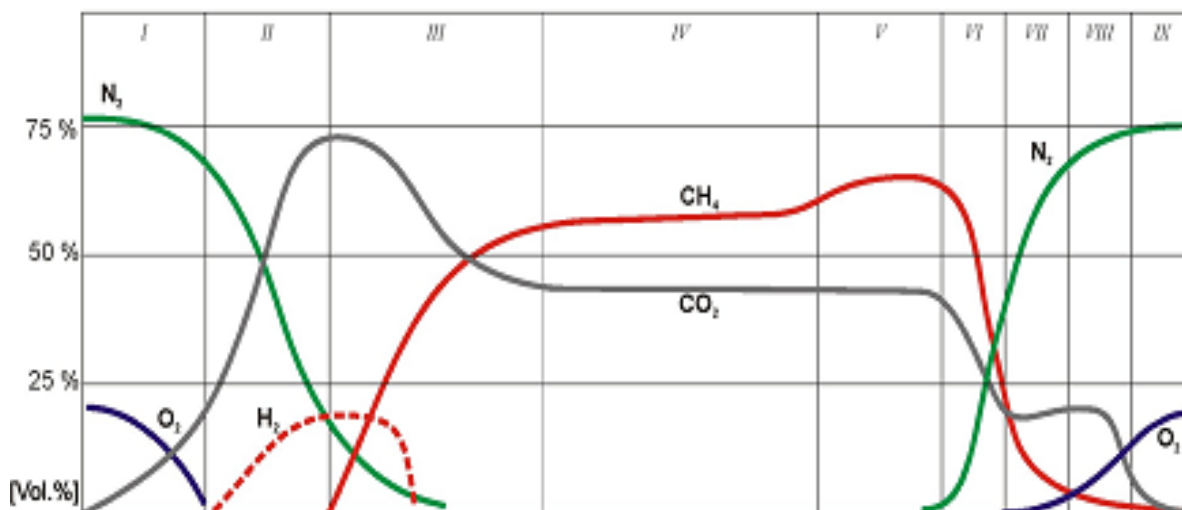
Összes oldott anyag tartalom

$$\left(\frac{mg}{dm^3}\right) = \frac{m_4 - m_3}{V} \cdot 1000$$

Összes szárazanyag tartalom: Összes oldott anyag + Összes lebegőanyag  $\left(\frac{mg}{dm^3}\right)$

**5.2 Hulladéklerakó gázemissziójának mérése SEWERIN SR2-DO hordozható többgáz mérő műszerrel**

A metán, szén-monoxid, szén-dioxid, oxigén, kén-hidrogén, ammónia gázok koncentrációinak ismerete az élet számos területén fontos lehet. Csak néhány példát említve: aknák és üreges terek ellenőrzéséhez ivóvíz, távhő, távközlés, szennyvíztechnikai berendezéseknél (aknák, derítők, zsompok, stb.); biogáztelepeken a keletkező szén-dioxid és kén-hidrogén ellenőrzése céljából, kénhidrogén képződésének vizsgálata szennyvízből; szén-dioxid képződés ellenőrzésére erjesztő tartályok, pincék esetén. A következőkben a hulladéklerakó gázemissziójának a meghatározása kerül előtérbe. Az alábbi ábra a hulladéklerakóban lejátszódó folyamatokat foglalja össze.



*Az anaerob lebomlás fázisai (II-V. fázis)*

A lerakó / biogázképződés körülményeit az anaerob (oxigénmentes) lebomlás jellemzi, a számára kedvező, elsősorban közepes (30 – 75 °C) hőmérsékleti tartományban.

*Az anaerob lebomlás kezdeti szakasza (II. fázis)*

A II. fázisban illékony zsírsavak, szén-dioxid és hidrogén keletkeznek. A gáz nitrogéntartalma csökken a szén-dioxid és hidrogénképződés következtében.

*A III. ún. második közbülső anaerob fázis*

A III. fázis a metanogén baktériumok lassú növekedésével kezdődik. A metánkoncentráció nő, mialatt a hidrogén, a szén-dioxid és a zsírsavak koncentrációja csökken.

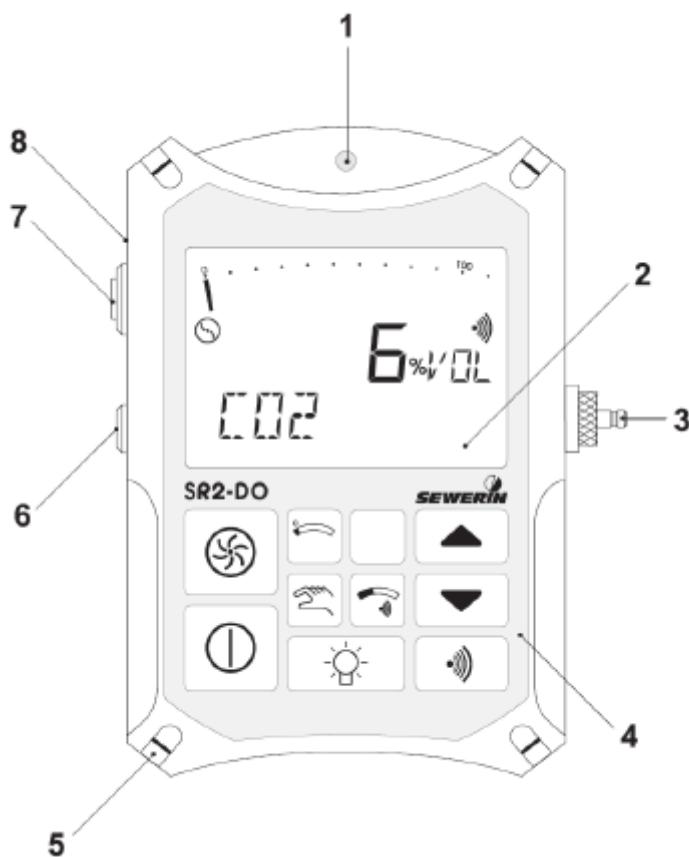
*A IV. ún. metán fázis*

A IV. fázisban az 50 – 60 % metántartalomnál stabilizálódik a gázképződés, ami a zsírsavak és a hidrogén alacsony szinten történő tartását eredményezi.

*A VI. fázis*

Ebben a fázisban csak az ellenálló szerves szén marad az elhelyezett hulladékban. A metántermelődés jelentősen visszaesik, koncentrációja olyan kicsi lesz, hogy nitrogén jelenik meg a gázokban a légköri diffúzió miatt.

Az SR2-DO hordozható többgáz mérőműszer a biogáz és hulladéklerakó gáz összetevőinek meghatározására is alkalmas.



- 1./ Riasztó alarm lámpa
- 2./ LCD kijelző
- 3./ Szonda csatlakozás
- 4./ Fólia billentyűzet
- 5./ Hordszíj rögzítése
- 6./ Kimenet (gázminta)
- 7./ Zümmögő /hangjelzés/
- 8./ RS 232 kapcsolódás

A készülék beállítása a mérés során**Bekapcsolás**

A készüléket mindig tiszta levegőn kapcsolja be.

Nyomja meg kb. 3 sec-ig a be / ki gombot.

A készülék optikai és akusztikai jelzést ad.

Az LCD kijelző kb. 4 percre bekapcsol.

A készülék a hátralévő üzemidőt hasábok formájában jelzi. Hasáb=5óra

Tapasztalja, hogy a levegő szivattyú folyamatosan működik.

**Metán CH<sub>4</sub>**

Kijelzi a metán mérési tartományát: 0 – 100 V/V %.

**Szén-dioxid CO<sub>2</sub>**

Kijelzi a szén-dioxid mérési tartományát: 0 – 100 V/V %.

**Oxigén O<sub>2</sub>**

Kijelzi az oxigén mérési tartományát: 0,0 – 25,0 V/V %.

A szenzor élettartamának kijelzése hasábok formájában történik (8 hasáb 100 %).

**Kénhidrogén H<sub>2</sub>S**

Kijelzi a kén-hidrogén mérési tartományát: 0 – 2000 ppm

A szenzor élettartamának kijelzése hasábok formájában történik (8 hasáb 100 %).



*Szénmonoxid CO*

Kijelzi a kén-hidrogén mérési tartományát: 0 – 500 ppm

A szenzor élettartamának kijelzése hasábok formájában történik (8 hasáb 100 %).



*Ammónia NH3*

Kijelzi az ammónia mérési tartományát: 0 – 100 ppm

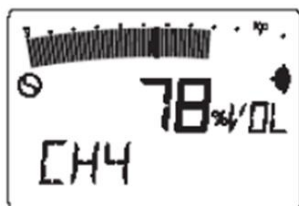
A szenzor élettartamának kijelzése hasábok formájában történik (8 hasáb 100 %).



*Idő/dátum*

Kijelzi az időt pl. 17h 49min, a dátumot pl. 2000.02.24.

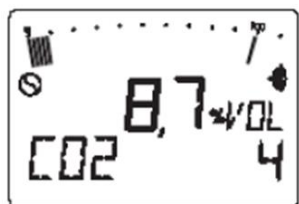
A helyes értékek fontosak a mérési eredmények dokumentálásához.



*Mérési üzemmód*

Megjelenik az 5 gázfajta koncentrációja, egymást 3 mp-enként váltva.

A szivattyú maximális teljesítménnyel működik. A riasztási határ aktivizálódik.



Azoknál a műszereknél, amelyek CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> detektorral vannak ellátva, mindkét érték együttesen kijelzésre kerül.

A pl. 8,7 V/V % metán és 4 V/V % szén-dioxid mért érték is.



### Gázfajták átkapcsolása

A kéz gomb ismételt nyomásával válthat az automatikus és kézi gázfajta-átkapcsolás között.

Automatikus átkapcsolás: a műszer kb 3 – 3 mp-ig kijelez minden gázfajtát és azután átmegy a következőre.



Kézi átkapcsolás: minden gázfajta kijelzése addig tart amíg Ön az egyik nyíl gombot működteti. Ezt követően egy nyíl gomb megnyomásával átkapcsol a következő gázfajtra.

A mérés előtt szükséges a készülék kalibrálása. A kalibrálás ismert összetételű kalibráló gázokkal történik. A nulla értéket a szabadban kell beállítani, kivéve az oxigént mivel az 20,9 V/V %-ra „nulláz”. Az egyes gázok detektorai elektrokémiai felépítésűek, kivéve a szén-dioxidot, amelynek vezetőképességi detektora van. A detektorok élettartama 2 – 5 év.

### 5.3 Pozitív nyomású vízsűrítő (Zsigmondi-szűrő) működése

Az üledékes vizek szűrésének jelentős meggyorsítása válik lehetővé az atmoszférikus nyomás többszörösén üzemelő nyomószűrő használatával. A laboratóriumban lévő szűrő, a Zsigmondi-féle szűrő korszerű változata, amely sokkal könnyebben kezelhető, mint az eredeti változat. Olyan mintát, amely vákuumos szűréssel kb. 4 órán keresztül szűrhető, a túlnyomásos szűrővel, 3 bar-os nyomással 1 percen belül le lehet szűrni.

A szűréshez – a további vizsgálatától függően – használható kompresszor által termelt vagy palackban tárolt levegő vagy akár egyéb (inert) gáz is. A nyomószűrő maximális működési nyomása 6 bar.

A szűrőegység erős acélállványra van felszerelve, amelynek hosszát a munkahelyek száma szabja meg. Az állvány felületkezelése lehetővé teszi a nedves környezetben való munkavégzést. A mintatér űrtartalma 250 cm<sup>3</sup>, a szűrőház anyaga polikarbonát, amelyet egy fémből készített védőmaszk vesz körül. Minden kötőelem rozsdamentes acélból készült. Minden egyes munkahely külön-külön szabályozószeleppel és manométerrel rendelkezik. Az egyes elemek szivárgásmentes zárását gumigyűrűk biztosítják.

A szűréshez helyezzen egy 47 – 50 mm átmérőjű szűrőpapírt (membránt) a szűrőegység házában lévő porózus korong (frit) tetejére. A polikarbonát szűrőtartály tetején található függőleges nyíláson keresztül adagolja be a mintát, amelyet majd zárjon be a gumigyűrűs tömítéssel ellátott zárócsavarral. A töltőnyílás belső átmérője 11,5 mm, így megfelelő méretű tölcserűt is használhat a szűrőház feltöltésére.



A szűrőház lezárását követően a nyomásszabályozó szeleppel adja rá a nyomást és elvégezhető a szűrés. A szűrlet az állványra – a szűrőegység alá – helyezett edényben gyűlik össze. A túlnyomásos szűrő alsó kifolyójára csövet is lehet csatlakoztatni, amely a víz nagyobb térfogatú tartályba való gyűjtésére szolgál.

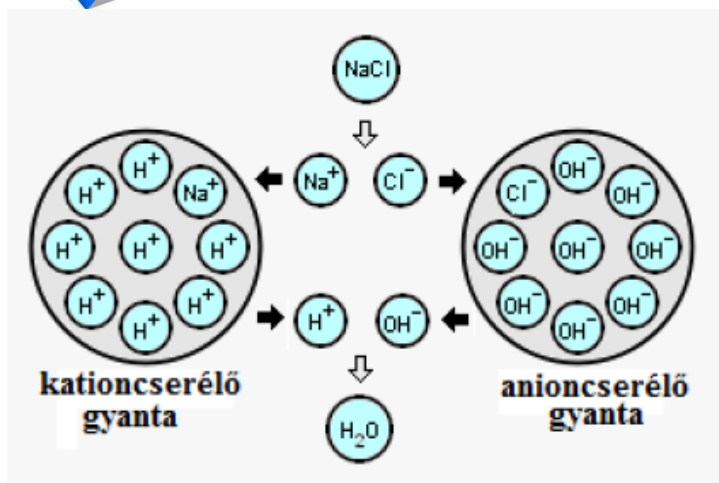
A szűrés végeztével a szűrőház alját egy mozdulattal vegye ki az állványból és mosogassa el. A szűrőház felső részéből könnyedén kivehető a sűrített levegő csöve, így a szűrőház felső része is elmosogatható. A készülék szét- és összeszereléséhez nincs szüksége semmiféle szerszámmra.

#### 5.4 Ioncserélő berendezés működésének és használatának tanulmányozása

A laboratóriumban és az ipar számtalan területén szükséges a lágyított víz / desztillált víz használata. Így például az erőművekben a gőzturbinák részére, zárt hőközlő berendezésekben, akkumulátorokban, a háztartásban mosógéphez, mosogatógéphez, stb. A sótalanítás végezhető reverz ozmózis berendezéssel (RO) és ioncserélő készülékkel. A hagyományos desztillált víz előállítási módszer napjainkban már egyre kevésbé használatos. A leginkább elterjedt módszer az ioncsere.

Az ioncserélő gyantákban műanyag alapú vázra épülnek az ioncserét végző, disszociációra képes aktív csoportok. A műgyanta váz polikondenzációval vagy polimerizációval felépített óriásmolekula. A polimerizációs ioncserélő gyanták alapanyagai benzol származékok, pl. sztirol, divinil-benzol, akrilsav. A legáltalánosabb erősen savas kationcserélő és erősen bázikus anioncserélő gyanták különböző arányú sztirol – divinil-benzol monomerekből épülnek fel. Minél több a divinil-benzol aránya, annál több lesz a polimerben a keresztkötés, sűrűbb a rácsos, térhálós szerkezet, és így a kialakult váz merevebb, ionok számára nehezebben átjárható. A kialakított műgyanta vázra az aktív csoportokat kémiai reakcióval viszik fel. A gyanták gyöngypolimer formában kerülnek kereskedelmi forgalomba.

A disszociációra képes aktív csoportok: kationcserélő gyanták esetén a negatív töltésű centrumok ( $-SO_3^-$ ,  $-COO^-$ ), anioncserélők esetén pozitív töltésű centrumok ( $-NR_3^+$ ,  $-NH_3^+$ ). Ezekhez, a gyantavázhoz kötött, töltéssel rendelkező fix centrumokhoz kötődnek különböző erősséggel a kicserélhető pozitív és negatív ellenionok. A kation cserélő gyantákat leggyakrabban hidrogén vagy nátrium ionnal telített formában, az anion cserélő gyantákat hidroxid vagy klorid ionos formában alkalmazzák a vízkezelésben. Regenerálásukhoz leggyakrabban sósavat, illetve nátriumhidroxidot használnak.



### Mérési feladat

A laboratóriumban lévő kevertágyas Chris vízlágyító készülék teljesítményének vizsgálata. A vizsgálat során megméréndő: a kezelendő víz keménysége, m-lúgossága, fajlagos vezetőképessége ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), karbonát-keménysége, pH-ja, az ioncserélőn átfolyó víz térfogatárama, a lágyított víz pH-ja és vezetőképessége.

### A meghatározás menete

- Kapcsolja be a készülék saját vezetőképesség mérő műszerét.
- Nyissa ki a készülék főcsapját, amely a hálózatra csatlakozik.
- Mérőhengerrel és stopperrel ellenőrizze a készülékre menő víz áramlási sebességét ( $1 - 2 \text{ dm}^3/\text{min}$ ), ha szükséges állítson rajta.
- A légtelenítő szeleppel engedje ki az oszlopba szorult levegőt.
- 5 – 10 perc múlva mérje meg a távozó víz vezetőképességét, pH-ját.
- Mérje meg a csapvíz vezetőképességét, pH-ját és a többi paramétert.
- Számítsa ki a készülék hatásfokát.

### Megjegyzések

A patron kevertágyas, anion és kationcserélő gyantát is tartalmaz. Ha a gyanta kimerül, a patronat a forgalmazó központilag regenerálja. A laboratóriumi oldatkészítési és egyéb célokra  $20 \mu\text{S}/\text{cm}$  alatti vezetőképességű vizet lehet belőle nyerni. Nagyobb tisztaságú vizet reverz ozmózis eljárással célszerű a laboratóriumi célokra előállítani.

## FELHASZNÁLT IRODALOM

- Erdey L. – Mázor L. (szerk.): *Analitikai kézikönyv*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1974
- Erdey L.: *Bevezetés a kémiai analízisbe*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1969
- MONOKI I. – DR. SZATMÁRINÉ GÁL M.: *Alapmérések*. KIADÓHÁZ, Budapest, 1996
- LÉVAI T.: *Analitika I.* Környezetgazdálkodási Intézet, Budapest, 2002
- DR. KÖMÍVES J.(szerk.): *Környezeti analitika*. Műegyetemi Kiadó, Budapest, 1999
- DR. INCZÉDY J.: *A kémiai analízis alapvető módszerei*. Kézirat, Veszprém, 1972
- NÉMETH B.: *Kémiai táblázatok*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1971
- BÁNYAI É. – KOCSIS E. – DR. MÁZOR L. – DR. RÁDY GY.: *Analitikai zsebkönyv*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1960
- DOLGOSNÉ KOVÁCS A.: *Bevezetés a környezetvédelmi analitikába I.* PHARE ERFP-DD2002-HU-B-01 projekt, elektronikus jegyzet, 2004
- DOLGOSNÉ KOVÁCS A.: *Általános kémia praktikum*. PHARE ERFP-DD2002-HU-B-01 projekt, elektronikus jegyzet, 2004
- KRISTÓF J.: *Kémiai analízis II, Nagyműszeres analízis*. VE tankönyv, Veszprém, 2000
- POKOL GY. (szerk.): *Környezeti analitika*. Környezetmérnöki Tudástár 5. kötet, 2008, [http://mkweb.uni-pannon.hu/tudastar/anyagok/05-Kornyezeti\\_analitika.pdf](http://mkweb.uni-pannon.hu/tudastar/anyagok/05-Kornyezeti_analitika.pdf)
- ELTE KÉMIAI TECHNOLÓGIAI ÉS KÖRNYEZETKÉMIAI TANSZÉK: *Tüzelőanyag vizsgálatok*. 2004,  
[http://www.muszeroldal.hu/measurenotes/Tuzeloanyag\\_vizsgalatok.pdf](http://www.muszeroldal.hu/measurenotes/Tuzeloanyag_vizsgalatok.pdf)
  - *Parr 6300 típusú automatikus izoperibolikus (vízköpenyes) bombakaloriméter gépkönyve*
- SZAKÁCS H. – DR. VARGA CS. – NAGY R.: *Termikus analitikai módszerek – Polimerek mérés technikája*. Pannon Egyetem, Veszprém, 2012, [http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0012\\_polimerek\\_merestechnikaja/ch04s02.html](http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2010-0012_polimerek_merestechnikaja/ch04s02.html)
- MSZ 21470-1
- MSZ 21853/1-76
- MSZ 448/4-83
- MSZ 448/6-80
- MSZ 448/11-86
- MSZ 448/12

- MSZ 448/13-83
- MSZ 448/15-82
- MSZ 448/18-77
- MSZ 448/20
- MSZ 448/21-86
- MSZ 448/22-85
- MSZ 448/32-77
- MSZ ISO 5667-1
- MSZ ISO 5667-3
- MSZ ISO 5813
- MSZ ISO 6060 1991
- MSZ ISO 6107-2
- MSZ ISO 10260:1993
- MSZ ISO 10396
- MSZ 12750/2-71
- MSZ 12750/6-71
- MSZ 12750/16-1998

