

DOLGOSNÉ KOVÁCS ANITA

**BEVEZETÉS
A KÖRNYEZETVÉDELMI
ANALITIKÁBA I.**

Készült a PHARE ERFP-DD2002-HU-B-01 szerződésámú
”A régió műszaki felsőoktatásának fejlesztése” c. projekt keretében.

Lektorálta: RADNAINÉ DR. GYÖNGYÖS ZSUZSANNA
*tanszékvezető egyetemi docens,
a műszaki tudomány kandidátusa*

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	9
2. A KÖRNYEZETVÉDELMI ANALITIKA TÁRGYA, MÓDSZEREI	11
3. KÖRNYEZETI ELEMÉK MINTAVÉTELE ÉS A MINTA ELŐKÉSZÍTÉSE.....	13
3.1. TALAJMINTAVÉTEL ÉS A MINTA ELŐKÉSZÍTÉSE	13
3.1.1. A mintavételt megelőző teendők	14
3.1.2. A mintavétel	15
3.1.2.1. Mintavételi hely	15
3.1.2.2. Mintaszám	15
3.1.2.3. Mintavételi eszközök	16
3.1.2.4. Mintavételi technikák	16
3.1.2.5. A minta mennyisége	16
3.1.2.6. Talajvíz mintavétel	17
3.1.3. A minta csomagolása, szállítása	17
3.1.4. A talajminta előkészítése.....	17
3.2. VÍZMINTAVÉTEL ÉS A MINTA ELŐKÉSZÍTÉSE.....	18
3.2.1. A vízminták típusai	19
3.2.1.1. Pontminta	19
3.2.1.2. Periodikus minta	19
3.2.1.3. Folyamatos minta	19
3.2.1.4. Sorozatminta	20
3.2.1.5. Átlagminta	20
3.2.1.6. Nagy térfogatú minta	20
3.2.2. A vízmintavétel módja	20
3.2.2.1. Mintavételi és mintatároló eszközök és edények anyagának kiválasztása	21
3.2.2.2. Mintavételi felszerelés és a mintavétel menete	21
3.2.3. A minta tartósítása, szállítása.....	23
3.2.4. A vízminta azonosítása, vizsgálati jegyzőkönyv készítése	25
3.3. LEVEGŐ MINTAVÉTEL ÉS A MINTA ELŐKÉSZÍTÉSE	25
3.3.1. Mintavételt megelőző teendők.....	26
3.3.2. A mintavételi hely	26
3.3.2.1. Helyhez kötött légszennyező források	26
3.3.2.2. Immisszió mérés	27
3.3.3. Mintavételi és minta előkészítő rendszerek.....	28
3.3.3.1. Helyhez kötött légszennyező források esetén	28
3.3.3.2. Immisszió mérés esetén	30

4. KLASSZIKUS KÉMIAI ELEMZŐ MÓDSZEREK	31
4.1. TÉRFOGATOS KÉMIAI ANALÍZIS (TITRIMETRIA).....	31
4.1.1. Titrimetriai alapfogalmak	31
4.1.1.1. A titrimetria eszközei	31
4.1.1.1.1. <i>Mérlegek</i>	<i>32</i>
4.1.1.1.2. <i>Térfogatmérő eszközök</i>	<i>33</i>
<i>Betöltésre hitelesített térfogatmérő eszközök</i>	<i>33</i>
<i>Kifolyásra hitelesített térfogatmérő eszközök.....</i>	<i>34</i>
Pipetták.....	34
Büretták	35
Mérőhenger	37
4.1.1.2. A reakciótér.....	37
4.1.1.3. A titráláshoz használt oldatok	37
4.1.1.4. A titráláshoz használatos indikátorok	38
4.1.1.5. A titrálás hibalehetőségei	38
4.1.2. A titrálás módszereinek elméleti alapja	39
4.1.3. A titrimetria módszerei.....	44
4.1.3.1. Sav-bázis titrimetria	44
4.1.3.1.1. <i>Alapfogalmak</i>	<i>44</i>
<i>Erős sav és bázis oldatának pH-ja</i>	<i>47</i>
<i>Gyenge sav oldatának pH-ja</i>	<i>47</i>
<i>Gyenge bázis oldatának pH-ja</i>	<i>48</i>
<i>Többértékű gyenge savak oldatának pH-ja</i>	<i>48</i>
<i>Só oldatok pH-ja</i>	<i>48</i>
<i>A puffer oldatok.....</i>	<i>49</i>
4.1.3.1.2. <i>Sav-bázis titrálási lehetőségek.....</i>	<i>49</i>
<i>Erős sav titrálása erős bázissal.....</i>	<i>49</i>
<i>Erős bázis titrálása erős savval</i>	<i>50</i>
<i>Gyenge sav titrálása erős bázissal.....</i>	<i>50</i>
<i>Gyenge bázis titrálása erős savval.....</i>	<i>50</i>
<i>Gyenge sav titrálása gyenge bázissal.....</i>	<i>50</i>
<i>Többértékű savak titrálása bázissal</i>	<i>50</i>
4.1.3.1.3. <i>Sav-bázis indikátorok.....</i>	<i>51</i>
<i>Színváltó sav-bázis indikátorok.....</i>	<i>51</i>
<i>Fluoreszcenciás és kemilumineszcenciás indikátorok.....</i>	<i>54</i>
4.1.3.2. Sav-bázis titrálások a környezeti analitikában	54
4.1.3.2.1. <i>$c_n=0,1$ M HCl-mérőoldat készítése és pontos</i>	
<i>koncentrációjának meghatározása KHCO_3-oldatra</i>	<i>55</i>
<i>500 cm³ $c_n=0,1$ M HCl-mérőoldat készítése</i>	
<i>36,3 m/m%-os HCl-oldatból</i>	<i>55</i>
<i>Az elkészített 0,1 M-os HCl-mérőoldat pontos koncentrációjának</i>	
<i>meghatározása KHCO_3-oldatra.....</i>	<i>55</i>
A titrálás során végbemenő reakciók.....	56
A meghatározás menete.....	56
Példa a HCl-oldat tényleges koncentrációjának kiszámítására.....	57
4.1.3.2.2. <i>Víz minta lúgosságának meghatározása.....</i>	<i>57</i>
A mérés elve	58
A titrálás egyenletei.....	58
A mérés menete	58
Az eredmény kiszámítása.....	58

4.1.3.3. Csapadékos titrimetria.....	59
4.1.3.3.1. Csapadékos kémiai egyensúlyok.....	59
4.1.3.3.2. Csapadékos titrálási módszerek.....	62
Titrálás indikátor nélkül.....	63
Titrálás csapadékképző indikátorral.....	63
Titrálás színes, oldható vegyületet képző indikátorral.....	64
Titrálás adszorpciós indikátorral.....	65
4.1.3.4. Csapadékos titrálások a környezeti analitikában.....	66
4.1.3.4.1. Vízminta kloridion koncentrációjának meghatározása.....	66
A meghatározás elve.....	66
A titrálás során végbemenő reakció.....	66
A meghatározás menete.....	66
Példa a mérési eredmény kiszámítására.....	67
4.1.3.4.2. Vízminta szulfátion koncentrációjának meghatározása.....	68
A meghatározás elve.....	68
A meghatározás menete.....	68
Példa a mérési eredmény kiszámítására.....	69
4.1.3.5. Komplexometria.....	70
4.1.3.5.1. A kelatometria mérőoldata.....	70
4.1.3.5.2. Komplexképződéssel járó kémiai egyensúlyok.....	71
A kelatometriás titrálás főreakciója.....	72
A kelatometriás titrálás melléreakciói.....	74
Az EDTA protonálódása.....	74
A fémion melléreakciója.....	75
4.1.3.5.3. Kelatometriás titrálási típusok.....	76
Közvetlen titrálás.....	76
Közvetett titrálás.....	77
Visszatitrálás.....	77
Indirekt titrálás.....	77
Kiszorítós titrálás.....	78
4.1.3.5.4. Kelatometriás indikátorok.....	78
Fémindikátorok.....	79
Egyéb indikátorok.....	80
4.1.3.6. Komplexometria a környezeti analitikában.....	80
4.1.3.6.1. A mérés elve.....	81
4.1.3.6.2. A mérés menete.....	81
4.1.3.6.3. Példa a mérési eredmény kiszámítására.....	81
Összes keménység meghatározása.....	81
Változó keménység meghatározása.....	82
Állandó keménység meghatározása.....	83
4.1.3.7. Redox kémiai egyensúlyon alapuló titrimetria.....	83
4.1.3.7.1. Redox kémiai egyensúlyok.....	83
4.1.3.7.2. Redox titrálások végpontjelzése.....	87
Titrálás indikátor nélkül.....	87
Színváltó redoxi indikátorok.....	87
Világító indikátorok.....	89
4.1.3.7.3. Redoxi titrálási típusok.....	89
Oxidimetria.....	89
Permanganometria.....	89
Kromatometria.....	90
Jodometria.....	90
Bromatometria.....	91
Reduktometria.....	92
Sztannometria.....	92
Merkurometria.....	92
Kromometria.....	92

4.1.3.8. Redoxi reakción alapuló titrálások a környezeti analitikában	93
4.1.3.8.1. Vízminta kémiai oxigénigényének meghatározása	
permanganometriás módszerrel	93
A meghatározás elve	93
A titrálás során végbemenő reakciók	93
A meghatározás menete	93
Az eredmény kiszámítása	94
4.1.3.8.2. Vízminta oldott oxigén tartalmának meghatározása	
jodometriás módszerrel	95
A meghatározás elve a kémiai reakciók bemutatásán keresztül	95
A meghatározás menete	95
Az eredmény kiszámítása	96
4.2. GRAVIMETRIA	96
4.2.1. A gravimetriás elemzés lépései	97
4.2.1.1. Lecsapás	97
4.2.1.2. A csapadék és az oldat elválasztása	98
4.2.1.2.1. Dekantálás	98
4.2.1.2.2. Centrifugálás	99
4.2.1.2.3. Szűrés	99
Szűrők	99
Szűrés légköri nyomáson	100
Vákuum szűrés	101
4.2.1.3. A csapadék mosása	102
4.2.1.4. A csapadék hőkezelése	102
4.2.1.5. A csapadék mérlegelése és az eredmény kiszámítása	103
4.2.2. A gravimetria alkalmazása a környezeti analitikában	103
4.2.2.1. Vízminta összes oldott és lebegőanyag tartalmának meghatározása ...	104
4.2.2.1.1. A meghatározás elve	104
4.2.2.1.2. A meghatározás menete	104
4.2.2.1.3. Az eredmény kiszámítása	105
4.2.2.2. Vízminta szulfáttartalmának meghatározása gravimetriával	105
4.2.2.2.1. A meghatározás elve	105
4.2.2.2.2. A meghatározás során végbemenő reakció	105
4.2.2.2.3. A meghatározás menete	105
4.2.2.2.4. Az eredmény kiszámítása	106
5. ELEKTROKÉMIAI ANALITIKAI MÓDSZEREK	107
5.1. POTENCIOMETRIA	107
5.1.1. Alapfogalmak	107
5.1.2. Potenciometriás mérőrendszer	108
5.1.2.1. A mérőcella	108
5.1.2.1.1. Elsőfajú elektród	108
5.1.2.1.2. Másodfajú elektród	109
5.1.2.1.3. Harmadfajú elektród	109
5.1.2.1.4. Redoxi elektród	109
5.1.2.1.5. Gázelektrod	110
5.1.2.1.6. Membránelektrod	110
Üvegelektrodok	110
Ionszelektív elektródok	110
5.1.2.1.7. Kombinált elektród	111
5.1.2.2. Mérő műszer és egyéb kiegészítő egységek	112

5.1.3. Potenciometrikus mérési módszerek	112
5.1.3.1. Direkt potenciometria	112
5.1.3.2. Potenciometrikus titrálás.....	113
5.1.4. Vízminta pH értékének meghatározása pH mérő készülékkel	113
5.1.4.1. A mérés elve.....	113
5.1.4.2. A méréshez használt műszer	113
5.1.4.3. A mérés menete.....	114
5.1.4.4. Az eredmény megadása	114
5.2. KONDUKTOMETRIA.....	115
5.2.1. Alapfogalmak.....	115
5.2.2. Konduktometriás mérőrendszer	117
5.2.3. Konduktometriai módszerek.....	119
5.2.3.1. Direkt konduktometria	119
5.2.3.2. Konduktometriás titrálás	119
5.2.4. A konduktometria környezeti analitikai alkalmazása	120
5.2.4.1. A méréshez használt műszer	120
5.2.4.2. A mérés menete.....	120
5.2.4.3. Az eredmény megadása	121
6. OPTIKAI MÓDSZEREK A KÉMIAI ANALITIKÁBAN.....	123
6.1. ALAPFOGALMAK.....	123
6.1.1. Az elektromágneses sugárzás	123
6.1.2. A fényabszorpció törvényei	125
6.2. FÉNYABSORPCIÓ MÉRÉSÉN ALAPULÓ ANALITIKAI MÓDSZEREK	127
6.2.1. Kolorimetria.....	127
6.2.2. Fotometria	127
6.2.3. Spektrofotometria	128
6.2.3.1. A fényforrás	128
6.2.3.2. A fényfelbontó egység	129
6.2.3.3. Mintatartó.....	129
6.2.3.4. Az érzékelő	129
6.3. FÉNYABSORPCIÓ MÉRÉSÉN ALAPULÓ KÖRNYEZETI ANALITIKAI MÉRÉSEK.....	129
6.3.1. Vízminta vastartalmának meghatározása fotometriás módszerrel.....	130
6.3.1.1. o-fenantrolinos módszer.....	130
6.3.1.1.1. A meghatározás elve	130
6.3.1.1.2. A mérés előkészítése.....	130
6.3.1.1.3. A meghatározás menete	131
6.3.1.1.4. Az eredmény megadása.....	131
6.3.1.2. Rodanidos módszer	132
6.3.1.2.1. A meghatározás elve	132
6.3.1.2.2. A mérés előkészítése.....	132
6.3.1.2.3. A meghatározás menete	132
6.3.1.2.4. Az eredmény megadása.....	133

6.3.2. Vízminta ammóniumion tartalmának meghatározása	
fotometriás módszerrel	133
6.3.2.1. A meghatározás elve	133
6.3.2.2. A mérés előkészítése	133
6.3.2.3. A meghatározás menete	133
6.3.2.4. Az eredmény megadása	135
FÜGGELÉK	137
JEGYZŐKÖNYV KEZDŐLAPJA	139
I. TÁBLÁZAT: Kémiai elemek vegyjelei és relatív atomtömegei	141
II. TÁBLÁZAT: Sósav-, salétromsav- és kénsav-oldatok tömegszázalékos	
koncentrációja és sűrűsége 20°C-on	143
III. TÁBLÁZAT: Nátrium-hidroxid- és kálium-hidroxid-oldatok tömegszázalékos	
koncentrációja és sűrűsége 20°C hőmérsékleten	147
IV. TÁBLÁZAT: A víz sűrűsége (ρ) t°C-on	149
V. TÁBLÁZAT: Kalcium-klorid-, kálium-klorid- és nátrium-klorid-oldatok	
tömegszázalékos koncentrációja és sűrűsége 20°C-on	151
VI. TÁBLÁZAT: Szervetlen vegyületek vízben való oldhatósága	
(g oldódó anyag/100 g víz az adott hőmérsékleten)	153
FELHASZNÁLT IRODALOM	157

1. BEVEZETÉS

Környezetünk állapota láthatóan egyre romlik... – állapítjuk meg gyakran. Azonban ez egy szubjektív ténymegállapítás. Környezetünk állapotának objektív felmérésében kiemelt szerepet kapnak a kémiai analitika. A mérések útján kapott eredmények objektív információt szolgáltatnak a környezeti elemek állapotáról, a környezetszennyezések forrásáról, okairól, illetve segítséget nyújtanak a szennyezések kezeléséhez. Az előzőek mellett a környezetvédelmi mérések adatai képezik a környezetvédelmi intézkedések alapjait. A jegyzet megírásának egyik célja az volt, hogy segítséget nyújtson a hallgatóknak a klasszikus és néhány műszeres analitikai mérések széles tárházában való eligazodásban. A másik cél a környezetvédelmi analitikai módszerek további tárgyalásának megalapozása, amely egy következő jegyzet anyagát képezi majd.

A jegyzet a környezetvédelmi analitika klasszikus és néhány műszeres módszerével, azok elméleti hátterével és gyakorlati példákon keresztül azok megvalósításával foglalkozik. A jegyzet első fejezete a környezetvédelmi analitika tárgyát és az analitikai módszereket csoportosítja és foglalja össze röviden. A következő fejezetek a tényleges mérést megelőző mintavételt és a minta feldolgozásig való útját tárgyalják. A mintavételi módszerek a talaj, a víz és a levegő mintavételének és előkészítésének alapjait, általános szabályait ismertetik. A következő fejezetek sorra veszik a klasszikus kvantitatív analitikai módszerek alapjait, mint például a térfogatós analízist és a gravimetriát. A jegyzet következő fejezetei a leggyakrabban használatos elektroanalitikai módszereket – potenciometria, konduktometria –, majd az optikai módszerek közül a kolorimetriát, a fotometriát és a spektrofotometriát taglalják röviden. Mint tudjuk, az ismeretek elmélyüléséhez nagymértékben hozzájárul a feladatok gyakorlati megvalósítása is. Éppen ezért a jegyzetben minden analitikai módszer leírása után valódi gyakorlati mérés található, amelyeket a laboratóriumi gyakorlatokon el lehet végezni. A jegyzetet mindenkinek ajánlom, aki szeretne megismerkedni a környezetvédelmi analitika alapfogalmaival, a módszerek elméleti hátterével és a klasszikus gyakorlati feladatokkal.

Végül szeretném köszönetemet kifejezni RADNAINÉ DR. GYÖNGYÖS ZSUZSANNA egyetemi docensnek a jegyzet lektorálásáért, aki észrevételeivel, hozzáértésével segítette a jegyzet elkészülését. Köszönetet szeretnék mondani DALLMANN REZSŐ tanszéki mérnöknek a gyakorlati tanácsaiért, SZABÓ RÉKA egyetemi tanársegédnek az értékes észrevételeiért, CZULÁK SZILVIÁNAK az informatikai feladatokhoz nyújtott segítségéért és DOLGOS GERGELYNEK a fotók elkészítéséért.

Pécs, 2004. május

Dolgosné Kovács Anita

2. A KÖRNYEZETVÉDELMI ANALITIKA TÁRGYA, MÓDSZEREI

A kémiai analitika az anyagok minőségi és mennyiségi elemzésével foglalkozó tudomány. Magába foglalja – többek között – az anyagok elemzési módszereit, a módszerek alkalmazási lehetőségeit és az eredmények megadási módjait és értékelését. A minőségi, más néven kvalitatív analízis feladata az egyes komponensek mintából való kimutatása, jelenlétének igazolása. A mennyiségi, más néven kvantitatív analízis a minta vizsgálandó komponenseinek abszolút mennyiségét adja meg, illetve koncentrációinak meghatározását végzi. A környezetvédelmi analitika a kémiai analitika módszereit használja fel a környezeti elemek és az azokat érő szennyezések vizsgálatára. Így a környezetvédelmi analitika információt szolgáltat a környezeti elemek alapállapotának felméréséhez, a környezetszennyezés okainak felderítéséhez, a szennyezés terjedéséről, adatokkal támasztja alá a környezetvédelmi intézkedéseket.

Az analitikai módszerek többféleképpen csoportosíthatók, legáltalánosabb a klasszikus és a műszeres analitikai módszerekre való bontás. A klasszikus kvantitatív analitikai módszerek esetében az analitikai jel mérlegben mérhető tömeg vagy éppen az oldat színváltozása. Az előző jellemző a gravimetria, az utóbbi a térfogat analízis, más néven a titrimetria ismérve. A térfogat analízis módszerei az oldatokban végbemenő kémiai reakciók alaptípusait követik. Így sav-bázis, csapadékos, komplexometriás és redoxi titrimetria különböztethető meg. A klasszikus kvalitatív analitika módszereit, mint az ún. rendszeres minőségi analízist, a lángfestést (mint elővizsgálatot) már csak ritkán végzik. A környezetvédelmi analitika körében napjainkban is használatosak a klasszikus módszerek, bár egyre inkább tért hódítanak a műszeres mérések.

A környezetvédelmi analitika a műszeres analitikai módszerek széles tárházát alkalmazza. A műszeres mérési lehetőségek több csoportba sorolhatóak. A fő csoportok az elektroanalitikai, a spektroszkópiás és spektrometriai, a radioanalitikai és a kromatográfiás módszerek. Az elektroanalitika körébe a potenciometria, a konduktometria, a voltametria és a coulometria sorolható. A spektroszkópiás és spektrometriai módszerek csoportjába tartoznak többek között az emissziós szinképelemzés, a lángspektrometria, az atomabszorpciós spektroszkópia, a molekulaszpektroszkópiás módszerek, és a tömegspektroszkópia. A radioanalitikai módszereket elsősorban a radioaktív sugárzások mérésére alkalmazzák. A kromatográfiás mérés meg-

valósítására is több lehetőség közül lehet választani, ezek a gázkromatográfia, a nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia, a vékonyréteg kromatográfia és a papírkromatográfia.

3. KÖRNYEZETI ELEMOK MINTAVÉTELE ÉS A MINTA ELŐKÉSZÍTÉSE

3.1. TALAJMINTAVÉTEL ÉS A MINTA ELŐKÉSZÍTÉSE

A litoszféranak a hidroszférával és az atmoszférával közvetlen kapcsolatban lévő része a talajzóna, más néven pedoszféra. A talaj szervetlen és szerves anyagokból, talajvízből és a talajatmosferaéból áll, amelyek egymással dinamikus egyensúlyban vannak. Az egyensúlyt környezetvédelmi szempontból a szennyező anyagok boríthatják fel. A talaj szempontjából:

- szennyezőnek tekinthető minden olyan – emberi tevékenységből származó – anyag, amely a talajra kerülve környezeti kockázatot hordozhat,
- szennyező forrásnak tekinthető minden olyan emberi beavatkozás vagy létesítmény, amely a talaj minőségét kedvezőtlenül befolyásolja,
- lehetséges szennyező forrásnak tekinthető az a forrás, amely hatására a talaj és a talajvíz bizonyítottan még nem szennyeződött, azonban ennek a lehetősége fennáll,
- tényleges szennyező forrásnak tekinthető az a forrás, amely hatására a talaj szennyezése bekövetkezett és fennmaradt,
- pontszerű szennyezőnek tekinthető az a forrás, amely a talajt egy pontról szennyezi, jól körülhatárolható és a környezetéhez képest kis kiterjedésű,
- diffúz szennyezésnek tekinthető az azonos szennyező anyag által okozott, nagy kiterjedésű szennyezés.

A környezetvédelmi irányú talajvizsgálat lehetséges céljai:

- a szennyező forrás felderítése,
- a szennyezés mennyiségének és kiterjedésének megállapítása,
- a humán és a környezeti kockázat meghatározása,
- a megfelelő kármentesítési technológia kiválasztása.

A talajvizsgálatokat két lépésben kell végezni. Az első az előzetes vagy tájékoztató, a második lépés a feltáró vizsgálat. A feltáró vizsgálat a szennyezett talaj vizsgálata, amelyből megállapítható a szennyezés pontos minősége és mértéke, terjedése, kockázatok, stb. Az analitikai vizsgálatok egy része a helyszínen is elvégezhető, ilyen a pH, a p-lúgosság és a kalcium-

karbonát jelenlétének meghatározása. Az egyéb vizsgálatokat a minta laboratóriumba szállítása után végzik el.

3.1.1. A mintavételt megelőző teendők

A mintavételt előzetes tájékozódás, helyszíni szemle és a mintavételi terv elkészítése előzi meg. Ahhoz, hogy a mintavétel minél pontosabb, célravezetőbb és körültekintőbb legyen, a feltáró vizsgálat előtt minden adatot, dokumentációt össze kell gyűjteni a vizsgálandó területről. Így például a földtani, domborzati, vízrajzi, talajtani, éghajlattani, stb. adatokat és térképeket, és ha szükséges közműtérképet is célszerű beszerezni és áttekinteni. Akkor, ha korábban a vizsgálandó területen már történt valamilyen szennyezés, illetve vizsgálat, akkor ezeket a dokumentumokat sem szabad a sorból kifelejteni.

A fenti adatok, térképek összegyűjtése után a következő lépés a helyszíni szemle. A helyszíni szemle célja, hogy ezeket az adatokat a helyszínen ellenőrizze, és egyéb információkat gyűjtson a vizsgálandó szennyezett vagy feltételezetten szennyezett területről. A helyszínen a lehetőségekhez és a körülményekhez képest meg kell állapítani a szennyező forrást, a szennyezés anyagi minőségét, a szennyező anyag veszélyességét, a szennyezés által veszélyeztetett környezeti elemeket és a szennyezés időtartamát. A szennyezés terjedését a helyszíni szemle alapján általában nem lehet konkrétan megállapítani, hanem csak megbecsülni. Azonban minden olyan körülményt és állapotot fel kell jegyezni, amelyek elősegíthetik a feltáró vizsgálat eredményességét. A megállapításokat, stb. jegyzőkönyvben kell rögzíteni.

A mintavételt a mintavételi terv elkészítése előzi még meg. A tervnek a szabványban megadott pontokat kell követni. Ezek a következők:

- a mintavétel célja az előzetes vizsgálat alapján,
- a mintavételi helyek kijelölése a helyszínrajzon,
- a mintavétel módszere, technikája és eszközei,
- a mintavétel mélysége,
- a minta típusa (A minta típusa szerint pont-, átlag- vagy zavartalan mintát lehet a talajból venni. A pontmintának, a mintavétel helyén a talaj minőségét adott mélységben jellemző mintát nevezik. Átlagmintának a több, azonos tömegű vagy térfogatú részmintát talajanyagának egyesítésével és összekeverésével előállítható mintát hívják. A zavartalan (bolygatatlan) mintán a talaj kiválasztott rétegéből mintavevő hengerrel kivett, eredeti szerkezetű minta értendő.),
- a minták azonosítása,

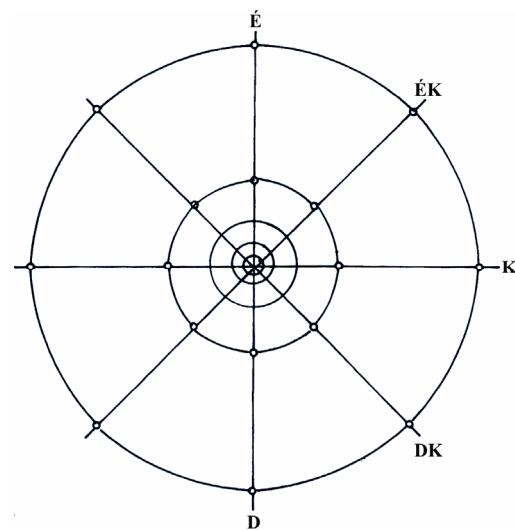
- a minták tartósítása,
- a minták szállítása és tárolása,
- a mintavételi jegyzőkönyv alapformája,
- a mintából vizsgálandó komponensek köre,
- a munkavédelmi előírások a műveletek során.

3.1.2. A mintavétel

A mintavételt a mindenkori előírások szerint kell végezni és ügyelni arra, hogy a minta reprezentatív legyen.

3.1.2.1. Mintavételi hely

A mintavétel egyik lényeges tényezője a mintavételi hely kiválasztása. A vizsgálandó terület mintavételi pontját, pontjait négyzethálós, hexagonális, sugaras vagy sávós rendszer alapján kell megadni a szennyező forrásról összegyűjtött előzetes vizsgálatok alapján. A helykiválasztás pontos leírását szabvány tartalmazza (pl. MSZ 21470-1:1998, M1.3. Sugaras feltérési rendszer; ld. 3.1. ábra). A mintavétel mélysége is különböző lehet. A talaj felső rétegeinek vizsgálatánál, a talaj felső 20 – 25 cm-es rétegéből kell a mintát venni, egyébként a mélyebb rétegekből.



* szennyezőforrás;
○ mintavételi területek

3.1. ábra:
Sugaras feltérési rendszer
pontoszerű talajszennyező forrásra

3.1.2.2. Mintaszám

A mintaszám elsősorban az előzetes vizsgálatok eredményeitől függ. Az előzetes alapján legalább öt helyről, a talaj tulajdonságaitól függően kell mintát venni. A feltérési vizsgálatok mintaszáma így az előzőekre alapozva adható meg.

3.1.2.3. Mintavételi eszközök

A mintavételi eszközöket mindig a célnak és a körülményeknek megfelelően kell kiválasztani. Azonban minden mintavételhez szükséges áttekintő térkép és geodéziai eszközök, hűtőtáska, íróeszköz és a minta azonosítására szolgáló írható ragasztócsík, cédula. A tényleges talajmintavételre ásó, lapát, rétegfúrók, kézi és gépi fúrók szolgálnak. A minta tárolására zacskóra, zsákra, üvegre, stb. van szükség. A mikrobiológiai célú vizsgálatok mintavételéhez sterilizált eszközöket, tárolóedényeket kell használni.

3.1.2.4. Mintavételi technikák

A mintavételi módszert a mintavétel célja és a körülmények határozzák meg. Akkor, ha kis mélységből kell mintát venni, akkor ez akár kézi fúróval is elvégezhető, egyéb esetekben állványos gépi berendezéseket célszerű alkalmazni. A fúrást száraz technológiával kell végezni. A fúrás és a nyílt feltárás követelményeit, adatait mindig meg kell adni. Így többek között a mintavevő személy nevét és adatait, a fúrási- és feltárási adatokat és a biztonsági előírásokat.

3.1.2.5. A minta mennyisége

A talajvizsgálattól függően különböző mennyiségű mintát kell venni. Ezeket a következő táblázat tartalmazza:

3.1. táblázat: A talajminta mennyisége a vizsgálatok során

Vizsgálat típusa	Talajminta mennyisége (g)
szerves anyag-, száraz anyagtartalom, pH	250
fizikai vizsgálatok	500
szervetlen szennyezők	300
dioxán és furán	500
PAH, PCB	400
halogénezett szénhidrogének	300
szermaradványok	300
illékony halogénezett szénhidrogének (VOCL)	300
illékony aromás szénhidrogének (BTEX)	300
összes szénhidrogén (TPH)	300

Előfordul, hogy a részmintákból átlagmintát készítenek, általában szerves komponensek meghatározásakor tesznek így. Vannak olyan esetek, amikor nem szabad átlagmintát képezni. Így például akkor, ha a minta illékony anyagainak meghatározása a cél, illetve ha a talaj tulajdonságát és a szennyezőket az összekeverés befolyásolja, stb.

3.1.2.6. Talajvíz mintavétel

Abban az esetben, ha a szennyezett területen a talajvíz szintje 5 m-nél magasabban van, akkor a talajvízből is kell mintát venni, illetve adott esetben a mélyebben elhelyezkedő rétegekből is. Nyílt feltárás esetén a vízminta szivattyúzás nélkül végezhető, egyéb esetekben az MSZ 21464 szerint kell eljárni. Mivel ezek a mintavételek az esetek többségében nem egyszeri alkalmat jelentenek, a fúrásokat gyakran megfigyelő kutakká alakítják át.

3.1.3. A minta csomagolása, szállítása

A minta csomagolási módját annak minősége szabja meg. Ha a vizsgálat szerves komponensekre irányul, akkor a mintát műanyag edényekbe kell tenni. Ha szerves komponenseket határozunk meg, akkor jól zárható üvegedénybe gyűjtendő a minta. A különböző helyről vett minták keveredését is el kell kerülni, és ügyelni kell arra is, hogy a tároló edény ne sérüljön meg. A mintát az átnedvesedés és a gombásodás lehetőségétől is óvni kell. A minták laboratóriumba való beszállítását a lehető legrövidebb idő alatt kell elvégezni. Minden egyes mintához ún. minta azonosító jegyet kell csatolni, amely a mintavétel helyét és mélységét, a furat számát, a mintaszámot, a mintavétel időpontját kell, hogy tartalmazza. Minden mintavételről jegyzőkönyvet kell készíteni

3.1.4. A talajminta előkészítése

A mintavételt követően a következő lépés a talajminta vizsgálatához való előkészítése. Az előkészítést a talajminta szárítótálcára való helyezésével, szétaprózásával, szétterítésével és a növényi maradványok kiválogatásával kell kezdeni. Ezt követően – a talaj nedvességtartalmának meghatározása kivételével – a mintát légszárazra kell szárítani. Ezt a minta őrlése követi. Az így előkészített mintát a nedvességtől óvva, jól záródó edényben tárolják, a következő műveletig.

A minta vizsgálatra való előkészítésekor gyakran szuszpenziót vagy talajkivonatokat kell készíteni. A talajkivonat az alkalmazott oldószertől függően különböző, a mintából extrahált komponenseket tartalmaz. A vizsgálatnak megfelelően a talajból például vizes – talaj folya-

dékfázisának kémiai összetételének meghatározásához –, ammónium-laktátos – talaj tápanyagtartalmának meghatározásához –, kálium-kloridos – anionok minőségi és mennyiségi meghatározásához –, kalcium-kloridos – pH meghatározásához –, EDTA-s – nehézfémionok meghatározásához – kivonat készíthető. A szuszpenzió és a talajkivonat elkészítésénél mindig a vizsgálat szabványa szerint kell eljárni. Ha minta szennyezőanyag tartalma meglehetősen kicsi, akkor dúsítására is szükség lehet.

3.2. VÍZMINTAVÉTEL ÉS A MINTA ELŐKÉSZÍTÉSE

A víz az élet egyik alkotóeleme. Életfeltétel és természeti erőforrás egyaránt, értéke napról napra növekszik. A vízkészlet természetes körforgása során minőségi megújuláson megy át. A vízszennyezések ezt a körforgást megzavarják, a vizek minőségében olyan változást idézhetnek elő, amelyek a vízben zajló természetes életfolyamatok fenntartását akadályozzák, esetenként megszüntetik. Következésképpen vízkészleteink minőségének megőrzése és javítása érdekében első lépésként a vízminőség vizsgálatát kell kiemelni.

A környezetvédelmi célú vízvizsgálati programok típusai:

- a vízminőség jellemzési program,
- a vízminőség ellenőrzési program,
- a vízszennyezés okait vizsgáló program, amely a vízszennyezés megállapítását és alátámasztását, a vízszennyezés eredetének feltárását és a szennyezés terjedésének vizsgálatát foglalja magába.

A vízvizsgálatok az alkalmazott módszerek szerint a fizikai, a kémiai, a biológiai, a bakteriológiai, a toxikológiai és a parazitológiai vizsgálatok körébe sorolhatóak. A vizsgálatokhoz természetesen mintát kell venni. A mintavételt a mintavételi program készítése előzi meg. A mintavételi programot az elérendő célnak megfelelően kell kialakítani. A mintavétel szempontjából igen lényeges a mintavételi hely kiválasztása. A mintavételi hely a víztest meghatározott része, ahonnan a mintát veszik. A mintavételi pont pedig a mintavételi helyen az a pont, ahonnan a mintavétel történik. A mintavétel a mérés céljától függően más és más, így felszíni és felszín alatti vizek, ivóvíz vagy ipari víz esetén. A következőkben a vízmintavétel általános ismereteiről lesz szó.

3.2.1. A vízminták típusai

3.2.1.1. Pontminta

A pontminta olyan egyedi minta, amely csak az adott időre és a mintavétel helyére vonatkoztatva jellemzi a vízminőséget. Az automatikus mintavétel az ilyen minták előre meghatározott idő- vagy hozamintervallum szerinti sorozata. Pontminta áramló- és állóvízből is vehető. A pontminta vételét akkor alkalmazzák, ha:

- a vízfolyás nem egynemű,
- a vizsgálandó komponens értéke nem állandó,
- a vizsgálat oldott gázok, oldható szulfidok, stb. meghatározását célozza,
- az átlagminta vétele elfedné az egyéni minták közti különbséget,
- az esetleges szennyezést vizsgálják,
- a szennyezés mértékét kell meghatározni,
- ha azt vizsgálják, hogy a vizsgálandó komponens koncentrációja megfelel-e a nem átlagos vízminőségre vonatkozó határértéknek,
- az automatikus pontminta vétele alapján a szennyezés időpontját, időbeli lefutását kell meghatározni, stb.

3.2.1.2. Periodikus minta

A periodikus, azaz nem folyamatos mintavételre több lehetőség is van. Ilyen például az időfüggő rögzített időintervallumban vett minta és a rögzített vízmennyiség intervallumban vett térfogat- vagy áramlásfüggő minta. Következésképpen ez a mintatípus áramló vízből vehető. A rögzített időintervallumban történő mintavétel lényege, hogy a mintát adott időtartam alatt veszik. A térfogatfüggő mintavétel lényege, hogy az áramló folyadék minden térfogategységére vonatkozó, időtől független. Az áramlásfüggő mintavétel lényege, hogy periodikusan, különböző, a hozamtól függő minta vétele történik.

3.2.1.3. Folyamatos minta

A folyamatos minta áramló vízből vehető. A folyamatos minta változó – vagy rögzített áramlási sebességgel vett lehet. A két módszer közül az első a pontosabb. Ennek az az oka, hogy a rögzített áramlási sebességgel vett mintánál a minta minden komponenst tartalmaz, amely a mintavétel ideje alatt jelen volt, és nem lehet nyomon követni ezek koncentráció változásait.

Ezzel ellentétben a változó áramlási sebességgel, az áramlással arányosan vett minták a víz fő tömegének átlagos minőségét reprezentálják.

3.2.1.4. Sorozatminta

A sorozatminta állóvízből vehető. Két csoportja van: a mélységi profilminták és a területi profilminták. Az előbbi egy adott víztest adott helyén, különböző mélységből vett mintasorozatot jelent. Az utóbbi egy adott víztest, egy adott mélységből különböző pontokon vett mintasorozat.

3.2.1.5. Átlagminta

Az átlagminta két vagy több – szakaszosan vagy folyamatosan vett – rész minta ismert és megfelelően megválasztott arányban elvégzett összekeveréséből származik. Az így nyert mintából a vizsgált komponensre egy átlageredmény nyerhető. Átlagmintát vesznek például akkor, ha az átlagos vízminőségen alapul az adott határértéknek való megfelelés.

3.2.1.6. Nagy térfogatú minta

Néhány vízminőségi paraméter meghatározásához a szokványosnál nagyobb mennyiségű minta vételére van szükség. Ekkor a minta térfogata akár 50 dm^3 -tól kezdve néhány m^3 is lehet. Ilyenek például a nem tenyészhető mikroorganizmusokkal és egyes peszticidekkel kapcsolatos vizsgálatok.

3.2.2. A vízmintavétel módja

A vízmintavétel módja mindig az elvégezendő vizsgálatoknak és a mintavétel típusának megfelelő kell hogy legyen. Minden esetre jellemző azonban, hogy mindig úgy kell végezni, hogy a minta és a mintavevő között minimális legyen az érintkezési időtartam – ez természetesen nem tartható be, ha a mintavételi edény egyben a tároló edény is a minta laboratóriumi feldolgozásáig. A mintavétel előtt a mintavételi edényt mindig többször át kell öblíteni a mintával. A felszerelések kiválasztásánál nemcsak a mintavétel technikai megvalósítási lehetőségeit, hanem az edények anyagát is figyelembe kell venni.

3.2.2.1. Mintavételi és mintatároló eszközök és edények anyagának kiválasztása

A vízmintavételhez és a minta tárolására alkalmas eszközök esetében lényeges tényező ezek anyaga. Az edényzet kiválasztásakor szem előtt kell tartani azt, hogy a nem megfelelő edény a mintával kölcsönhatásba léphet, így az abból mért eredmények nem a valóságot tükrözik. A mintavevő és a mintatároló edényeknek többek között két fontos követelménynek kell megfelelni:

- a vízmintának a tároló edény anyagából származó szennyeződése nulla vagy minimális legyen,
- a vízminta és a tárolóedény anyaga között nulla vagy minimális legyen a reakció lehetősége,
- a mintavevő és -tároló edénynek meg kell őrizni a minta eredeti minőségét és összetételét.

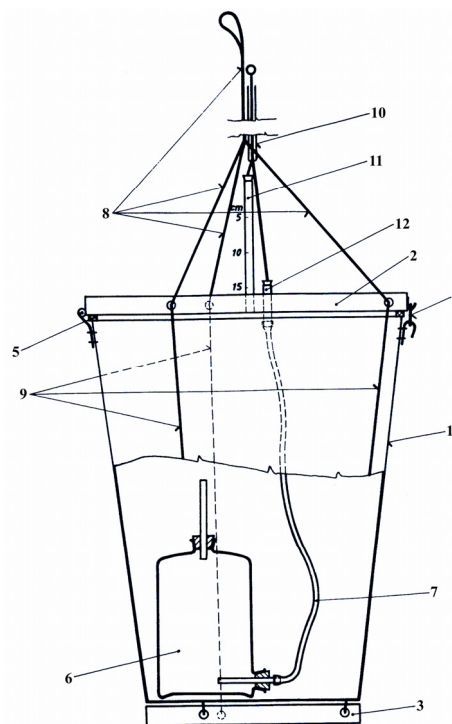
A nem megfelelő anyag kiválasztása kapcsán több probléma alakulhat ki. Így például a vizsgálandó anyag adszorbeálódik az edény falán (például a polietilénből készült edények a szénhidrogéneket adszorbeálják), a vízminta reakcióba lép, és így szennyeződik az edény anyagának adott alkotóival (például nátronmészüvegből készült edények megnövelhetik a minta nátriumtartalmát), vagy akár az edény nem megfelelő tisztítása miatt szennyeződés kerül a mintába. A természetes vizek fizikai, kémiai paramétereinek meghatározása céljából a mintavételhez leggyakrabban polietilén – a drágasága miatt ritkán poli-tetrafluoro-etilén – vagy üveg edényeket használnak. Mikrobiológiai vizsgálatok céljára vízmintavételi és tároló edényeként olyan toxikus anyagtól mentes üveg vagy műanyag edényeket alkalmaznak, amelyek a sterilizálás hőmérsékletén is ellenállóak. Azok a minták, amelyek nyomokban jelenlévő szerves szennyezőket tartalmaznak, jól zárható üvegedényben tárolandók. Abban az esetben, ha a minta fényérzékeny anyagokat tartalmaz, akkor a tárolásra tejüvegből vagy barnaüvegből (aktinid mentes) készült edény alkalmas.

3.2.2.2. Mintavételi felszerelés és a mintavétel menete

A mintavételi felszerelés tekintetében más eszközök használhatók a fizikai és kémiai paraméterek meghatározásához szükséges minta vételére és mások a biológiai, radiológiai vizsgálatokhoz való mintavételre. A fizikai és kémiai jellemzők meghatározásához a mintavétel pontminta és automata mintavétel esetén természetesen különböző. A pontminta vétele leggyakrabban kézzel történik. Az egyszerű mintavételnél egy vödröt vagy széles szájjal ellátott palackot engednek a vizsgálandó vízbe, majd a megtelt palackot kiemelik. A minta térfogatát tekintve arra kell ügyelni, hogy elég legyen az elvégzendő vizsgálatokhoz. Fizikai, kémiai

vizsgálatokra általában 2 dm^3 minta szükséges, ha a minta dúsítására van szükség, akkor $5 - 10 \text{ dm}^3$ vízmintát kell venni. Nem mindig, de a legtöbb esetben a mintatartó edényt tele kell tölteni a mintával, és légmentesen lezárni. (Ezzel többek között elkerülhető a pH változás – ha lenne a folyadék felett levegő, akkor a szállítás miatti rázkódás következtében a folyadék nagyobb felületen érintkezne a levegővel, így szén-dioxid oldódna be, majd a keletkező szénsav hatásaként pH változás következne be). Akkor, ha adott mélységben vett pontmintára van szükség, a nehezékekkel ellátott lezárt edényt leengedik az adott vízmélységig, ott távolítva a dugóját beáramlik a víz, így már csak ki kell emelni (ld. 3.2. ábra). A feladat egyszerűbbé tehető az ún. távműködtetésű mintavevő palackkal. Gyakran szükség van üledékmintára is. Az üledékminta vételére markoló-, kotró- és fúró szerkezetek is vannak. A fúró szerkezetekkel vett minta feldolgozása után az üledék függőleges profiljáról kapunk tájékoztatást. Napjainkban gyakran automata mintavételi eszközöket használnak. Ezek közül az időfüggő eszközzel egyedi, átlag- vagy folyamatos minta gyűjthető, nem érzékeny az áramlási viszonyok változására. A térfogatfüggő mintavevők az áramlási viszonyok figyelembe vételével veszik a mintát. Hazánkban egyre több példa van a folyók monitorozására – például a Dráva Automata Monitorállomás (<http://www.ddkvf.hu>), a Duna völgyi Regionális Riasztórendszer –, ahol szintén automata vízminta vevő eszközöket használnak e célra.

A radioaktivitás méréséhez való mintavételhez a fizikai, kémiai vizsgálatokhoz használatos eszközök jelennek meg, bár ezt mindig az adott szabvány határozza meg. Általában az eszközöket használat előtt ki kell tisztítani, és salétromsavval kiöblíteni. Fontos még megemlíteni a vízben oldott gázok és az illékony anyagok mintavételének módját. Ezeket a mintákat oly módon kell venni, hogy a vízminta és a levegő kölcsönhatásából származó hiba a lehető legkisebb legyen.



1. vödör (kb. 10 l); 2. csuklópántos fedő;
 3. 3 kg tömegű nehezék; 4. fedél békazárral;
 5. gumitömítés; 6. Deville palack;
 7. gumicső; 8. és 9. huzalok; 10. bowden;
 11. levegőző-csonk; 12. mintavevő csonk

3.2. ábra:

Vízmintavételi készülék

A fizikai, kémiai vizsgálatok mellett a biológiai vizsgálatok és mintavételi eszközök is fontosak, azonban mivel ez a jegyzet elsősorban a kémiai vizsgálatokat mutatja be, a biológiai oldalról csak említést teszek. A biológiai vizsgálat céljára a mintát általában műanyag vagy üveg széles szájú palackban veszik. A biológiai mintavétel alapesetben a fito- és zooplanktonra, bentoszra – perifiton, makrofiták, makroszkópikus gerincesek – és a halakra irányulhat. A mikrobiológiai vizsgálatokhoz sterilizált üveg- vagy műanyag edényeket használnak, amelyeket ebben az esetben nem szabad teletölteni.

3.2.3. A minta tartósítása, szállítása

A minta tartósítására a víz fizikai, kémiai tulajdonságainak a vizsgálatig való megőrzése miatt van szükség (hiszen a mintában a mintavétel után is – a körülményektől függően – folytatódhatnak vagy megindulnak a fizikai, kémiai, biokémiai folyamatok). Ha a vizsgálat a helyszínen elvégezhető, akkor erre nincs szükség. A biológiai és bakteriológiai vizsgálatra kerülő mintát hűtéssel szabad tartósítani. A vízminták összetételének változás nélküli megtartására nincs általános szabály, ez több tényezőtől, elsősorban a vizsgálandó komponenstől függ, de nem elhanyagolhatóak például az időjárási körülmények sem. A minta minőségi megőrzéséről már mintavétel előtt lehet gondoskodni. Így, ki kell választani és előkészíteni a mintatároló edényt. Erről már az előző fejezetben bővebben szóltam. A vizsgálatok előtt a mintát elő kell készíteni, ezt esetleg a mintavétel helyén is el lehet végezni, azonban általában ez már a laboratóriumban történik. Ennek módját a minta vizsgálandó komponensei és a vizsgálat módszere szabja meg. Így előfordul, hogy a mintát hígítani, töményíteni, szűrni, deríteni vagy feltárni kell vagyis a meghatározásra alkalmassá tenni. Az előzőek mellett meg kell még említeni a minták szűrését, centrifugálását. Az ülepedő- és lebegőanyagokat, az algákat gyakran már a mintavétel alatt eltávolítják a mintából. Ez a legegyszerűbben valamilyen erre alkalmas szűrőrétegen keresztül vagy centrifugálással történik. A szűrés azonban nem alkalmazható akkor, ha a szűrő a meghatározandó komponensek valamelyikét is visszatartja. A minta vizsgálatig való stabilizálása tartósító vegyszerek hozzáadásával is történhet. Ezek a vegyszerek általában savak, lúgok, biocidok vagy éppen valamilyen speciálisan az adott célra adagolt anyagok. Velük szemben a legfontosabb követelmény, hogy a minta általuk megváltozott fizikai, kémiai tulajdonságai magát a vizsgálatot ne befolyásolják.

3.2. táblázat: Vízminták tartósítása

Vízminőségi jellemzők	Kémiai analízis kezdete tartósítás nélkül	Tartósítás módja			
		Tartósítószerrel (.../dm ³)			Hűtéssel
		H ₂ SO ₄	CHCl ₃	egyéb	2 – 4 °C
Hőmérséklet	azonnal	–	–	–	
Szag	azonnal	–	–	–	igen
Szín	24 órán belül	–	–	–	
Átlátszóság	azonnal	–	–	–	igen
Zavarosság	24 órán belül	–	–	–	igen
Összes oldott és lebegő anyag	24 órán belül	–	–	–	igen
Vezetőképesség	24 órán belül	–	–	–	igen
pH	azonnal	–	–	–	igen
Savasság	24 órán belül	–	–	–	igen
Lúgosság	azonnal	–	–	–	igen
Összes vas	azonnal	–	–	5 cm ³ HNO ₃	–
Mangán	azonnal	–	–	5 cm ³ HNO ₃	–
Ammónium	azonnal	1 cm ³	2 – 4 cm ³	–	igen
Nitrit	azonnal	1 cm ³	2 – 4 cm ³	–	igen
Nitrát	azonnal	1 cm ³	2 – 4 cm ³	–	igen
Szerves nitrogén	24 órán belül	–	–	–	igen
Összes nitrogén	24 órán belül	1 cm ³	2 – 4 cm ³	–	igen
Szulfát	24 órán belül	–	2 – 4 cm ³	–	igen
Szabad szén–dioxid	azonnal	–	–	–	igen
Foszfát	24 órán belül	–	2 – 4 cm ³	–	igen
Szilikát	24 órán belül	0,5 cm ³	–	–	–
Oldott oxigén	azonnal	–	–	–	–
BOI ₅	azonnal	–	–	–	igen
KOI	azonnal	1 – 10 cm ³	–	–	igen
Fenolok	azonnal	–	–	4 g NaOH vagy 1 g CuSO ₄ ·5H ₂ O	igen
Anionaktív detergensek	24 órán belül	–	2 – 4 cm ³	–	igen
szulfidok	azonnal	–	–	1 g Cd–acetát	igen

Vízminőségi jellemzők	Kémiai analízis kezdete tartósítás nélkül	Tartósítás módja			
		Tartósítószerrel (.../dm ³)			Hűtéssel
		H ₂ SO ₄	CHCl ₃	egyéb	2 – 4 °C
Nehézfémek	azonnal	–	–	5 cm ³ HCl	igen
Biológiai vizsgálatok	–	–	–	–	igen
Bakteriológiai vizsgálatok	–	–	–	–	igen

3.2.4. A vízminta azonosítása, vizsgálati jegyzőkönyv készítése

A minták azonosítása céljából minden egyes mintát tartalmazó edényt jelölni kell számmal vagy valami más módon. A minta mellé címkét és adatlapot kell rögzíteni, amely tartalmazza például a mintavétel körülményeit, a minta származását. A minták laboratóriumba való szállítása ládában, rekeszekben történik. A mintavételt és a tartósítást írásban is rögzíteni kell. A jegyzőkönyvnek a következő adatokat kell tartalmaznia: a mintavételi hely pontos meghatározását, a minta begyűjtésének időpontját, időtartamát, módját, az időjárási körülményeket (ha szükséges, akkor az előző napit is), a mintavételt végző személy nevét, a minta előkezelését, tartósítását és a mintavevő által a helyszínen szerzett és felhasználható egyéb adatokat.

3.3. LEVEGŐ MINTAVÉTEL ÉS A MINTA ELŐKÉSZÍTÉSE

A levegő rendkívül fontos környezeti elem. A szennyezett levegő közvetlen és/vagy közvetett módon befolyásolja nemcsak az élőlények egészségét, hanem az épített környezet minőségét is. A levegőminőséget természetes és mesterséges folyamatok határozzák meg. Az ember elsősorban az antropogén tevékenységeken keresztül tudja a levegő minőségét befolyásolni. Azonban mindehhez először a levegőminőséget meghatározó anyagok minőségét és mennyiségét kell megismerni. Ez a gyakorlati életben az analitikai méréseken keresztül történik. A levegőminőséget meghatározó legfőbb szennyező anyagok a szén-dioxid, a szén-monoxid, a nitrogén-oxidok, a kén-dioxid, a por és a korom. A kibocsátott légszennyező anyagok legnagyobb része ipari, illetve közlekedési eredetű, kisebb hányada mezőgazdasági, illetve lakossági tevékenységekből ered. A légszennyeződés folyamatában három „fázis” különböztethető meg. Az egyik az emisszió – azaz a szennyező anyag kibocsátása a szennyező forrásból –, a másik a transzmisszió – azaz a szennyező anyagok elszállítódása a légkörben és diffúziója –, a harmadik az immisszió – azaz a szennyező anyagoknak a forrástól távolabb, csökkent kon-

centrációban való megjelenése és hatása az élőlényekre, illetve az élettelen környezetre. Ezek adják a levegőtisztaság-védelmi mérések alapját.

A levegőtisztaság-védelmi mérések célja az emisszió valamint az immisszió mérése. Az emisszió mérés a szennyező anyag kibocsátónál, illetve zárt helyiségekben végezhető. Az emisszió meghatározásának célja az új technológiák bevezetésének vizsgálata, a már meglévő technológiák felülvizsgálata, a hatósági ellenőrzések és az esetleges bírságolások alátámasztása. Az immisszió mérés szabad légkörben történik, a környezeti levegőben a levegőterhelés hatására kialakult légszennyező anyag koncentrációra utal, beleértve a légszennyező adott időtartam alatt felületekre történt kiülepedését. Ebből is következik, hogy az immisszió mérés célja a levegőszennyezettség térbeli és időbeli eloszlásának meghatározása, a szennyező források felderítése, az adatszolgáltatás helyi, regionális, országos, kontinentális vagy akár globális helyzetfelmérésekhez, elemzésekhez és a hatósági intézkedések adatokkal való alátámasztása.

3.3.1. Mintavételt megelőző teendők

Az emisszió mérés előkészítése során először a szennyező forrás jellegzetességeivel, az adott technológia üzemviteli paramétereivel kell megismerkedni, az ezekre vonatkozó adatokat összegyűjteni és elemezni, számításokat, esetleg próbaméréseket végezni. Az üzemviteli paraméterek tekintetében a technológia üzemviteli módját, a tüzelőanyag mennyiségét és összetételét, a hordozógáz hőmérsékletét és nyomását normál üzemvitel esetén, a szennyező anyagokat leválasztó berendezések működését és hatásfokát, a gázeloszlás egyenletességét befolyásoló mért csatornahálózat kialakítását, a gáz térfogatáramát, a várható gázösszetételt és az esetlegesen felmerülő problémákat kell megvizsgálni és ezek tükrében úgy választani ki a mintavétel helyét, idejét, módját, hogy a minta reprezentatív legyen. Az immisszió mérés előkészítése az előzőnél jóval egyszerűbb, a mérési hely és a mérendő komponenseknek megfelelő analitikai módszerek megfelelő kiválasztása kiemelendő a teendők közül.

3.3.2. A mintavételi hely

3.3.2.1. Helyhez kötött légszennyező források

A helyhez kötött légszennyező források mérőhelyének kiválasztásánál figyelembe kell venni a hely megközelíthetőségét, azt, hogy az eszközök, műszerek a telepítés helyén elférjenek, megoldható legyen a szükséges energiaforrások elérése és nem utolsósorban a mérőszemély-

zet biztonsága is fontos. A telepítésnél az előző tényezők mellett fontos az, hogy a mintavételi hely elegendően messze legyen a kémény vagy csatorna áramlási zavarokat okozó szerkezeti elemeitől, illetve az adott helyről vett gázminta koncentrációja megegyezzen a csatornában vagy a kéményben áramló gáz átlagos koncentrációjával. Gázemisszió koncentrációjának mérésekor az első mintát a csatorna keresztmetszetének három pontjából – az átmérő 1/3, 1/2, 3/4 részéről – veszik. A minta elemzése után kapott eredmény alapján dönthető el, hogy a mintákat több pontból, vagy elég egy pontból venni. Szilárd anyag emisszió koncentrációjának és a hordozógáz térfogatáramának mérésekor a mérési keresztmetszetben a pontok kijelölését külön erre vonatkozó szabvány írja le.

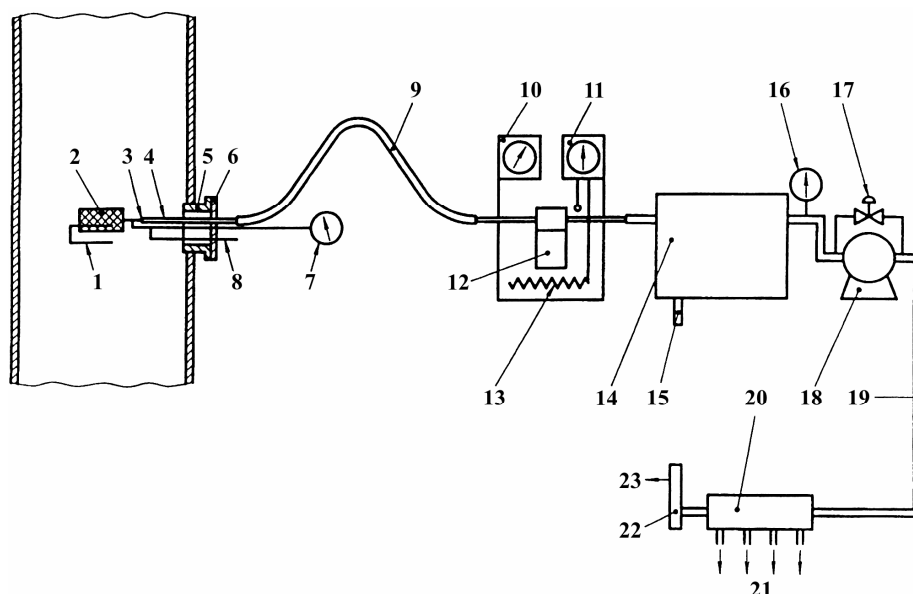
3.3.2.2. Immisszió mérés

A mérési hely kijelölése mindig a mérés céljától függ. Immisszió mérés esetén a mérőpontokat mindig úgy kell kijelölni, hogy azok az adott mérési cél eléréséhez reprezentatív mintát adjanak. Így például egy útkereszteződésben a talajszinttől 1,5 – 2 m-es magasságban vett minták csak akkor megfelelőek, ha az ott tartózkodó emberek terhelését kívánják meghatározni, viszont nem megfelelőek például az adott városrész légszennyezettségének megállapítására. Egy adott légszennyező forrás hatásának vizsgálatát koncentrikus körökben, égtájanként telepített állomásokon célszerű vizsgálni. Adott település légszennyezettségének a méréseére gyakran alkalmazzák a négyzetháló-rendszert, amelyben a mérőpontok a négyzetháló metszéspontjaira kerülnek. A háttérszennyeződés méréseére olyan helyek alkalmasak, amelyek nagy forgalmú utakkal, légi útvonallal nem érintettek, nagy városoktól legalább 100 km távolságban vannak, illetve a közelükben nincs semmiféle szennyező forrás. A települések alapterheltségének meghatározásra szolgáló állomások helyének megállapítását is több tényező befolyásolja. Így például a mérőpont a helyi szennyező források közvetlen hatásától mentes, a forgalomtól viszonylag távoli helyen legyen kijelölve. Mindezek mellett a helykiválasztásnál minden esetben figyelembe kell venni a földrajzi elhelyezkedést és a meteorológiai körülményeket is. Magyarországon az immissziós monitoring rendszert az ún. légszennyezettség mérőhálózat és az ún. RIV hálózat alkotja. Az előbbi kb. 50 mérőállomáson, az utóbbi kb. 360 mérőponton mér.

3.3.3. Mintavételi és minta előkészítő rendszerek

3.3.3.1. Helyhez kötött légszennyező források esetén

A helyhez kötött légszennyező források mintavételi rendszerei külsőteri és belsőteri mintavevő berendezések. Egy külsőteri mintavevő és gázelőkészítő berendezés részei és felépítése az ábrán követhető nyomon (ld. 3.3. ábra).



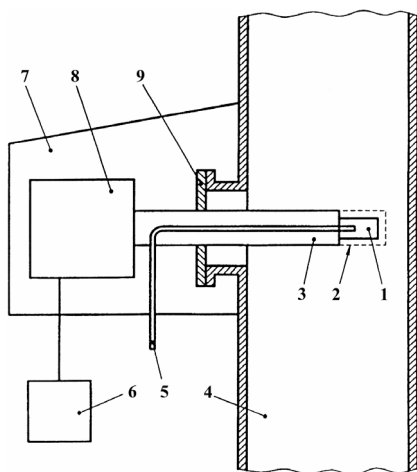
1. terelőlemez; 2. szűrő a csatornában; 3. T-idom; 4. szonda; 5. mérőcsomk; 6. mérőfedél; 7. nyomásmérő; 8. nullázó- és kalibráló-gázok bevezetése; 9. fűtött mintavezeték; 10. hőmérséklet-szabályozó (leszívóvezetékhez); 11. hőmérséklet-szabályozó (gázelőkészítőhöz); 12. szűrő; 13. fűtés; 14. hűtőegység; 15. vízleeresztő; 16. vákuummérő; 17. kerülőszelep; 18. szivattyú; 19. mintavezeték (szükség szerint fűtött); 20. gázelosztó; 21. csomkok a gázelemzők felé; 22. gázáramlásmérő; 23. a gázfelesleg kimenete;

3.3. ábra: Példa külsőteri mintavételre és gázelőkészítő rendszerre

Amint az ábrán is látszik, a külsőteri mintavevő fő részei az előszűrő, a szonda, a leszívó vezeték, az utószűrő, a mintavevő szivattyú, a hőmérséklet szabályzó, a hűtőegység és vízleeresztő, a mintavezeték, a gázelosztó a gázelemzőkhöz vezető csomkokkal, vákuummérő és áramlásmérő. Az előszűrő feladata a minta $10\ \mu\text{m}$ részecske átmérőnél nagyobb méretű szilárd anyagának leválasztása. Általában valamilyen fémötvözetből, kerámiából, illetve más, erre a célra alkalmas anyagból készült szűrőket használnak erre a célra. A szondaként fém-szondákat vagy üvegszerű szilikátokból, porcelánból készült szondákat alkalmaznak. A kiválasztásuk egyik fő szempontja a hőmérséklettel szembeni ellenállásuk. A mintaleszívó vezeték anyaga általában acél vagy poli-tetrafluoro-etilén, amelyet a kondenzáció elkerülése végett általában fűtenek. A csőátmérőt mindig úgy kell megválasztani, hogy a gázelemzők táplálásához megfelelő térfogatáramú mintát biztosítson. A rendszerbe elhelyezendő utószűrő az

1 μm részecske átmérőnél nagyobb méretű szilárd anyagainak leválasztását célozza, a mérőműszerek védelme érdekében. A szűrő anyaga általában poli-tetrafluoro-etilén vagy kvarc-boroszilikát. A gázminta csatornából való szívását membrán, fémlamellás vagy más egyéb típusú szivattyú végzi. A minta nedvességtartalmának leválasztása is szükséges lehet. Ez kondenzációs/kifagyasztásos vagy permeációs eljárással történik. A gázminta a gázelemző berendezésekhez a gázelosztó erre a célra kialakított csomópontjain keresztül áramlik. A berendezések vákuummérőt és/vagy áramlásmérőt is tartalmaznak. Lényeges még megemlíteni a kalibráló gázok bevezetését, ezek térfogataráma a gázmintával azonos kell hogy legyen. A mintavétel során – például forró gázok mintavételénél – alkalmazható eljárás a gázminta hígítása. Ennek több előnye is van, így például, hogy a kis koncentrációk miatt a mintában csökken a fizikai-kémiai átalakulások, az egymást zavaró hatások valószínűsége, a műszerek méréstartományának megfelelően lehet csökkenteni a komponensek koncentrációját, illetve a mintát száraz gázzal hígítva csökken a kondenzáció veszélye. A módszernek hátránya az lehet, ha a hígítás túl nagy mértékű, így a mérendő komponensek koncentrációja nagyon kicsi lesz, illetve ha a hígító gáz olyan komponenst is tartalmaz, amelyet egyébként a gázmintából mérni kell. A mérés előtt nem szabad elfelejteni a kalibrálást, a mintavételi berendezéseket és a használandó gázelemzőket is kalibrálni kell.

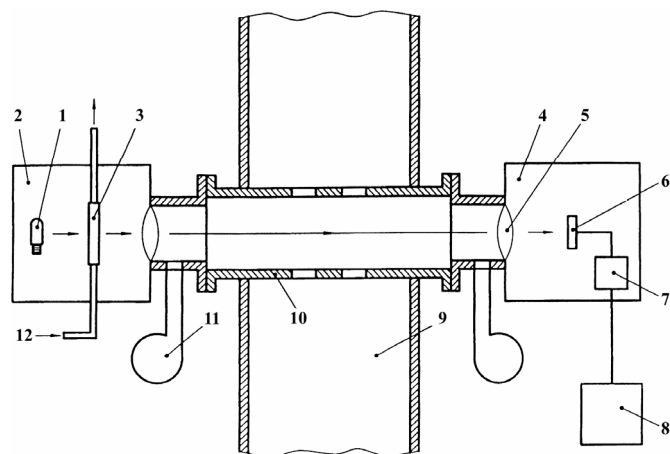
A belsőtéri mintavevő és gázelőkészítő berendezések közé tartoznak a pontmonitorok és a sugármonitorok. Ezek részei és felépítése az alábbi ábrákon követhető nyomon (ld. 3.4. ábra és 3.5. ábra).



1. mérőcella; 2. szűrő a szondán; 3. szonda;
4. kémény vagy csatorna;
5. a kalibrálógáz vezetéke; 6. adatgyűjtő;
7. védőburkolat; 8. jelátalakító;
9. mérőcsomók;

3.4. ábra:

Példa belsőtéri pontmonitorra



1. fényforrás; 2. adóegység; 3. belső kalibrálócella;
4. vevőegység; 5. védőablak; 6. érzékelő; 7. jelátalakító;
8. adatgyűjtő; 9. kémény vagy csatorna;
10. összekötő/kalibrálócső; 11. tisztítólevegő-befűvő;
12. a kalibrálógáz vezetéke

3.5. ábra:

Példa belsőtéri sugármonitorra

A pontmonitorok a kémény vagy csatorna gázáramából a mintavevő fej csúcsánál veszik a mintát. A pontmonitorok fő részei a mérőcsonk, a mérőcella, a szűrő, a szonda, a kalibráló gáz vezetéke, az adatgyűjtő és a jelátalakító. A mérőcsonk a mérőhelyre szerelt csőkarima, ez tartja a mérőcellát és a jelátalakítót. A mérőcella a gázáramba nyúlik, az a feladata, hogy a mérendő komponens koncentrációjának megfelelő kémiai vagy elektrooptikai jelet adjon. A szűrő beépítésének célja a gázminta mérését zavaró szilárd részecskék leválasztása. A kalibráló gáz vezetéke a műszerek kalibrálására szállítja a referenciagázt a műszerhez. A berendezést egy burkolat védi a környezet káros hatásaitól. A sugármonitorok a mintavételi helynél a kéményben vagy a csatornában áramló gázt, a csatornaátmérő vagy annak részét magában foglaló vonal mentén mérik. A sugármonitorok fő részei az adóegység, a vevőegység, a védőablak, a tisztítólevegő fúvó, a kalibráló cső, a jelátalakító és az adatgyűjtő. Az adóegység fénysugarat bocsát keresztül az áramló gázon a kémény vagy csatorna másik oldalán lévő detektorhoz és elektrooptikai egységhez. A detektor feladata, hogy a gázkomponensek koncentrációinak megfelelően arányos jelet adjon. A védőablakok feladata a berendezés elektrooptikai egységeinek gáz bejutásától való védelme. A védőablakok szilárd részecskék lerakódásától való védelmét a tisztítólevegő fúvó egység szolgálja. A műszerkalibráló gázokat a kalibráló cella tartalmazza.

3.3.3.2. Immisszió mérés esetén

Az immisszió mérés a 30 perces (pillanat minta) és a 24 órás átlagminta vételét írja elő. A rövid és a hosszúidejű mérésre külön-külön is összeállítható mintavevő és mérő berendezés. A RIV rendszer analitikai szempontból lényegi tulajdonságai a 24 órás mintavétel, a minták kémiai elnyeletése, majd spektrofotometriás kiértékelése. A légszennyezettségi mérőhálózat (<http://www.ddkvf.hu>) állomásain a levegő mintavevő rendszerek fő egységeit a porszűrők, a nedvesség leválasztó berendezések, a mintavevő edényzet, a térfogatáram mérő, az áramlás-szabályozó és a levegő áramoltató berendezés képezik.

4. KLASSZIKUS KÉMIAI ELEMZŐ MÓDSZEREK

4.1. TÉRFOGATOS KÉMIAI ANALÍZIS (TITRIMETRIA)

4.1.1. Titrimetriai alapfogalmak

A térfogatos 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 kémiaiilag egyenértékű mennyiségben van 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.

4.1.1.1. A titrimetria eszközei

A titrimetria eszközei, amint az a módszer elvéből is kikövetkeztethető, a tömeg mérésére alkalmas mérlegek, illetve a térfogat mérésére alkalmas laboratóriumi térfogatmérő eszközök. A tömeg mérésére mindig a célnak leginkább megfelelő típusú mérleget kell használni. A laboratóriumban tömegmérésre használatos eszközök a táramérleg, az analitikai mérleg, a mikromérleg. Ezek a mérlegek napjainkban már leginkább digitális változatukban jelennek meg. Így egyszerűbb őket kalibrálni és a mérés is pontosabb, gyorsabb. A mérlegek közül erre a célra az analitikai mérleg, illetve a mikromérleg a legalkalmasabb. A térfogatmérő eszközök esetében mérőlombikra, mérőhengerre, pipettára, bürettára van szükség.

4.1.1.1.1. Mérlegek

Az analitikai mérleg nagy pontosságot igénylő méréseknél alkalmazható. Ezeknek a mérlegeknek – természetesen a típustól függően – az alsó méréshatáruk 0,1 mg, a felső méréshatáruk 100 – 300 g. Az analitikai mérleg működési elve és felépítése a táramérleggel megegyezik, de annál sokkal finomabb kivitelezésű és érzékenyebb. Kisebb mennyiségű anyag minél pontosabb tömeg meghatározására alkalmas. A mérés zavarmentességének biztosítására a mérleg egy üvegszekrényben van. A mérleg, felépítését tekintve két karból és egy erre merőleges mutatóból áll. A mérleg serpenyői a mérlegkarok végén lévő achát ékekre vannak felfüggesztve, kengyelek segítségével. Az eszköz arretáló szerkezete kívülről egy kar elmozdításával hozható működésbe. A lovasok – különböző nagyságú mérőtömegek – emelésére a mérleg oldalán lévő tárcsák szolgálnak. A tárcsák elforgatásával különböző nagyságú lovasok kerülnek a „serpenyőbe”, majd a tárcsák helyzetéből leolvasható a feltett lovasok tömege. A mérésnél a 10 mg-nál kisebb mérőtömegeket nem kell feltenni, ugyanis azok a mérleg skálájáról könnyen leolvashatók. Ez a megvilágított skála a mérlegnyelvre van felszerelve, mérés közben a skála mozog egy álló középjel előtt. Ha a mérleg beállt egyensúlyba, akkor a mérendő minta tömege a tárcsákról és a skáláról leolvasható mérőtömegek tömege. A lengés csillapítására valamilyen fékező berendezés van beépítve. Ezek típusától függően légfékes, olajfékes, mágnesfékes mérlegekről lehet beszélni. A mikromérlegek és ultramikro mérlegek mg és μg tartományban való méréshez ideálisak. Következésképpen kicsi tömegek nagy pontosságú mérésére használatosak. A digitális mérlegekkel a mérések gyorsabban és a személyi hibát kiküszöbölve végezhetők.

Minden mérleg használatakor érvényesek és betartandók a következő megállapítások, használati szabályok. A mérleget használata előtt rezgéstelen helyre, vízszintes állapotba kell elhelyezni. A mérleg serpenyőjébe közvetlenül semmiféle vegyszert nem szabad helyezni, csak tiszta üvegben, óraüvegben, bemérőedényben vagy bemérőcsónakban. Ezeket az edényeket soha ne kézzel, hanem csipesszel fogja meg. Fontos, hogy a mérendő test hőmérséklete a mérleg hőmérsékletével közel megegyező legyen. Az illékony, erősen nedvszívó vagy maró gőzöket kibocsátó anyagokat csak légmentesen záró edényben mérje. Mérlegekre legfeljebb csak a méréshatáruknak megfelelő súlyokat szabad felhelyezni. A súlyokat mindig a súlyszorozathoz tartozó csipesszel fogja meg. A mérleget használaton kívüli állapotában rögzíteni kell; ez azt jelenti, hogy a mérlegkar és a serpenyők a támasztócsavarokon nyugszanak. A mérlegre a mérendő anyagot, illetve a súlyokat felrakni és levenni csak rögzített – arretált – állapotban szabad. A mérleg rögzítését és lengetését – lengő, azaz dezarretált – mindig nagy

óvatossággal kell végezni, mert a mérleg pontatlanná válhat. A mérendő anyagot általában nem közvetlenül helyezzük a mérleg serpenyőjére, hanem a halmazállapotától függően megfelelő edényben. A mérlegre került szennyeződések rögtön el kell távolítani. A mérések pontossága érdekében legalább három párhuzamos mérést kell végezni! A mérés végeztével az esetleges szennyeződések puha ruhával vagy ecsettel törölje le.

4.1.1.1.2. Térfogatmérő eszközök

A folyadékok térfogatmérése egyszerű művelet, a beállított folyadékszint – folyadékfelület, meniszkusz – leolvasását vagy a meniszkusz beállítását kell jól elvégezni. A folyadékszintet mindig szemmagasságban kell leolvasni. Nedvesítő folyadékok esetében a meniszkusz homorú, ilyenkor a folyadékfelszín rá kell ültetni a jelre. Nem nedvesítő áttetsző folyadékok esetében – a fizikai törvényszerűségekből következően – a meniszkusz domború, ilyenkor az előző esettel ellentétesen kell eljárni. Nedvesítő színes folyadékok esetében szintén az „alsó meniszkuszt” kell figyelni. A folyadékok térfogata rendszerint üvegből készült, ismert térfogatú laboratóriumi edények segítségével határozható meg. Ezek az edények kémiaileg ellenálló, kis hőtágulású anyagból készülnek és 20°C-on vagy 25°C-on hitelesítettek. Az, hogy a mérőedénnyel milyen pontosan mérhető be vagy ki a folyadék az adott hőmérsékleten, hitelesítéssel vagy más néven kalibrálással adható meg. A titrálás előkészítéseképpen azokat az eszközöket, amelyekkel a művelet során dolgozni fog, kalibrálni kell. A folyadékmérő eszközök két nagy csoportba, a betöltésre, illetve a kifolyásra hitelesített eszközök közé sorolhatók. A következőkben a folyadékok mérésére szolgáló eszközök kerülnek ismertetésre.

Betöltésre hitelesített térfogatmérő eszközök

A betöltésre hitelesített térfogatmérő eszköz a mérőlombik. A titrimetria során az oldatkészítéshez szükséges. A mérőlombik hosszú, vékony nyakú, üveg dugóval és a nyakán körbefutó jellel ellátott állólombik. (Régebben használtak kifolyásra hitelesítettet is, ezeken két körbefutó jel volt.) A mérőlombikok falán jól láthatóan szerepel a hitelesítés hőmérséklete és ezen a hőmérsékleten a lombik térfogata. A mérőlombikot melegíteni nem szabad. Ha például a készítendő oldat magasabb hőmérsékletű a kalibrálási hőmérsékletnél, akkor célszerű az oldatot lehűtés után a lombikba tölteni, majd jelre tölteni. A lombikban lévő folyadék jelre állításánál az általános szabályokat be kell tartani. Mindezek mellett, a pontos jelre állítást célszerű cseppenként végezni, illetve ha az edény jel feletti falára is került folyadék, akkor meg kell várni, amíg az lefolyik. Ha a csiszolatos dugóval lezárt folyadékkal teli eszközt összerázza és kive-

szi a dugót, akkor az tapasztalható, hogy a folyadékszint a jel alá esik. Ilyenkor nem szabad „rátölteni”.

A mérőlombik kalibrálásának elve, hogy a lombikba jelig betölthető, ismert hőmérsékletű víz tömegének megmérése után a térfogat a víz sűrűségének ismeretében kiszámítható. A kalibrálandó lombikot a mérés előtt megfelelően ki kell tisztítani és szárítani. Ezután táramérlegben le kell mérni az üres lombik tömegét ($m_{\bar{u}}$), majd az ismert hőmérsékletű desztillált vízzel jelig töltve is megmérni a lombikot ($m_{\bar{u}+d}$). Ügyelni kell arra, hogy a lombik kívülről teljesen száraz legyen, hiszen ez a mérési eredményt meghamisítja. A hitelesítés eredményét legalább három párhuzamos méréssel szükséges igazolni. Az így kapott két mérési eredményből kiszámítható a lombik valódi térfogata a következő egyenlettel.

$$V_t = \frac{m_{\bar{u}+d} - m_{\bar{u}}}{\rho_d}$$

ahol: ρ_d : a desztillált víz sűrűsége a mérési hőmérsékleten (g/cm^3),

$m_{\bar{u}+d}$: a desztillált vízzel teli lombik tömege (g),

$m_{\bar{u}}$: az üres lombik tömege (g),

V_t : a lombik valódi, tényleges térfogata (cm^3).

Kifolyásra hitelesített térfogatmérő eszközök

A kifolyásra hitelesített térfogatmérő eszközök közé a különböző típusú pipetták, a büretták és a mérőhenger tartoznak. A betöltésre hitelesítettéknél pontatlanabbak. Ennek az az oka, hogy kitöltésnél a nedvesítő folyadék egy része az edény falára tapad, és ez mérésbeli pontatlanságot okoz – a mérőlombiknál a folyadék visszafolyik az edénybe, tehát nem okoz gondot. Mivel a gyakorlaton a kalibrálás vízzel történik, híg vizes oldatoknál a hiba elhanyagolható. A pontos térfogat megállapításához a kifolyás után 15 – 20 másodpercet kell várni. Ha a folyadék nem nedvesítő, akkor a mérőedény falát zsírtalanítani kell. A zsírtalanítást általában krómkénsavval – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ – vagy valamilyen lúggal végzik.

Pipetták

Titrálásnál a pipettákkal általában a törzsoldat egy adott térfogatának kimérése, illetve indikátor oldatok kimérése történik. A pipetták meghatározott térfogatú, alul kapillárisban végződő szívócsövek. A kalibrálási hőmérséklet és térfogat az oldalukon, illetve a felső részükön található. A pipettákon belül több altípus különböztethető meg. Ezek a típusok a teljes vagy hasas

pipetta, az osztott pipetta, illetve a mechanikusan állítható vagy digitális pipetta. A hasas pipetta tulajdonképpen egy vékony üvegcső, amely a középső részén kiszélesedik. Egy-, illetve kétjelű változatban van forgalomban. Az egyjelű esetében a folyadékot a kiszélesedő rész felett lévő jel fölé kell szívni, majd jelre állítani és a kifolyt folyadék térfogata a pipetta hitelesített térfogatával egyenlő. A kétjelű pipettánál az alsó és a felső jele közé eső folyadék térfogata a pipetta hitelesített térfogata – adott hőmérsékleten. Az osztott pipetta egyenes keresztmetszetű, a végén elvékonyodó üvegcső. Többnyire $0,1 \text{ cm}^3$ -es beosztással rendelkezik. Mindkét típusú eszköz esetében a pipetta alsó végét kell a folyadékba meríteni és a pipetta felső végén kell a folyadékot felszívni. Mérgező hatású folyadékok esetében pipettázó labdát, pipettázó feltétet kell alkalmazni a folyadékok felszívására. Szájjal pipettázni ilyen esetekben tilos. A mérgezési lehetőségek csökkentése és a kimérések pontosságának növelése végett egyre elterjedtebb az automata pipetta használata. Az egyszerű automata pipettákon manuálisan be lehet állítani a kimérendő folyadéktérfogatot, és a különböző folyadékkal való kimérések során a pipettavéget kell csak cserélni. A manuálisak mellett már megjelentek az elektronikus pipetták is. Ezekon kis billentyűzet segítségével lehet beállítani a szükséges térfogatot. Léteznek már olyanok is, amelyek több pipettavéggel rendelkeznek, azaz egyszerre több „adag” folyadék kimérésére alkalmasak és akár programozhatóak is.

A gyakorlatban a hasas pipettákat célszerű kalibrálni. A kalibráláshoz táramérlegben le kell mérni egy dugóval ellátott üres, száraz lombikot ($m_{\bar{u}}$), majd ezt követően jelre tölteni a kalibrálandó pipettát. Ha egyjelű pipettát kalibrál, akkor a jelre állított desztillált víz mennyiségét, ha kétjelűt kalibrál, akkor a két jel közti víztérfogatot kell lassan leengedni a lombikba. A pipettába befűjni nem szabad. Az így kapott, vizet tartalmazó lombik tömegét le kell mérni ($m_{\bar{u}+d}$). A kapott adatokból kiszámítható a pipettából kifolyt desztillált víz tömege és az adott hőmérsékleten a víz sűrűségét ismerve a térfogata ($V_{\text{valódi}}$). Tehát könnyen kiszámolható a pipetta tényleges térfogata – a mérőlombik esetében használt egyenlet felhasználásával. Az eredmények ténylegességét legalább három párhuzamos méréssel kell igazolni.

Büretták

A titrálás során a büretta szolgál a mérőoldat tárolására és a bürettáról olvasható le a fogyott mérőoldat mennyisége. A büretta egyenletes keresztmetszetű, a végén elvékonyodó, egyenes vagy oldalcsapos üvegcső. A bürettába a felső nyílásán át lehet betölteni a folyadékot, a csap megnyitásával pedig leengedni. A bürettát a feltöltés után jelre kell állítani, azt követően lehet a szükséges térfogatrészt kimérni. A szokványos büretta leolvasása az előzőekben megismert

módon történik. Azonban a buretta pontos jelre állítása és leolvasása céljából az ún. Schellbach-buretta hátsó falán tejüvegcsík, annak közepén kék csík fut végig. Ennél az eszköznél ott kell a leolvasást végezni, ahol az összeszűkülő kék csík két csúcsa egymással érintkezik. Az általánosan használt buretták 10, 25 vagy 50 cm³-térfogatúak. Ezek többnyire 0,02; 0,05 vagy 0,1 cm³-es skálabeosztásúak. Az ún. mikroburetták többségükben 2, 5 vagy 10 cm³ térfogatúak, skálabeosztásuk 0,01; 0,02; 0,05 vagy 0,1 cm³-es. A buretták esetében is megjelentek az automata buretták. Az egyszerűbbek a burettához erősített folyadéktartályból mechanikusan pumpálhatók jelre. A felpumpált folyadék a null-helyzetnél automatikusan megáll. A leolvasás ebben az esetben a szokványos. Az új digitális automata buretták programozhatóak adagoláshoz, és akár titráláshoz is alkalmazhatóak. Titrálásnál kiírják a fogyott térfogatmennyiséget, tehát a leolvasási hiba kiküszöbölhető.

A burettát az esetleges egyenetlen keresztmetszete miatt szakaszonként kalibrálják. A kitisztított burettát jelig kell tölteni az ismert hőmérsékletű desztillált vízzel. A víznek adott hőmérsékleten adott a sűrűsége ($\rho_{\text{víz}}$). A méréshez szükséges még egy dugóval ellátott, táramérlegen lemért mérőlombik (m_{lombik}). Ezután a burettából 50 cm³-es esetén 5 cm³-t kell leengedni, majd megmérni így a lombik tömegét. A folyamatot a buretta teljes térfogatára nézve el kell végezni. A kapott eredményeket táblázatban, az alábbiak szerint célszerű rögzíteni.

4.1. táblázat: Buretta hitelesítése

A buretta azonosító jele:				
$V_{\text{leolvasott}} \text{ (cm}^3\text{)}$	$m_{\text{összes}} \text{ (g)}$	$m_{\text{víz}} \text{ (g)}$	$V_{\text{tényleges}} \text{ (cm}^3\text{)}$	Korrektció (ΔV)
0,00				
5,00				
10,00				
...				

A táblázatban: $m_{\text{összes}}$ (g): a mérőlombik és a víz együttes tömege,

$m_{\text{víz}}$ (g): a burettából kifolyt víz tömege ($m_{\text{összes}} - m_{\text{lombik}}$),

$V_{\text{tényleges}}$ (cm³): a burettából kifolyt víz térfogata ($m_{\text{víz}} / \rho_{\text{víz}}$),

ΔV : a tényleges térfogatnak a leolvasott térfogattól való eltérése

($V_{\text{tényleges}} - V_{\text{leolvasott}}$).

Mérőhenger

A mérőhenger – más néven menzúra – egyenletes keresztmetszetű, skálával ellátott üveghenger. Az ezzel való kimérés kis pontosság igénye mellett végezhető. Pontatlansága a keresztmetszetének növekedésével együtt nő. Éppen ezért titrálásnál olyan esetekben alkalmazható, amikor nem túl nagy pontossággal kell valamilyen oldat térfogatát kimérni, például az oldat pH körülményeinek a beállítására, stb. Meniszkuszának leolvasása az általános szabályok szerint történik.

4.1.1.2. A reakciótér

A kémiai reakció a vizsgálandó oldatot tartalmazó edényben játszódik le – hiszen ehhez adnak ekvivalens mennyiségű mérőoldatot. Edényként leggyakrabban az ún. Erlenmeyer lombik használatos. Ez egy lapos fenekű, rövid nyakú, többnyire széles szájú lombik. Formájából következően lényeges, hogy körkörös csuklómozdulatokkal mozgatva az edényt, a benne lévő anyag intenzív keverése érhető el úgy, hogy a folyadék nem fröcsög ki.

4.1.1.3. A titráláshoz használt oldatok

A térfogatoss analitikai módszernél oldatból és oldattal történik a meghatározás. Az oldatkészítés a törzsoldat, a mérőoldat vagy mérőoldatok, illetve a titer alapanyagokból készítendő oldatokra irányul. A törzsoldat készítésre akkor van szükség, ha a vizsgálandó minta szilárd, akkor feloldásra, ha nagyon tömény, akkor hígításra szorul. A készítésnél a vizsgálandó minta adott tömegét vagy adott térfogatát kimérik és feloldják, illetve felhígítják. Ezt követően ebből a mintából lehet tovább dolgozni.

A mérőoldat pontosan ismert koncentrációjú oldat. A koncentrációját anyagmennyiség koncentrációban adják meg. Az anyagmennyiség koncentráció, más néven molkoncentráció, molaritás (c_n) a következő képlettel adható meg:

$$c_{n_i} = \frac{n_i}{V_{\text{oldat}}}$$

ahol: c_{n_i} : az i komponens molaritása (mol/dm^3 ; M),

n_i : az i komponens anyagmennyisége (mol),

V_{oldat} : az oldat térfogata (dm^3).

Azaz a molkoncentráció megadja, hogy 1 dm^3 elegy hány mol oldott anyagot tartalmaz. A mérőoldatokat leggyakrabban 0,1 M-ra; 0,01 M-ra; 0,05 M-ra készítik. A mérőoldatok esetében előfordul, hogy nem készíthető pontos koncentrációjú mérőoldat, hiszen nem minden anyag alkalmas közvetlen bemérésre. Ekkor az oldat koncentrációja névleges. Ilyen esetekben a mérőoldat pontos koncentrációját közvetett módszerrel lehet meghatározni, az ún. titer alapanyag, más néven faktorbeállító alapanyag segítségével. A titer alapanyagokkal szembeni követelmények a jól definiált összetétel, a kémiai tisztaság, az, hogy az anyag ne legyen higroszkópos, ne adszorbeáljon szén-dioxidot, pontos koncentrációjú oldatot lehessen belőle készíteni és az elkészített oldat koncentrációja az idő függvényében ne változzon. Az elkészített standard oldattal titrálás útján meg lehet határozni a névleges koncentrációjú mérőoldat pontos koncentrációját, illetve hatóértékét. A mérőoldat hatóértéke, más néven titere az a szám, ami megmutatja, hogy a mérőoldat 1 cm^3 -e hány mg vizsgálandó anyagot mér.

4.1.1.4. A titráláshoz használatos indikátorok

A titráláshoz az egyenértékpont észlelésére a mérések többségében indikátorok használatosak, amelyek a színváltozásukkal jelzik a végpontot. Különböző típusú titráláshoz különböző elven működő indikátorokat alkalmaznak. A mérésekhez olyan jelző anyagot kell választani, amely pontosan az ekvivalenciapontban vált. Azonban ez az esetek többségében nem így történik, bővítve a mérési hibák lehetőségeit. A választásnál az indikátor érzékenysége a befolyásoló tényező, ezen a meghatározandó alkotórész koncentrációja értendő a végpontban. Minél kisebb ez a számérték – azaz minél kisebb a vizsgálandó komponens egyenértékpontbeli koncentrációja –, annál nagyobb az indikátor érzékenysége. Az indikátorokat szilárd vagy oldat formában adagolják kis mennyiségben a vizsgálandó oldathoz. A mintához a jelzőanyagot mindig a mérés menetében leírtak szerint kell adagolni. Ha ez a receptben nincs külön kiemelve, akkor csak annyi anyag szükséges, hogy az a mintaoldatot láthatóan elszínezza. Ellenkező esetben a túl sok indikátortól az oldat színe sötét lesz és a reakció végpontja csak késlekedve észlelhető.

4.1.1.5. A titrálás hibalehetőségei

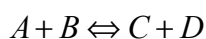
A titrálás során bekövetkező hibák két fő csoportba sorolhatók. Az egyik a véletlen, a másik a rendszeres hibák csoportja. A véletlen hibák a mérés szubjektív voltából adódhatnak. Többek között a mérést végző személy fáradtsága, a szemmel való észlelésének tökéletlensége, a mé-

rési körülmények nem pontos beállítása okozhatja. A méréseket legalább háromszor kell elvégezni, a mérés eredményeként az értékelhető mért értékek számtani közepe adható meg.

A rendszeres hibák többek között a mérési módszerből, a méréshez használt eszközből, az elvégzett műveletekből és egyes személyi hibákból adódhatnak. A műveletekből származó hibák a műveletek helytelen vagy nem megfelelő alapossággal való elvégzéséből adódnak. A méréshez használt eszközökből eredő problémát az eszköz kalibrálási hibái, a térfogatmérő eszközök utánfolyási hibái és a pipetták, bürretta leolvasásai hibái okozhatják. A mérést végző személy adottságaiból eredhet az ún. személyi rendszeres hiba. Ennek egyik oka, hogy a mérő személy nem észleli időben az ekvivalenciapontot. Egyes esetekben nem tud különbséget tenni az indikátor ekvivalenciapont előtti és az egyenértékponti színe között, és már csak a végpont után szünteti meg a mérőoldat adagolását. A másik gyakran előforduló probléma, hogy a mérés első mérőoldat fogyása után a mérést végző személy nem a vizsgálandó oldatban végbemenő változásokat figyeli – és így próbálja meg észrevenni a végpontot –, hanem a bürrettát, azt várva, hogy mikor éri el az előző mérőoldat fogyást. Így ha esetleg az első mérés helytelen volt, akkor a második biztosan helytelen lesz. A fenti hibák mellett problémát okoz az is, ha az adott vizsgálandó komponens meghatározására nem a legmegfelelőbb módszert alkalmazzák. Így fordulhat elő, hogy nem megy teljesen végbe a várt kémiai reakció, túl sok a zavaró komponens, nem megfelelő a pH beállítása, mellékreakciók indulnak el, vagy éppen nem megfelelő az indikátor kiválasztása.

4.1.2. A titrálás módszereinek elméleti alapja

A titrimetria módszereinek elméleti alapját a tömeghatás törvénye és a kémiai egyensúlyok képezik. Reverzibilis kémiai reakció esetén a reakciópartnerek között kémiai egyensúlyi folyamat áll fenn. Ez a folyamat általános egyenlettel leírva a következőképpen alakul:



ahol: A, B, C, D: a reakcióban résztvevő reakciópartnerek.

A reakció sebessége a termékek irányába v_1 , az ellenkező irányú reakciónál v_2 sebességgel jellemezhető és a következő egyenletekkel írható fel:

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

$$v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

ahol: k_1, k_2 : a hőmérséklettől függő reakciósebességi állandók,
 $[A], [B], [C], [D]$: az A, B, C, D anyagok molkoncentrációi (mol/dm^3).

A reakció előrehaladtával az A és B komponensek koncentrációja csökken, míg a C és a D komponensek koncentrációja nő. Következésképpen beáll egy olyan dinamikus egyensúlyi helyzet, amelyben:

$$v_1 = v_2, \text{ követezéseképpen}$$

$$k_1 \cdot [A]_e \cdot [B]_e = k_2 \cdot [C]_e \cdot [D]_e$$

ahol: $[A]_e, [B]_e, [C]_e, [D]_e$: az A, B, C, D anyagok egyensúlyi molkoncentrációi (mol/dm^3).

Az egyenlet átrendezésével felírható a kémiai egyensúlyt jellemző kémiai egyensúlyi állandó:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C]_e \cdot [D]_e}{[A]_e \cdot [B]_e}$$

ahol: K : a termodinamikai egyensúlyi állandó.

A fenti egyenletekből is belátható a tömeghatás törvénye, amely szerint a híg oldatokban lejátszódó reverzibilis kémiai reakciókban résztvevő termékek koncentrációinak megfelelő hatványon vett szorzata, a kiindulási anyagok koncentrációinak megfelelő hatványon vett szorzatával osztva, egyensúlyi állapotban állandó. Ez az állapot az egyensúlyi állandóval jellemezhető, amelynek értéke hőmérséklet- és nyomásfüggő. Mivel a tömeghatás törvénye a fenti formában csak híg oldatokra érvényes, közepes és nagyobb koncentrációjú oldatokban a tömeghatástört felírásánál nem a koncentrációkkal, hanem az aktivitásokkal kell számolni. Az aktivitás:

$$a = f \cdot c$$

ahol: a: az aktivitás,
f: az aktivitási együttható,
c: a molkoncentráció.

E szerint az egyensúlyi állandó értéke a mintaegyenletre a következő módon írható fel:

$$K = \frac{a_C \cdot a_D}{a_A \cdot a_B}$$

Az aktivitás helyére behelyettesítve az (f·c)-t, az egyenlet a következőképpen alakul:

$$K = \frac{[C] \cdot f_C \cdot [D] \cdot f_D}{[A] \cdot f_A \cdot [B] \cdot f_B} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} \cdot \frac{f_C \cdot f_D}{f_A \cdot f_B}$$

Az aktivitási együttható esetében az ionok közepes aktivitási együtthatójával lehet számolni, amely a következő egyenletekkel (Davies szerint) írható fel:

$$-\log f_{\pm} = A \cdot z^2 \cdot \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,2 \cdot I \right] \quad \text{és} \quad I = \frac{1}{2} \cdot (c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \dots)$$

ahol: f_{\pm} : a közepes aktivitási együttható,
A: az oldószer minőségétől és a hőmérséklettől függő állandó,
z: az ionok töltésszáma,
I: az ionerősség,
c: az oldatban lévő ionok molkoncentrációja.

Híg oldatokban az aktivitási együttható értéke megközelítőleg 1, így az aktivitás közel egyenlő a koncentrációval. Közepes koncentrációjú oldatok esetében a fentiekből is kikövetkeztethető, hogy adott hőmérsékletű és ionerősségű oldatban az aktivitási együttható törtje állandó. Következésképpen adott ionerősség mellett a tömeghatástört értéke is állandó. Összefoglalva az egyensúlyi állandót általánosságban az



egyenletre (T, p, I állandó mellett) a következőképpen lehet felírni:

$$K = \frac{[C]_e^q \cdot [D]_e^z}{[A]_e^x \cdot [B]_e^y}$$

ahol: x, y, q, z: az egyenletben lévő sztöchiometriai együtthatók.

Ionreakciókban disszociációs állandóról lehet beszélni. A disszociációs állandó értékéből következtetni lehet például a hígítás és a disszociáció kapcsolatára. Az elektrolitok disszociációjának mértéke a disszociációfokkal adható meg. A disszociációfok jele α , értéke megadja, hogy a vizsgált oldatban az anyag molekuláinak hányadrésze disszociált ionjaira. Következésképpen, ha teljes a disszociáció, akkor a disszociációfok értéke 1, egyéb esetekben egynél mindig kisebb. Gyenge elektrolitokban a disszociációfok még nagy hígítás esetén is kicsi. A gyenge elektrolitok disszociációja és a hígításuk közti összefüggést az ún. Ostwald-féle hígítási törvény írja le. A törvény általános egyenletre való levezetése a következő módon történik:



Az egyensúlyi folyamatra felírható az egyensúlyi állandó:

$$K = \frac{[K^+]_e \cdot [A^-]_e}{[KA]_e}$$

azonban, mivel gyenge elektrolitról van szó, az $\alpha \neq 1$, így az egyensúlyi koncentrációk felírásánál a disszociációfok értékét is figyelembe kell venni. A fenti egyenletre általánosságban a következőképpen vezethető le a folyamat:

	KA	\Leftrightarrow	K ⁺	+	A ⁻
a reakció kezdetén:	c		–		–
a reakció során átalakul:	– c · α		+ c · α		+ c · α
az egyensúlyban:	c – c · α		+ c · α		+ c · α

A fentiek alapján:

$$[\text{KA}]_e = c - c \cdot \alpha$$

$$[\text{K}^+]_e = c \cdot \alpha$$

$$[\text{A}^-]_e = c \cdot \alpha$$

Az egyensúlyi állandó képletébe helyettesítve a fenti koncentrációkat, felírható:

$$K = \frac{(c \cdot \alpha) \cdot (c \cdot \alpha)}{c - c \cdot \alpha} = \frac{(c \cdot \alpha)^2}{c \cdot (1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}$$

Mivel a törvény a disszociációfok és a hígítás közt keresi a kapcsolatot, a hígítást (ν ; $\nu = \frac{1}{c}$)

az egyenletbe helyettesítve a következő összefüggés írható le:

$$K = \frac{\frac{1}{\nu} \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{1 \cdot \alpha^2}{\nu \cdot (1 - \alpha)}$$

Mivel gyenge elektrolitokról van szó és a gyenge elektrolitok disszociációfoka nagyon kicsi, ezért az $(1 - \alpha)$ megközelítőleg 1. Következésképpen:

$$K = \frac{\alpha^2}{\nu} \quad \text{és} \quad \alpha^2 = K \cdot \nu \quad \text{és} \quad \alpha = \sqrt{K \cdot \nu}$$

Tehát a fentiek az Ostwald-féle hígítási törvényt igazolják, amely szerint a gyenge elektrolitok disszociációfoka a hígítás négyzetgyökével arányosan nő.

4.1.3. A titrimetria módszerei

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.

4.1.3.1. Sav-bázis titrimetria

A sav-bázis titrimetria, más néven acidi-alkametria 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.

4.1.3.1.1. Alapfogalmak

A sav-bázis elméletek és reakciók az általános kémiai ismeretekből adódóan már minden hallgató számára ismertek. Éppen ezért a jegyzet csak egy rövid ismétlő áttekintést ad erről a témakörrel. Brønsted és Lowry sav-bázis elmélete szerint a savak azok a molekulák vagy ionok, amelyek proton leadására, és bázisok azok, amelyek proton felvételére képesek. A savak vizes oldatában oxónium-ionok (H_3O^+), a bázisok vizes oldatában hidroxil-ionok (OH^-) keletkeznek. Ez az elmélet nemcsak vizes közegben, hanem nemvizes oldatokban lejátszódó reakciókra is érvényes. Ez az elmélet nem alkalmazható protonmentes közegben lejátszódó közömbösítési reakciókra. Ezért Brønsted és Lowry elméletét Lewis továbbfejlesztette úgy, hogy a protoncsere helyett elektronpárcserével járó reakcióval magyarázta a sav-bázis folyamatokat. E szerint bázisnak tekinthetők azok az anyagok, amelyek szabad elektronpárt tudnak donorálni és savnak tekinthetők azok az anyagok, amelyek a szabad elektronpár akceptálására képesek. Az elmélet szerint így tulajdonképpen koordinációs kötés keletkezik a sav és a bázis között. A jegyzet a vizes oldatokban való vizsgálatokat tárgyalja bővebben.

A víz elektrolitikus disszociációja a következő egyenlettel írható le:



A folyamatra felírható a kémiai egyensúlyi állandó:

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

Mivel a víz disszociációfoka nagyon kicsi, a hígítással nem változik, a disszociációja során a nem disszociált molekulák koncentrációja nem változik jelentős mértékben, így állandó hőmérsékleten a $[H_2O]$ állandónak tekinthető. A fenti egyenletet átrendezve felírható:

$$K \cdot [H_2O] = [H^+] \cdot [OH^-]$$

A víz koncentrációját adott körülmények között állandónak tekintve az egyensúlyi állandó K jele helyett K_v jelölést használnak, amely a vízionszorzatot jelenti:

$$K_v = [H^+] \cdot [OH^-]$$

A vízionszorzat erőteljesen függ a hőmérséklettől, értéke 25°C -on $1,04 \cdot 10^{-14}$, azaz 10^{-14} -nek tekinthető. Tiszta vízben és semleges vizes oldatban a $[H^+]$ és a $[OH^-]$ azonos, így felírható, hogy:

$$K_v = 10^{-14} = [H^+] \cdot [OH^-] \quad \text{és} \quad [H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ M}$$

A negatív kitevőkkel való számítás elkerülésére Sørensen vezette be a pH fogalmát. A pH a hidrogénion koncentráció, pontosabban a hidrogénion aktivitás negatív alapú logaritmus. A következő egyenlettel írható fel:

$$pH = -\lg[H^+] \quad \text{illetve} \quad pH = -\lg a_{H^+}$$

A pH mintájára vízionszorzat és a hidroxil-ion koncentráció is kifejezhető ilyen módon:

$$pK_v = -\lg K_v \quad \text{és} \quad pOH = -\lg[OH^-] \quad \text{illetve} \quad pOH = -\lg a_{OH^-}$$

Ha a vizsgálatot 25°C -ra vonatkoztatják, akkor felírható, hogy:

$$pK_v = -\lg 10^{-14} = 14 \quad \text{és} \quad pH = -\lg 10^{-7} = 7 \quad \text{és} \quad pOH = -\lg 10^{-7} = 7$$

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

A fentiek alapján írható fel a Sørensen-féle pH skála. A skála alapján:

- a kémiailag tiszta víz és a semleges oldatok esetében a $pH = 7$, illetve $pOH = 7$,
- a savas kémhatású oldatokban a $pH = 0 - 7$, illetve $pOH = 7 - 14$,
- a lúgos kémhatású oldatokban a $pH = 7 - 14$, illetve $pOH = 0 - 7$.

A következő táblázat a hőmérséklet és a vízionszorzat, illetve a pH értékének kapcsolatát mutatja. (A pH hőmérséklet függését a pH mérés során sohasem szabad figyelmen kívül hagyni. Erről bővebben a pH mérésnél lehet majd tájékozódni.)

4.2. táblázat: A víz ionszorzata, a pH, a pOH és a hőmérséklet kapcsolata

	Hőmérséklet (°C)				
	0	25	50	80	100
K_v	$0,12 \cdot 10^{-14}$	$1,04 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^{-14}$	$35 \cdot 10^{-14}$	$69 \cdot 10^{-14}$
pH	7,46	7	6,61	6,23	6,12
pOH	6,54	7	7,39	7,77	7,88

4.3. táblázat: Néhány szerves sav disszociációs állandója (K_{sav}) és pK_{sav} értéke

Sav neve	Sav összegképlete	Hőmérséklet °C	K_{sav}	pK_{sav}
Arzénessav	H_3AsO_3	20	$K_1=4 \cdot 10^{-10}$ $K_2=3 \cdot 10^{-14}$	9,40 13,52
Arzénsav	H_3AsO_4	18	$K_1=6,62 \cdot 10^{-3}$ $K_2=1,70 \cdot 10^{-7}$ $K_3=5,95 \cdot 10^{-12}$	2,26 6,77 11,41
Bórsav	H_3BO_3	20	$K_1=7,3 \cdot 10^{-10}$ $K_2=1,8 \cdot 10^{-12}$ $K_3=1,6 \cdot 10^{-14}$	9,14 11,74 13,8
Foszforsav	H_3PO_4	25 25 18	$K_1=7,5 \cdot 10^{-3}$ $K_2=6,2 \cdot 10^{-8}$ $K_3=1,78 \cdot 10^{-12}$	2,12 7,21 11,75
Hidrogén-peroxid	H_2O_2	25	$K_1=2,4 \cdot 10^{-12}$	11,6
Hidrogén-szulfid	H_2S	18	$K_1=9,1 \cdot 10^{-8}$ $K_2=1,2 \cdot 10^{-12}$	7,24 11,92
Hipoklórossav	$HOCl$	18	$K_1=3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52
Kénessav	H_2SO_3	25	$K_1=1,70 \cdot 10^{-2}$ $K_2=5 \cdot 10^{-6}$	1,15 5,30
Kénsav	H_2SO_4	25	$K_2=1,2 \cdot 10^{-2}$	1,92
Krómsav	H_2CrO_4	25	$K_1=1,8 \cdot 10^{-1}$ $K_2=3,2 \cdot 10^{-7}$	0,74 6,49
Salétromossav	HNO_2	12,5	$K_1=4,6 \cdot 10^{-4}$	3,44
Szénsav	H_2CO_3	25	$K_1=4,31 \cdot 10^{-7}$ $K_2=5,65 \cdot 10^{-11}$	6,37 10,25
Tiokénsav	$H_2S_2O_3$	25	$K_1=1,0 \cdot 10^{-2}$	2,0

4.4. táblázat: Néhány szervesetlen bázis disszociációs állandója ($K_{\text{bázis}}$) és $pK_{\text{bázis}}$ értéke

Bázis neve	Bázis összegképlete	Hőmérséklet °C	$K_{\text{bázis}}$	$pK_{\text{bázis}}$
Ammónium-hidroxid	NH_4OH	0	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
		10	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
		25	$1,79 \cdot 10^{-5}$	4,75
		40	$2 \cdot 10^{-5}$	4,70
		75	$1,6 \cdot 10^{-5}$	4,80
		100	$1,4 \cdot 10^{-5}$	4,85
Berillium-hidroxid	$\text{Be}(\text{OH})_2$	25	$K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$	10,30
Cink-hidroxid	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	25	$K_2 = 1,5 \cdot 10^{-9}$	8,82
Ezüst-hidroxid	AgOH	25	$1,1 \cdot 10^{-4}$	3,96
Kalcium-hidroxid	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	25	$3,74 \cdot 10^{-3}$	2,43
Ólom-hidroxid	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	25	$K_1 = 9,6 \cdot 10^{-4}$	3,02
			$K_2 = 3,0 \cdot 10^{-8}$	7,52

A savoldatok és bázisoldatok pH értékének elméleti számítási módját írja le röviden a következő rész.

Erős sav és bázis oldatának pH-ja

Az erős savak és a bázisok híg oldatában gyakorlatilag teljes a disszociáció, tehát a hidrogénion, illetve hidroxilion koncentráció közvetlenül a sav- és a báziskoncentráció alapján adható meg. Így például, egyértékű sav esetében:

$$c_{n_{\text{sav}}} = [\text{H}^+] \quad \text{így} \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Egyértékű bázis esetében:

$$c_{n_{\text{bázis}}} = [\text{OH}^-] \quad \text{így} \quad \text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] \quad \text{és} \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH}$$

Gyenge sav oldatának pH-ja

A gyenge savak disszociációja kicsi, az Ostwald-féle törvény értelmében a hígítás négyzetgyökével arányosan nő. A pH kiszámításánál az ott felírt egyenleteket kell alapul venni. Így:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{\text{sav}} \cdot c_{n_{\text{sav}}}} \quad \text{majd} \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$$

Gyenge bázis oldatának pH-ja

A gyenge savak szintén gyenge elektrolitnak tekinthetők. A pH számításánál szintén a gyenge elektrolitok disszociációjára vonatkozó paramétereket kell figyelembe venni. Így:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{bázis} \cdot c_{n_{bázis}}} \quad \text{majd} \quad pOH = -\lg[OH^-] \quad \text{és} \quad pH = 14 - pOH$$

Többértékű gyenge savak oldatának pH-ja

A többértékű gyenge savak az értékűségüknek megfelelően több lépésben disszociálnak. Gyakran a második, harmadik disszociációs állandó értéke olyan kicsi, hogy a pH az első disszociációs állandó alapján számítható.

Só oldatok pH-ja

A savak és bázisok reakciója során sók keletkeznek. Ezek a sók a vizes oldatban attól függően viselkednek, hogy milyen erősségű savból, illetve bázisból keletkeztek.

- Erős sav erős bázissal képzett sója esetén a só az oldatban teljesen disszociált formában van jelen.
- Gyenge sav erős bázissal képzett sója esetén a só lúgosan hidrolizál. A pH számításánál figyelembe kell venni a keletkező só koncentrációját, a víz ionszorzatát és a gyenge sav disszociációs állandóját. Így:

$$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_v \cdot c_{n_{só}}}{K_{sav}}} \quad \text{majd} \quad pOH = -\lg[OH^-] \quad \text{és} \quad pH = 14 - pOH$$

- Gyenge bázis erős savval képzett sója esetén a só savasan hidrolizál. A pH számításánál figyelembe kell venni a keletkező só koncentrációját, a víz ionszorzatát és a gyenge bázis disszociációs állandóját. Így:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_v \cdot c_{n_{só}}}{K_{bázis}}} \quad \text{majd} \quad pH = -\lg[H^+]$$

- Gyenge sav gyenge bázissal képzett sója esetén az oldat pH-ját a sav és a bázis disszociációs állandója szabja meg.

A puffer oldatok

A puffer oldatokat más néven kiegyenlítő, tompító oldatoknak hívják. Ezeknek az oldatoknak a pH-ja kis mennyiségű sav, illetve kis mennyiségű bázis hozzáadása után csak kis mértékben változik. A legegyszerűbb puffer oldatok gyenge savból és annak sójából, illetve gyenge bázisból és annak sójából hozhatók létre. A puffer oldatok a kémiában a közeg pH-jának állandóságát biztosítják. A puffer rendszerek pH-ja független a hígítástól. Kiegyenlítő képességnek, más néven pufferkapacitásnak nevezhető valamely egyértékű erős savnak vagy erős bázisnak az a molkoncentrációban kifejezett mennyisége, amely az 1 dm³ puffer oldatban a pH értékét egységnyivel megváltoztatja. A következő táblázat a leggyakrabban használt puffer oldatokat és pH tartományokat mutatja.

4.5. táblázat: Puffer oldatok

Puffer oldat összetétele		pH tartomány
Gyenge sav	Só	
Ecetsav	Nátrium-acetát	3,6 – 5,6
Ammónia	Ammónium-klorid	6,8 – 8,4
bórsav	bórax	8,0 – 10,0

4.1.3.1.2. Sav-bázis titrálási lehetőségek

A sav-bázis titrálás során a titrálás végpontjának, azaz az ekvivalenciapontnak az a pH érték tekinthető, amelyre az oldat ekvivalens mennyiségű sav és bázis egymásra hatásakor beáll. Következésképpen az ekvivalenciapont nem minden esetben egyezik meg a pH = 7 értékkel.

Erős sav titrálása erős bázissal

Erős sav erős bázissal való titrálásakor a vizsgálandó oldatnak az erős sav oldata, mérőoldatnak az erős bázis oldata tekintendő. A folyamat akkor éri el az ekvivalenciapontot, amikor az oldatban lévő hidrogénion koncentrációval azonos mennyiségben lesz jelen a hidroxilion. Ez pH = 7-nél következik be. Az oldat pH-ját egyenértékpont előtt az erős sav mennyisége, egyenértékpont után a feleslegben lévő bázis mennyisége szabja meg. A keletkező só az oldatban teljesen disszociál, a kémhatást nem tolja el a semlegestől.

Erős bázis titrálása erős savval

Erős bázis erős savval való titrálásakor a vizsgálandó oldatnak az erős bázis oldata, a mérőoldatnak az erős sav oldata tekintendő. A folyamat akkor éri el az ekvivalenciapontot, amikor az oldatban lévő hidroxilion koncentrációval azonos mennyiségben lesz jelen a hidrogénion. Ez $\text{pH} = 7$ -nél következik be. Az oldat pH -ját az egyenértékponthoz az erős bázis mennyisége, egyenértékponthoz az erős sav mennyisége szabja meg. A keletkező só az oldatban teljesen disszociál, a kémhatást nem tolja el a semlegestől.

Gyenge sav titrálása erős bázissal

Gyenge sav erős bázissal való titrálásakor a vizsgálandó oldatnak a gyenge sav, a mérőoldatnak az erős bázis oldata tekintendő. A reakció során lúgosan hidrolizáló só keletkezik, amely következtében az egyenértékponthoz a bázikus irányba tolja el, tehát a pH értéke nagyobb lesz, mint 7. Az egyenértékponthoz az oldat pH -ját a gyenge sav és a keletkező só koncentrációjának aránya határozza meg. Az egyenértékponthoz az oldat pH -ját a feleslegben lévő erős bázis mennyisége szabja meg.

Gyenge bázis titrálása erős savval

Gyenge bázis erős savval való titrálásakor a vizsgálandó oldatnak a gyenge bázis, a mérőoldatnak az erős sav oldata tekintendő. A reakció során savasan hidrolizáló só keletkezik, amely következtében az egyenértékponthoz a savas kémhatás irányába tolja el, tehát a pH értéke kisebb lesz, mint 7. Az egyenértékponthoz az oldat pH -ját a gyenge bázis és a keletkező só koncentrációjának aránya határozza meg. Az egyenértékponthoz az oldat pH -ját a feleslegben lévő erős sav mennyisége szabja meg.

Gyenge sav titrálása gyenge bázissal

Gyenge sav gyenge bázissal való titrálásakor az egyenértékponthoz megközelítőleg $\text{pH} = 7$ -nél adódik. Ennek oka, hogy a keletkező só hidrolízise szinte nem befolyásolja a pH -t. Ezt a titrálást a gyakorlatban csak nagyon ritkán használják.

Többértékű savak titrálása bázissal

Többértékű savak titrálása esetén a sav disszociációja több lépésben megy végbe, így a titrálás is lépcsőzetes folyamat. A disszociációs állandó értéke adja meg, hogy a sav meddig titrálha-

tó. Általában a második és főképpen a harmadik disszociációs állandó értéke nagyon kicsi, a változás nehezen észrevehető és a titrálási görbének ez a szakasza értékelhetetlen.

4.1.3.1.3. Sav-bázis indikátorok

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 színt váltó, a fluoreszcenciás, illetve a kemilumineszcenciás indikátorok csoportjába sorolhatók. Az ekvivalenciapont a klasszikus módszerek mellett műszeres úton – például potenciometrikus, konduktometriás végpontjelzéssel – is meghatározható.

Színváltó sav-bázis indikátorok

Sav-bázis titrálásoknál leggyakrabban a pH változást színük megváltozásával jelző indikátorokat alkalmaznak. Ezek szerves savak vagy bázikus karakterű festékanyagok, amelyek elektroneloszlását a molekulába beépülő (bázis esetén), vagy onnan kilépő (sav esetén) proton befolyásolja. Az indikátor színének kialakulása a molekula szerkezeti izomériájából adódik. Az indikátor átcsapási pontja az a pH érték, amelynél az indikátor savas és bázikus alakja azonos koncentrációban van jelen. Az indikátorexponens a következő egyszerű levezetés alapján könnyen megérthető:

HInd indikátorsavat feltételezve felírható az indikátorsav disszociációja és az egyensúlyra vonatkozó tömeghatástört – savi disszociációs állandó:



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

Az indikátor különböző színe az Ind^- savmaradékion-, és a *HInd* disszociálatlan indikátorforma eltérő színéből adódik. Az indikátor átcsapási pontjában:

$$[HInd] = [Ind^-]$$

A tömeghatástörtet figyelembe véve:

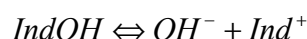
$$K_{ds} = [H^+]$$

A pH fogalmából adódóan a fenti egyenlet tekintetében felírható:

$$pH = -\lg[H^+] \quad \text{és} \quad pK_{ds} = -\lg K_{ds} \quad \text{és} \quad pH = pK_{ds}$$

A pK_{ds} tulajdonképpen az indikátorexponens. A fentiekből is jól látható, hogy az indikátor disszociációs állandója szabja meg azt, hogy annak milyen pH értéknél van az átcsapási pontja.

Ha indikátorbázisról van szó, akkor $IndOH$ indikátort feltételezve az alapegyenlet, a bázis disszociációs állandó és az indikátorexponens a következőképpen alakul:



$$K_{db} = \frac{[OH^-] \cdot [Ind^+]}{[IndOH]}$$

Az indikátor különböző színe az Ind^+ savmaradékion, és az $IndOH$ disszociálatlan indikátorforma eltérő színéből adódik. Az indikátor átcsapási pontjában:

$$[IndOH] = [Ind^+]$$

A tömeghatástörtet figyelembe véve:

$$K_{db} = [OH^-]$$

A pOH fogalmából adódóan a fenti egyenlet tekintetében felírható:

$$pOH = -\lg[OH^-] \quad \text{és} \quad pK_{db} = -\lg K_{db} \quad \text{és} \quad pOH = pK_{db}$$

A pK_{db} tulajdonképpen az indikátorexponens. A fentiekből is jól látható, hogy az indikátor disszociációs állandója szabja meg azt, hogy annak milyen pOH és ebből megadható pH értéknél van az átcsapási pontja.

Azonban az emberi szem nem az indikátorok átcsapási pontját, hanem az átcsapási tartományát észleli. A színváltást csak akkor kezdi észrevenni, amikor az indikátor 10%-a már disszociált formában van és akkor látja befejezettnek, amikor már csak 10% van jelen az eldisszociálatlan indikátorból. Ez az átcsapási tartomány az indikátorok többségét tekintve 2 pH egység. Az átcsapási tartományban az indikátor általában egy köztes színt mutat. Például a metilnarancs lúgos közegben citromsárga, az átcsapási tartományban „hagymasárga”, a savas közegben rózsaszín.

Abban az esetben, ha a színt váltó indikátorok színátcsapása nem elég éles, akkor a vizsgálandó oldatba a használt indikátor mellé még egy másik indikátor is tehető. Ekkor a használt jelzőanyagot keverékindikátornak nevezik. Összeállításuknál azt kell figyelembe venni, hogy az átcsapási tartományuk azonos, illetve közel azonos legyen. Ezt az indikálási módszert leginkább az éppen csak színes oldatban és mesterséges megvilágítás melletti titrálásnál használják.

A sav-bázis indikátorok színátcsapását a kísérleti körülmények is jelentősen befolyásolhatják. Az egyik lényeges tényező a hőmérséklet. A hőmérséklet változásával a víz ionszorzata változik, amely befolyással van az indikátorexponensre. A másik tényező az oldatok szén-dioxid tartalma. Ez egyrészt a levegőn végzett titrálások esetében a beoldódó szén-dioxidból származhat, másrészt karbonátok titrálása során szén-dioxid szabadul fel, amely az oldat kémhatását savas irányba tolja el. A keletkező szén-dioxid az oldatból forralással távolítható el. A harmadik tényező a titráláshoz használt indikátorkoncentráció. Ha a kétszínű indikátor túl nagy koncentrációban van jelen, akkor a színátcsapás az eleve mély alapszín miatt nem éles, így nehezebben látható. Egyszínű indikátorok esetén a megjelenő színt a láthatóságának határa szabja meg. Az átcsapást az oldószerek jelenléte is befolyásolja. Ilyenkor célszerű vakpróbát végezni, és kísérleti úton megállapítani az oldószer indikátorra való hatását.

4.6. táblázat: Sav-bázis színváltó indikátorok

Indikátor neve	pK _{d.ind.} [*]	Indikátor színe	
		Savas közegben	Lúgos közegben
o-krezol bíbor	0,2 – 1,8	vörös	sárga
Timolkék	1,2 – 2,8	vörös	sárga
Tropeolin0	1,3 – 3,2	vörös	sárga
Dimetilsárga	2,9 – 4,1	vörös	sárga
Metilnarancs	3,1 – 4,4	vörös	narancssárga
Brómfenolkék	3,0 – 4,6	sárga	kék
Brómkrezolzöld	3,8 – 5,4	sárga	kék
Brómkrezolkék	4,0 – 5,6	sárga	kék
Metilvörös	4,4 – 6,2	vörös	sárga
p-Nitrofenol	5,0 – 7,0	színtelen	sárga

* Az a pH érték, ahol az indikátor színváltozása bekövetkezik.

Indikátor neve	pK _{d.ind.} *	Indikátor színe	
		Savas közegben	Lúgos közegben
Brómkrezolbíbor	5,2 – 6,8	sárga	bíbor
Brómtimolkék	6,2 – 7,6	sárga	kék
Fenolvörös	6,4 – 8,2	sárga	vörös
Neutrálvörös	6,8 – 8,0	vörös	sárga
Krezolvörös	8,2 – 8,8	sárga	vörös
a-Naftoftalein	7,3 – 8,7	rózsaszín	zöld
Timolkék	8,0 – 9,6	sárga	kék
Fenoftalein	8,0 – 9,8	színtelen	vörös
Timoftalein	9,3 – 10,5	színtelen	kék
Alizarinsárga R	10,1 – 12,0	sárga	ibolya
Nitramin B	10,8 – 13,0	színtelen	barna

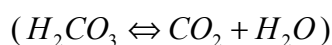
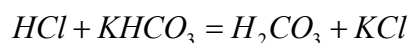
Fluoreszcenciás és kemilumineszcenciás indikátorok

A gyakorlatban nemcsak szint váltó indikátorokat, hanem fluoreszcenciás, illetve kemilumineszcenciás sav-bázis indikátorokat is használnak az egyenértékpont megállapítására. A fluoreszcenciás indikátorok olyan szerves molekulák, amelyek π elektronrendszere ultraviola fény hatására gerjesztett állapotba kerül. Az elektronok a gerjesztett állapotból, azaz a magasabb energiaszintről az alapállapotba való visszajutás következtében az energiát fluoreszcenciafény kibocsátása révén adják le. A fénykibocsátás intenzitását az indikátor disszociációs állandója befolyásolja. Fluoreszcenciás indikátorként leggyakrabban a luminol használatos. A kemilumineszcenciás indikátorok tulajdonképpen redox rendszerek. Az indikátor a kémiai reakció során keletkező energia következtében kerül gerjesztett állapotba. A gerjesztett állapotából való alapállapotba jutás következtében történik a fénykibocsátás. Ezeknek az indikátoroknak az az előnye, hogy átlátszatlan oldatok titrálásánál is használhatók. Kemilumineszcenciás indikátorok például a lucigenin és a lophin.

4.1.3.2. Sav-bázis titrálások a környezeti analitikában

Ez a fejezet néhány mérési feladatot tartalmaz a sav-bázis titrimetria témaköréből. A sav-bázis titrálás módszere a környezeti analitikában elsősorban a vizek savasságának és lúgosságának meghatározásában játszik fő szerepet.

A titrálás során végbemenő reakciók



A tényleges koncentráció meghatározás előtt azonban még el kell készíteni a KHCO_3 -oldatot is, amelyhez ki kell számítani a bemérendő mennyiséget ($M_{\text{KHCO}_3} = 100,12 \text{ g/mol}$)

A fenti egyenletből következően:

1 mol KHCO_3		1 mol HCl-al lép reakcióba	
100,12 g KHCO_3		1000 cm ³	1 M-os HCl-al lép reakcióba \Rightarrow
10,012 g KHCO_3 -mal	\Leftarrow	1000 cm ³	0,1 M-os HCl-al lép reakcióba

Legyen például a kívánt fogyás 20 cm³, akkor, ha:

10,012 g KHCO_3	reagál	1000 cm ³	0,1 M-os HCl-al
x g KHCO_3	\Leftarrow	20 cm ³	0,1 M-os HCl-al

Tehát 0,2002 g KHCO_3 -t kell bemérni.

A KHCO_3 -oldat készítéséhez mérjen be analitikai mérlegen visszaméréssel kb. 0,2 – 0,25 g-nyi mennyiséget (4 tizedesjegy pontossággal) a már előkészített KHCO_3 -ból. A lemerített mennyiséget maradék nélkül mossa bele desztillált vízzel Erlenmeyer lombikba és töltsse fel kb. 50 – 100 cm³-re. Mivel legalább három mérést kell végezni, három ilyen oldatot készítsen.

A meghatározás menete

A korábban elkészített sósav-mérőoldattal töltsse fel a bürettát jelre. A három elkészített KHCO_3 -oldatba cseppentsen 2 – 3 csepp metilnarancs indikátort. Ezt követően titrálja a KHCO_3 -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 cm³-inek a számát. Adjon az oldathoz néhány forrkövet, majd forrásig melegítse – a keletkező CO_2 gáz elűzése érdekében. Erre azért van szükség, mert egyenérték-pontban 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 cit-

romsárga színű oldatot titrálja tovább az átmeneti szín megjelenéséig. Jegyezze fel a bürettából fogyott HCl-oldat cm^3 -inek számát. Többek között erre is szüksége lesz a számítás során.

Példa a HCl-oldat tényleges koncentrációjának kiszámítására

Adatok: $m_{\text{KHCO}_3}(\text{bemérés}) = 0,2243 \text{ g}$
 $V_{\text{HCl}}(\text{fogyás}) = 21,9 \text{ cm}^3$

Számítás:

Az egyenletből következően, ha:

1 mol KHCO_3	1 mol HCl-al lép reakcióba
100,12 g KHCO_3	1 mol HCl-al lép reakcióba, akkor
0,2243 g KHCO_3	x mol HCl-al lép reakcióba
$x = 0,00224 \text{ mol}$	

Ha	0,2243 g KHCO_3	0,00224 mol HCl-el lép reakcióba \Rightarrow
	0,00224 mol HCl van	21,9 cm^3 HCl-oldatban
	x mol	1000 cm^3 oldatban
	$x = 0,1023 \text{ mol}$.	

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

4.1.3.2.2. Vízminta lúgosságának meghatározása

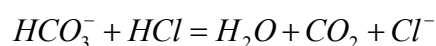
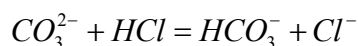
A vizek lúgosságát a lúgosan hidrolizáló sók és a bázisok okozzák. A természetes vizek lúgossága a benne oldott hidrogén-karbonáttól, a karbonáttól és a hidroxidoktól származik. Ezek általában alkáli- vagy alkáliföldfémekhez kötöttek. A természetes vizek lúgosságát túlnyomórészt a hidrogén-karbonátionok 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-os HCl-oldatot (vagy 0,05 M-os H_2SO_4 -oldatot) alkalmaznak. Megkülönböztetnek összes- vagy m-lúgosságot, illetve szabad- vagy p-lúgosságot. Az m-lúgosság a 100 cm^3 vízmintára fogyó 0,1 M-os HCl-oldat cm^3 -einek a száma metilnarancs-

indikátor jelenlétében, illetve potenciometriás végpontjelzéssel a pH = 4,4-ig fogyott mérőoldat mennyisége. A p-lúgosság a 100 cm³ vízmintára fogyó 0,1 M-os HCl-oldat cm³-einek a száma fenolftalein-indikátor jelenlétében, illetve potenciometriás végpontjelzéssel a pH = 8,3-ig fogyott mérőoldat mennyisége. Ezek az értékek gyakorlatilag megegyeznek a mmol/dm³ egységben megadott értékekkel.

A mérés elve

100 cm³ vízmintát 0,1 M-os sósav-oldattal fenolftalein, majd metilnarancs indikátor jelenlétében megtrálva, az eredményből megadható a p- és az m-lúgosság.

A titrálás egyenletei



A mérés menete

Mérjen ki 100 cm³ 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 (cm³)), ebből adható meg a p-lúgosság értéke. Ha 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 egyenértékpontig – hagymasárga színű lesz az oldat. Jegyezze fel a mérőoldat fogyását (V_m (cm³)), ebből adható meg az m-lúgosság értéke. Legalább három párhuzamos eredményt adó mérést végezzen!

Az eredmény kiszámítása

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

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

ahol: $c_{n_{\text{HCl}}}$: a sósav mérőoldat koncentrációja (mol/dm³),

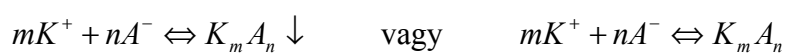
V_0 : a bemért vízminta térfogata (cm³).

4.1.3.3. 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 fogyásából számítható ki a vizsgálandó komponens mennyisége. A titrálás elvivalenciapontjának meghatározása indikátorral vagy anélkül történhet.

4.1.3.3.1. Csapadékos kémiai egyensúlyok

A csapadékos titrálások bővebb áttekintése előtt először célszerű átismételni az elméleti alapokat, azaz a csapadékos kémiai egyensúlyokat. 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 csapadékra 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. Az egyensúly csapadékképződés irányába mutató folyamata az ún. csapadékképződési állandóval (K_s), a csapadék oldódásának irányába mutató folyamat az ún. oldhatósági szorzattal (L) jellemezhető. A csapadékképződési állandó, illetve az oldhatósági szorzat állandó hőmérsékleten és adott ionerősség mellett állandó. A csapadékos egyensúly általánosságban a következő módon írható fel:



ahol: K^+ : a kation,

A^- : az anion,

m, n : a sztöchiometriai együtthatók,

\downarrow vagy $\underline{\quad}$: a csapadék jelölésére szolgál az egyenletben.

A fenti egyenletre felírható a csapadékképződési egyensúlyi állandó:

$$K_s = \frac{[K_m A_n \downarrow]}{[K^+]^m \cdot [A^-]^n}$$

ahol: $[K^+]$, $[A^-]$: kation és anion egyensúlyi molkoncentrációi (c_n ; mol/dm³),

$[K_m A_n \downarrow]$: a csapadék egyensúlyi koncentrációja.

Mivel a nem disszociált csapadék koncentrációja állandó:

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

$$K_s = \frac{1}{[K^+]^m \cdot [A^-]^n}$$

A csapadékos kémiai egyensúlyban a csapadékképződéssel ellentétes folyamat az oldhatósági szorzattal jellemezhető:

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

A csapadék koncentrációját állandónak tekintve:

$$L \cdot [K_m A_n \downarrow] = [K^+]^m \cdot [A^-]^n$$

$$L = [K^+]^m \cdot [A^-]^n$$

A csapadékképződési állandó és az oldhatósági szorzat képletét megfigyelve megállapítható, hogy egymásnak reciprokai az ellentétes irányú folyamatoknak megfelelően:

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

A csapadékok oldhatóságát a hőmérséklet mellett több tényező is befolyásolja. Ilyenek például a „saját ionok”, az idegen elektrolitok, a komplexképződés, a pH, a redoxi rendszerek, az oldószer, stb. Az ún. saját ion hatás azt jelenti, hogy ha az oldat olyan elektrolittal lép kapcsolatba amely a csapadék valamely komponensével azonos iont tartalmaz, akkor a csapadék oldhatósága csökken. Azonban minden olyan folyamat, amely a heterogén rendszer egyik

komponensének a mennyiségét csökkenti, a csapadék oldhatóságát növeli. Ilyen például, ha idegen ionokat tartalmazó elektrolitot adnak a heterogén rendszerhez. Ebben az esetben az idegen ionok elektrosztatikus hatást gyakorolnak a szilárd fázisban lévő ellentétes töltésű ionokra, elősegítve a csapadék oldhatóságát. Az idegen ionok komplexképződési folyamattal is zavarhatják a csapadékos egyensúlyt. Előfordulhat az is, hogy a csapadék anionja vagy kationja redoxi rendszer jelenlétében oxidációs vagy redukációs mellékreakciókban vesz részt. A pH érték is hatást gyakorol az oldhatóságra, ezért annak a konkrét feladathoz való beállítása igen fontos.

4.7. táblázat: Néhány analitikai csapadék oldhatósági szorzata (L)

Vegyület	Hőmérséklet (°C)	Oldhatósági szorzat
AgBr	25	$7,7 \cdot 10^{-13}$
AgCl	25	$1,56 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ CO ₃	25	$6,15 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ CrO ₄	25	$9,0 \cdot 10^{-12}$
AgI	25	$1,5 \cdot 10^{-16}$
AgOH	20	$1,52 \cdot 10^{-8}$
Ag ₂ S	18	$1,6 \cdot 10^{-49}$
Al(OH) ₃	25	$3,7 \cdot 10^{-15}$
As ₂ S ₃		$4,0 \cdot 10^{-29}$
As ₂ S ₅		$1,05 \cdot 10^{-30}$
BaSO ₄	25	$1,08 \cdot 10^{-10}$
Bi(OH) ₃		$2,2 \cdot 10^{-16}$
Bi ₂ S ₃		$1,6 \cdot 10^{-72}$
CaF ₂	25	$3,95 \cdot 10^{-11}$
Ca(OH) ₂		$3,1 \cdot 10^{-5}$
CdS	18	$3,6 \cdot 10^{-29}$
CoS	18	$3,0 \cdot 10^{-26}$
Cr(OH) ₃		$5,4 \cdot 10^{-31}$
CuS	18	$8,5 \cdot 10^{-45}$
Cu ₂ S	17	$2 \cdot 10^{-47}$
Fe(OH) ₂	18	$1,64 \cdot 10^{-14}$
Fe(OH) ₃	18	$1,1 \cdot 10^{-36}$
FeS	18	$3,7 \cdot 10^{-19}$

Vegyület	Hőmérséklet (°C)	Oldhatósági szorzat
Fe_2S_3		$1,0 \cdot 10^{-88}$
Hg_2Cl_2	25	$2,0 \cdot 10^{-18}$
Hg_2I_2	25	$1,2 \cdot 10^{-28}$
HgI_2	25	$3,2 \cdot 10^{-29}$
Hg_2S		$1 \cdot 10^{-47}$
HgS	18	$4 \cdot 10^{-53}$
MgCO_3	12	$2,6 \cdot 10^{-5}$
Mg(OH)_2	18	$1,2 \cdot 10^{-11}$
Mn(OH)_2	18	$4,0 \cdot 10^{-14}$
MnS	18	$1,4 \cdot 10^{-15}$
NiS	18	$1,4 \cdot 10^{-24}$
PbCO_3	18	$3,3 \cdot 10^{-14}$
Pb(OH)_2		$6,8 \cdot 10^{-13}$
PbS	18	$3,4 \cdot 10^{-28}$
PbSO_4	18	$1,06 \cdot 10^{-8}$
Sb(OH)_3		$4,0 \cdot 10^{-42}$
Sb_2S_3		$3,0 \cdot 10^{-27}$
Sn(OH)_2		$1,4 \cdot 10^{-28}$
SnS		$1,0 \cdot 10^{-28}$
SrCO_3	25	$1,6 \cdot 10^{-9}$
Zn(OH)_2	19	$1,2 \cdot 10^{-14}$
ZnS	18	$1,2 \cdot 10^{-23}$

4.1.3.3.2. Csapadékos titrálási módszerek

A titrálásoknál mint ismeretes, az ekvivalenciapont megállapítása a cél. A csapadékos titrálások esetében a végpontot a keletkező csapadék oldhatósági szorzata befolyásolja. A pH fogalmához hasonlóan ebben az esetben is megadható az ionok ionexponense, illetve a csapadék exponense az egyensúlyi koncentrációjuk tízes alapú negatív logaritmusaként. A titrálással annál pontosabban adható meg a vizsgált komponens koncentrációja, minél kisebb a keletkező csapadék oldhatósági szorzata, minél nagyobb a kiindulási oldat koncentrációja és a használt indikátor minél inkább az ekvivalenciapont közelében mutat változást. A csapadékos titrálási módszereket többféleképpen lehet csoportosítani. Egyrészt aszerint, hogy a meghatáro-

zás közvetlenül vagy közvetett úton történik. Másrészt a használt mérőoldattól függően, harmadsorban pedig a végpont meghatározására alkalmazott indikátor hatásmechanizmusa szerint. A mérőoldattól függő csoportosításban az egyik leggyakrabban használt módszer az argentometria, azaz ezüst-nitrát mérőoldattal való titrálás.

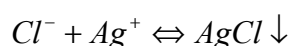
A következőkben a jegyzet a különböző indikátortípusokon keresztül ismerteti néhány gyakran alkalmazásra kerülő módszert. A csapadékos titrálás végpontjának jelzése a klasszikus módszerek szerint indikátor nélkül vagy csapadékképző, komplexképző, illetve adszorpciós indikátorral történhet.

Titrálás indikátor nélkül

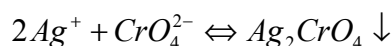
Az indikátor nélküli csapadékos titrálás esetén a mérőoldatot addig adagolják a vizsgálandó oldathoz, amíg szemmel láthatóan már nem válik le több csapadék. Ezt a csapadék feletti oldat kitisztulása jelzi. Ez a módszer a sok hibalehetőség – például az oldat nem tisztul le olyan gyorsan, hogy biztosan lehessen állítani a megszűnt csapadékképződést – miatt csak nagyon ritkán alkalmazható.

Titrálás csapadékképző indikátorral

Ebben az esetben az indikátor a mérőoldatra nézve erős, sötét színű, nehezen oldható csapadékot képző reagens. Ezt a módszert akkor alkalmazzák szívesen, ha a vizsgálandó komponens és a mérőoldat reakciója során fehér vagy nagyon halvány színű csapadék keletkezik. A titrálás során először a vizsgálandó komponens reagál a mérőoldattal – valamilyen színű csapadékot képezve –, majd az ekvivalenciapont után a feleslegben lévő mérőoldat reagál az indikátorral – valamilyen más színű csapadékot képezve. A módszer lényege, hogy a két csapadék csapadékképződési állandója között legyen akkora különbség, hogy a vizsgált komponens-mérőoldat csapadék teljesen leváljon azelőtt, mielőtt a mérőoldat-indikátor csapadék leválna. A csapadékképző indikátorok működése erősen pH függő. A legismertebb ilyen indikálási módszerek közé tartoznak a Mohr-féle klorid, bromidion meghatározások. A módszer mérőoldatként ezüst-nitrát oldatot, indikátorként kálium-kromát oldatot (w% = 5) használ. A kloridion meghatározás esetén a vizsgálandó oldathoz adják a kálium-klorid indikátort, majd ezüst-nitrát mérőoldattal történik a titrálás. A kiindulási oldat a kálium-kromát miatt citromsárga színű és láthatóan tiszta oldat. Az egyenértékpont előtt:



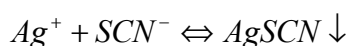
azaz fehér színű ezüst-klorid csapadék keletkezik. A fehér színt elnyomja az indikátor sárga színe, azonban a változás mégis jól látható az addig tiszta oldat egyre opálosabbá válásával. Amikor a vizsgálandó mintában a kloridion éppen ekvivalens mennyiségű ezüstionnal reagál – azaz elfogy a meghatározandó komponens – az lesz a titrálás végpontja. Ezt követően:



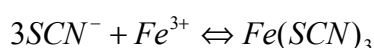
azaz a feleslegben lévő mérőoldat reagál az indikátorral és jól látható vörösbarna színű ezüst-kromát csapadékot képez. A titrálás csak semleges közegben végezhető, mert az ezüst-kromát csapadék savas közegben feloldódik, lúgos közegben pedig ezüst-oxid vagy ezüst-karbonát keletkezik.

Titrálás színes, oldható vegyületet képző indikátorral

A módszer elve, hogy az ekvivalenciapont jelzésére olyan indikátor használatos, amely a mérőoldat feleslegével könnyen észrevehető, élénk színű, oldható vegyületet képez. Az ilyen titrálások közül a Volhard-féle ezüstion, illetve klorid, bromid, jodidion meghatározások a legismertebbek. Az ezüstion meghatározás közvetlen módszer. A titrálás ammónium-rodanid mérőoldattal és salétromsavas vas(III) só indikátor oldatával történik. A titrálás egyenérték-pontja előtt:

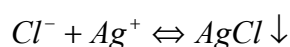


azaz ezüst-rodanid csapadék keletkezik. Az egyenérték-pont jelzésére:

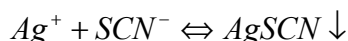


azaz a feleslegben lévő rodanid reagál az indikátorral és vérvörös színű vas(III)-rodanid keletkezik. A reakció nagyon látványosan mutatja a változást.

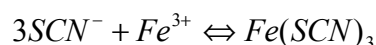
A fenti titrálás közvetlen meghatározás. Azonban Volhard-módszerrel halogenidionok közvetett titrálása is végezhető. A kloridion meghatározásnál maradványként ez a következőképpen történik. Első lépésként a vizsgálandó oldatból ismert térfogatú ezüst-nitrát mérőoldattal salétromsavas közegben leválasztják az ezüst-klorid csapadékot:



Ezt követően a feleslegben lévő mérőoldatot vas(III)iont tartalmazó indikátor mellett, salétromsavas közegben ammónium-rodanid mérőoldattal titrálják vissza:



A feleslegben lévő rodanid-ionok pedig a vas(III)ionnal reagálva képezik a vörös színű vegyületet:



Titrlás adszorpciós indikátorral

A titrláshoz adszorpciós indikátorokat használó módszerek alapja, hogy az indikátor a kolloidálisan leváló csapadékok felületén színváltozás közben megkötődik. A színváltozás az egyenértékponthoz történik, amikor a csapadék felülete áttöltődik, és ez megváltoztatja az indikátor adszorpciós viszonyait. Az ilyen indikátorok savas vagy bázikus karakterű festékek, mint például a fluoreszcein, eozin, eritrozin. Közülük az eritrozin rendelkezik a legnagyobb, a fluoreszcein a legkisebb adszorpciós képességgel. Ezzel a módszerrel klorid, bromid és jodid-ionok meghatározása is megoldható, közülük a kloridion adszorpciós képessége a legkisebb és a jodid a legnagyobb. Az adott komponens meghatározásához olyan indikátort kell választani, amelyek adszorpciós képességei egymásnak megfelelnek és a csapadék áttöltődése ténylegesen a végponthoz történik. Klasszikus analitikában gyakran használják a Fajans szerinti kloridion meghatározást fluoreszcein indikátorral. A fluoreszcein gyenge sav. A módszer lényege, hogy az egyenértékpont előtt, amíg a vizsgálandó oldatból ezüst-nitrát mérőoldat hatására még nem vált le a lehetséges ezüst-klorid csapadék mennyiség, a csapadék felületén a kloridionok adszorbeálódnak, azaz a csapadék felülete negatív töltésű lesz, következésképpen taszítja a fluoreszcein savmaradék ionokat. Ekkor az indikátor sárgászöld színt mutat. Az egyenértékponthoz azonban áttöltődik a csapadék felszíne – hiszen a kloridionok már csapadék formájában lesznek jelen – pozitív töltésűre. Ugyanis a mérőoldat feleslegbe kerülésével az ezüstionok fognak a csapadék felületén adszorbeálódni és adszorbeálják a fluoreszcein anionokat. A megkötődött indikátor színe pedig már rózsaszín.

4.1.3.4. Csapadékos titrálások a környezeti analitikában

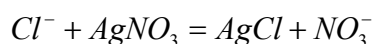
A környezeti analitikában a csapadékos titrálást leggyakrabban a vizek kloridion koncentrációjának meghatározására alkalmazzák. Ritkábban, de használatos a szulfácion csapadékos titrimetriával való meghatározása is. A következőkben ezek a meghatározások következők nyomon.

4.1.3.4.1. Víz minta kloridion koncentrációjának meghatározása

A meghatározás elve

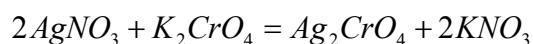
A meghatározandó víz minta ismert térfogatú részletét pontosan ismert koncentrációjú ezüst-nitrát oldattal, kálium-kromát indikátor jelenlétében megtitrálva, a mérőoldat fogyásából kiszámítható a víz minta kloridion koncentrációja. A mérést semleges vagy gyengén lúgos oldatban kell végezni. Az eredményt c (mg/dm³) koncentrációban adja meg.

A titrálás során végbemenő reakció



A meghatározás menete

A meghatározandó vízmintából pipettával mérjen be háromszor 100 cm³-t három Erlenmeyer lombikba. (Három minta.) Adjon mindhárom mintához 2 cm³ 5 m/m%-os kálium-kromát indikátor oldatot. A bürettát töltsse fel a már elkészített, ismert koncentrációjú AgNO₃ mérőoldattal. Titrálja meg a mintákat az indikátornak, a mérőoldattal keletkezett csapadék színének – „rozsdabarna” – megjelenéséig, azaz az egyenértékpontra. Hiszen amikor a mintából elfogy a meghatározandó komponens – a kloridion –, akkor a következő reakció játszódik le a feleslegbe kerülő mérőoldat és az indikátor között:



A vörösbarna szín az ezüst-kromát csapadék színe. A mérés akkor elfogadható, ha három párhuzamos eredményt (AgNO₃ oldat fogyást) mér. Ha ez nem sikerül, akkor készítsen elő egy újabb mintát és végezze el újra a titrálást. Ezt követően végezze el a fenti menet szerint vak minta vizsgálatát is, azaz desztillált vízre is határozza meg a mérőoldat fogyását.

Példa a mérési eredmény kiszámítására

Az AgNO_3 mérőoldat $1,0 \text{ cm}^3$ -e $1,0 \text{ mg Cl}^-$ iont mér, ez a mérőoldat titere. A titrálások adatait az átláthatóság érdekében akár táblázatban is lehet rögzíteni.

Minta száma	A bemért vízminta térfogata (cm^3)	A fogyott AgNO_3 mérőoldat térfogata (cm^3)
1.	100	2,4
2.	100	2,3
3.	100	2,2
		Átlag: 2,3

Minta száma	A bemért vak deszt.víz minta térfogata (cm^3)	A fogyott AgNO_3 mérőoldat térfogata (cm^3)
1.	100	0,2
2.	100	0,2
3.	100	0,2
		Átlag: 0,2

A fenti adatokból következően:

Ha $100,0 \text{ cm}^3$ vízmintára fogyott $2,3 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ oldat
 $100,0 \text{ cm}^3$ vak deszt.víz mintára fogyott $0,2 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ oldat,

akkor a tényleges mérőoldat fogyás:

$100,0 \text{ cm}^3$ vízmintára $2,3 - 0,2 = 2,1 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ oldat

Ha $1,0 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ $1,0 \text{ mg Cl}^-$ -t mér

akkor

$2,1 \text{ cm}^3 \text{ AgNO}_3$ $x \text{ mg Cl}^-$ -t mér

$$x = 2,1$$

Azaz, ha $2,1 \text{ mg Cl}^-$ $100,0 \text{ cm}^3$ mintában van

$x \text{ mg Cl}^-$ $1000,0 \text{ cm}^3$

$$x = 21,0$$

A titrálás eredményének kiszámítása az adatok képletbe való helyettesítésével is történhet:

$$c_{Cl^-} \left(\frac{mg}{dm^3} \right) = (V_1 - V_v) \cdot titer \cdot \frac{1000}{V_0}$$

ahol: V_1 : a vízmintára fogyott mérőoldat mennyisége (cm^3),

V_v : a desztillált víz mintára fogyott mérőoldat mennyisége (cm^3),

V_0 : a bemért vízminta térfogata (cm^3).

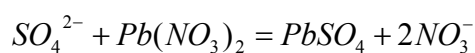
A vizsgált vízminta kloridion koncentrációja $21,0 \text{ mg/dm}^3$. Azaz $c_{Cl^-} = 21,0 \text{ mg/dm}^3$.

4.1.3.4.2. Vízminta szulfácion koncentrációjának meghatározása

A meghatározás elve

A meghatározandó vízminta ismert térfogatú részletét pontosan ismert koncentrációjú ólom-nitrát oldattal, ditizon indikátor jelenlétében megtitrálva, a mérőoldat fogyásából kiszámítható a vízminta szulfácion koncentrációja. A meghatározást etil-alkoholos oldatban kell végezni. Az eredményt $c_m(\text{mg/dm}^3)$ koncentrációban adja meg.

A titrálás során végbemenő reakció:



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. $150 - 200 \text{ cm}^3$ -t folyasson át erősen savas, H-ciklusú kationcserélő oszlopon – a kationok zavaró hatásának elkerülése végett. Az átfolyt minta első $50 - 100 \text{ cm}^3$ részletét öntse ki, a maradékkal dolgozzon majd tovább. Erlenmeyer lombikba mérjen be 40 cm^3 etanolt, majd adjon hozzá kb. 20 mg ditizon indikátort. Ekkor az oldat színe halványzöld lesz. Pipettával mérjen ki a vízmintából 20 cm^3 -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^3 -nél kisebb, akkor az eredmény pontossága érdekében a mérést meg kell ismételni nagyobb térfogatú, bepárolt mintával. Ha az ólom-nitrát oldat fogyása 5 cm^3 -nél több, akkor a vizsgálatot 10 cm^3 mintával és kevesebb etanol hozzáadásával kell újra elvégez-

ni. A mérés akkor elfogadható, ha három párhuzamos eredményt ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ oldat fogyást) mér. Ha ez nem sikerül, akkor készítsen elő egy újabb mintát és végezze el újra a titrálást.

Példa a mérési eredmény kiszámítására

A mérési eredményeket pontosan írja fel. Feltételezzük a következő, már átlag alapján kapott mérési eredményeket.

- $V_0 = 20 \text{ cm}^3$ (a bemért vízminta térfogata)
- $c_n = 0,01 \text{ M}$ (a mérőoldat molkoncentrációja)
- $V_1 = 3 \text{ cm}^3$ (a mérőoldat fogyása)
- $M_{\text{SO}_4^{2-}} = 96 \text{ g/mol}$ (a szulfátion moláris tömege)
- $c_{\text{SO}_4^{2-}} = ? \text{ mg/dm}^3$

Ha 1000 cm^3 oldatban $0,01 \text{ mol Pb}(\text{NO}_3)_2$ van, azaz $0,01 \text{ mol Pb}^{2+}$
akkor

$$3 \text{ cm}^3 \text{ mérőoldatban} \Rightarrow 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol Pb}^{2+}$$

A kémiai egyenletnek megfelelően

1 mol Pb^{2+} 1 mol SO_4^{2-} -al reagál, következésképpen a
 $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol Pb}^{2+}$ $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol SO}_4^{2-}$ -al reagál

A $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol SO}_4^{2-}$ 20 cm^3 vízmintában van
 $x \text{ mol SO}_4^{2-}$ \Leftarrow 1000 cm^3 vízmintában

$x = 1,5 \cdot 10^{-3}$

A moláris tömeg segítségével megadható, hogy:

$$m_{\text{SO}_4^{2-}} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 96 \text{ g/mol} = 144 \text{ mg}$$

A koncentráció kiszámítása az adatok képletbe való helyettesítésével is történhet:

$$c_{\text{SO}_4^{2-}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{c_{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2} \cdot V_1 \cdot M_{\text{SO}_4^{2-}}}{V_0} \cdot 10^3$$

A vizsgált vízminta szulfátion koncentrációja $144,0 \text{ mg/dm}^3$. Azaz $c_{\text{SO}_4^{2-}} = 144,0 \text{ mg/dm}^3$.

4.1.3.5. Komplexometria

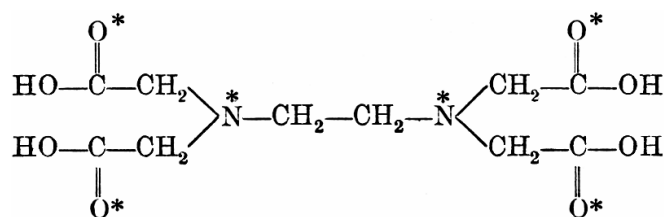
A komplexometriás titrálás alapját a vizsgálandó komponens és a mérőoldat között lejátszódó komplexképződési reakció adja. A titrálásokat többféle módon és többféle indikátorral lehet végezni, azonban mérőoldatként szinte kivétel nélkül az EDTA használatos. Ebből adódóan ezeket a titrálási módszereket más néven kelatometriának is nevezik. Ezzel a módszerrel fém-ionok meghatározását végzik. A következőkben a komplexképződési egyensúlyokon át a titrálási módokról, majd az indikátorokról lesz szó.

4.1.3.5.1. A kelatometria mérőoldata

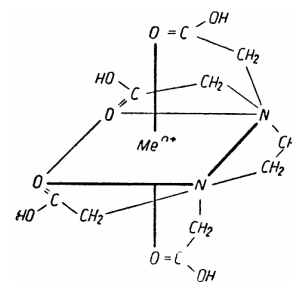
A komplexképződési reakciókon alapuló titrimetria módszerének a pontos mérési eredmények elérése végett olyan mérőoldatot kellett keresnie, amely több alapfeltételnek is megfelel. A komplexometriás titrálás sikerességének minimális követelményei a mérőoldattal szemben a következők:

- a lejátszódó reakció gyors és sztöchiometriailag követhető legyen,
- a keletkező komplexnek nagy legyen a stabilitása,
- a reakció ekvivalenciapontja jól észlelhető legyen, azaz a komplexképződés lehetőleg egy lépésben menjen végbe,
- legyen olyan indikátor, amely e célra megfelel,
- a meghatározás során ne legyenek zavaró mellékreakciók.

Ezeknek a követelményeknek Schwarzenbach és társai kutatásai alapján az EDTA felelt és felel meg ma is. Az EDTA – szisztematikus nevén etilén-diamin-tetraecetsav – egy négyértékű sav. A képletét a gyakorlatban H_4Y -ra rövidítik. Konstitúciós képlete alapján:



A *-gal jelölt helyeken az EDTA donorálható elektrópárral rendelkezik, így egy 6 fogú ligandum. Átmenetifém ionokkal, illetve alkáliföldfém ionokkal stabil kelát-komplex képzésére képes. A komplexek a fémiont – annak vegyértékétől függetlenül – és az EDTA-t 1:1 arányban tartalmazzák (ld. 4.1. ábra). Az EDTA a leadható protonjaiból kettőt könnyen, a másik kettőt nehezebben adja le. A

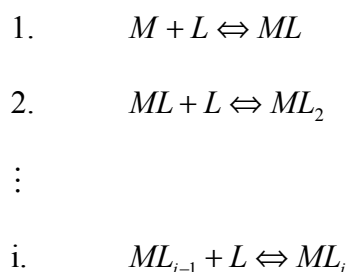


4.1. ábra

titrimetriában az EDTA dinátrium sójának ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) kereskedelmi forgalomban lévő nevén Trilon B, Na-Versenat, Komplexon III – oldatát alkalmazzák mérőoldatként.

4.1.3.5.2. Komplexképződéssel járó kémiai egyensúlyok

A komplexképződési reakciók a Lewis-féle elmélet szerint sav-bázis reakcióknak tekinthetők. Lewis szerint sav ami elektronpár akceptorként – azaz elektronpár felvevőként – viselkedik és bázis az, ami elektronpár donorként – azaz elektronpár leadóként – viselkedik. A kialakuló komplexben a központi atom valamilyen fémion – az elmélet szerint savnak tekinthető –, a hozzá kapcsolódó elektronpár donorok pedig a ligandumok. A központi, más néven centrális atomhoz a koordinációs számától függően koordinációs kötéssel kapcsolódik, vagy kapcsolódnak ligandumok. A ligandumok, a donorálható elektronpár számától függően egy- vagy többfunkciósak más néven egy-, vagy többfogúak lehetnek. Az egyfogú ligandumok – például a OH^- , a CN^- , az NH_3 – több lépésben, egymás után kapcsolódnak a központi atomhoz, a többfogúak – például az EDTA – egy lépésben több helyen kötődnek. A többfunkciós ligandumot tartalmazó komplexeket kelátoknak hívják. Ezek a komplexek sokkal stabilabbak, mint az egyfunkciós ligandumot tartalmazók. A komplexek stabilitása a stabilitási állandóval adható meg, amely a tömeghatás törvénye alapján írható fel. Egyfunkciós ligandum kötődése esetén a több lépésben lejátszódó reakció a következő:



ahol: M: a fémion,
L: az egyfunkciós ligandum,
ML, ML_2 , ML_i : a komplexek.

A reakciók mindegyikére külön-külön felírhatók a tömeghatástörtek, jelen esetben a komplex stabilitási állandók:

$$K_{st_1} = \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad \text{és} \quad K_{st_2} = \frac{[ML_2]}{[ML] \cdot [L]} \quad \text{és} \quad K_{st_i} = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}] \cdot [L]}$$

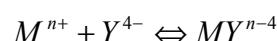
A gyakorlatban az első stabilitási állandó értéke a legnagyobb és az utolsó állandó a legkisebb. A több lépésben lejátszódó reakció során keletkező komplexnek megadható a bruttó stabilitási állandója, amely a fentiek szorzataként adódik:

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

A titrimetriában az egyfunkciós ligandumok oldatai helyett a többfunkciós ligandumok oldatait alkalmazzák inkább mérőoldatként, így a következőkben erről lesz bővebben szó.

A kelatometriás titrálás főreakciója

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 lejátszódó reakció általánosan a következő:



ahol: M^{n+} : a fémion,

Y^{4-} : az etilén-diamin-tetraacetát-ion,

MY^{n-4} : a keletkező kelát.

A reakcióra a tömeghatás törvényének megfelelően felírható a keletkező komplex komplexstabilitási állandója:

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

ahol: $[M^{n+}]$: a szabad fémion molkoncentrációja (c_n ; mol/dm³),

$[Y^{4-}]$: az EDTA teljesen disszociált formájának molkoncentrációja (c_n ; mol/dm³).

A komplexek stabilitási állandói ismeretében eldönthető, hogy lehet-e komplexometriás meghatározást végezni, illetve milyen fémionok határozhatók meg egymás mellett a vizsgálandó oldatban.

4.8. táblázat: Fém-EDTA komplexek stabilitási állandóinak logaritmusa (pK_{st})

Fém-EDTA komplex ion	pK_{st}
(AlY) ⁻	16,1
(BaY) ²⁻	7,8
(CaY) ²⁻	10,6
(CdY) ²⁻	16,5
(Ce(III)Y) ⁻	16,0
(Co(II)Y) ²⁻	16,3
(Cu(II)Y) ²⁻	18,8
(Fe(II)Y) ²⁻	14,3
(Fe(III)Y) ⁻	25,1
(LiY) ³⁻	2,79
(MgY) ²⁻	8,7
(NaY) ³⁻	1,6
(NiY) ²⁻	16,8
(PbY) ²⁻	18,0
(ZnY) ²⁻	16,5

A titrálás folyamán a főreakció mellett gyakran zavaró mellékreakciók is lejátszódnak. A mellékreakciók többnyire a ligandum protonálódásából, a fémion egyéb komplexképzéséből vagy mindkét folyamatból együttesen adódnak. Éppen ezért a komplexképződési egyensúlyi állandó felírásánál helyesebb, a látszólagos stabilitási állandót használni:

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

ahol: $[M^{n+}]'$ * : a látszólagos szabad fémion molkoncentrációja (c_n ; mol/dm³),

$[Y^{4-}]'$ ** : az EDTA látszólagosan disszociált formájának molkoncentrációja (c_n ; mol/dm³).

* A továbbiakban [M]'.

** A továbbiakban [Y]'.

A kelatometriás titrálás mellékreakciói

A mellékreakciókat α faktorokkal jelölik. A következő egyenletek a zavaró mellékfolyamatokat írják le.

Az EDTA protonálódása

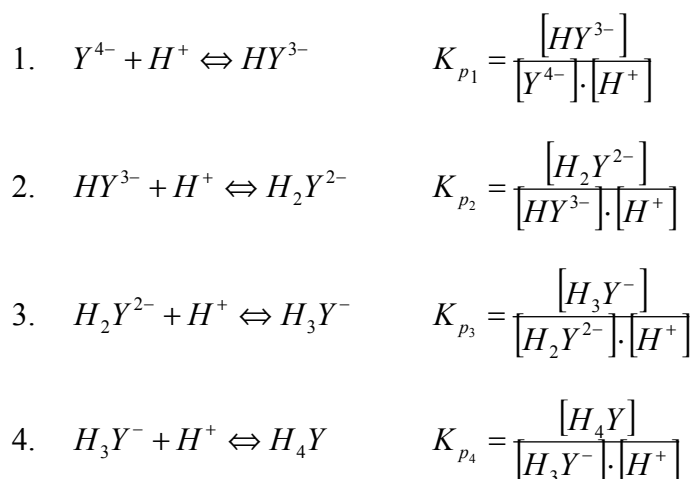
Az EDTA protonálódását a közeg pH-ja befolyásolja. Ha a $\text{pH} \geq 10$, lúgos az oldat kémhatása, akkor az EDTA teljesen disszociált formában van jelen. Ezen érték alatt az Y^{4-} protonálódása következik be és erősen savas oldatban már a H_4Y forma jelenik meg. Következésképpen a látszólagosan szabad EDTA koncentrációja a következő formákból tevődik össze:

$$[\text{Y}] = [\text{Y}^{4-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_4\text{Y}]$$

A mellékreakcióra utaló $\alpha_{\text{Y(H)}}$ faktor a látszólagos és a tényleges disszociált EDTA koncentrációk hányadosával írható le:

$$\alpha_{\text{Y(H)}} = \frac{[\text{Y}]}{[\text{Y}^{4-}]}$$

Az EDTA protonált formáinak kialakulása külön-külön reakcióval leírható és egyensúlyi állandóval jellemezhető. A következőben a folyamatok és az állandók alakulását lehet nyomon követni.



A protonálódási állandókból (K_p) az egyenletek átrendezésével kifejezhetők a reakciók során keletkező termékek. A termékek koncentrációi behelyettesíthetők a mellékfolyamatra utaló faktor képletébe.

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y]}{[Y^{4-}]} =$$

$$= \frac{[Y^{4-}] + [Y^{4-}] \cdot [H^+] \cdot K_{p_1} + [HY^{3-}] \cdot [H^+] \cdot K_{p_2} + [H_2Y^{2-}] \cdot [H^+] \cdot K_{p_3} + [H_3Y^-] \cdot [H^+] \cdot K_{p_4}}{[Y^{4-}]}$$

Az egyenletben egyszerűsíteni lehet az $[Y^{4-}]$ -val, illetve tovább lehet végezni a behelyettesítést a protonált formák helyébe. Így:

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y]}{[Y^{4-}]} =$$

$$= 1 + [H^+] \cdot K_{p_1} + [H^+]^2 \cdot K_{p_1} \cdot K_{p_2} + [H^+]^3 \cdot K_{p_1} \cdot K_{p_2} \cdot K_{p_3} + [H^+]^4 \cdot K_{p_1} \cdot K_{p_2} \cdot K_{p_3} \cdot K_{p_4}$$

A fémion mellékreakciója

Ha a vizsgálandó oldat komplexképzésre hajlamos ligandumokat (L) tartalmaz, akkor előfordul, hogy azok a fémionnal komplexképződési reakcióba lépnek. (Pl. a pH növekedése a hidroxo-komplexek képződését segíti elő.) Így a látszólagos szabad fémion koncentráció a következő lehetőségekből tevődik össze:

$$[M] = [M^{n+}] + [ML] + [ML_2] + \dots + [ML_n]$$

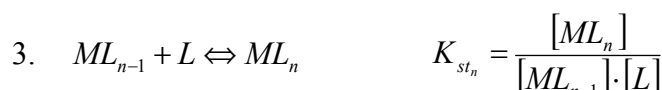
A mellékreakcióra utaló faktor $\alpha_{M(L)}$ a látszólagos és a tényleges szabad fémion koncentrációk hányadosával írható le:

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M]}{[M^{n+}]}$$

A fémion és a ligandum reakciója több lépésben történhet, ezek a folyamatok komplexképződési egyensúlyi reakciók, amelyek a komplexstabilitási állandóval jellemezhetők.



⋮



A komplexstabilitási állandókból (K_{st}) az egyenletek átrendezésével kifejezhetők a reakciók során keletkező termékek. A termékek koncentrációi behelyettesíthetők a mellékfolyamatra utaló faktor képletébe.

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M]}{[M^{n+}]} = \frac{[M^{n+}] + [M^{n+}] \cdot [L] \cdot K_{st_1} + [ML] \cdot [L] \cdot K_{st_2} + \dots + [ML_{n-1}] \cdot [L] \cdot K_{st_n}}{[M^{n+}]}$$

Az egyenletben egyszerűsíteni lehet $[M^{n+}]$ -al, illetve tovább lehet végezni a behelyettesítést a komplex formák helyébe. Így:

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M]}{[M^{n+}]} = 1 + [L] \cdot K_{st_1} + [L]^2 \cdot K_{st_1} \cdot K_{st_2} + [L]^n \cdot K_{st_1} \cdot K_{st_2} \cdot \dots \cdot K_{st_n}$$

A megfelelő képletekből kifejezhetők a látszólagos koncentrációk, azaz:

$$[Y] = \alpha_{Y(H)} \cdot [Y^{4+}] \quad \text{és} \quad [M] = \alpha_{M(L)} \cdot [M^{n+}]$$

A $[Y]$ -t és a $[M]$ -t a látszólagos stabilitási állandó képletébe helyettesítve a következő adódik:

$$K'_{st} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot \alpha_{M(L)} \cdot [Y^{4+}] \cdot \alpha_{Y(H)}} = \frac{[MY^{n-4}]}{[M^{n+}] \cdot [Y^{4-}]} \cdot \frac{1}{\alpha_{M(L)} \cdot \alpha_{Y(H)}}$$

4.1.3.5.3. Kelatometriás titrálási típusok

A kelatometriás titrálásokat többféleképpen lehet csoportosítani. A következőkben a titrálás közvetlen és közvetett módjai szerint tekinthetők át a különböző módszerek.

Közvetlen titrálás

A közvetlen titrálás akkor alkalmazható, ha a vizsgálandó fémion a vizsgálandó oldatban marad, és nem vesz részt mellékreakciókban. Ez akkor történik így, ha a fémion és az EDTA között végbemenő reakció elég gyors és a keletkező komplex nagy stabilitású. Mindezek mellett a reakció ekvivalenciapontja is jól jelezhető, észrevehető. Ha a feltételek teljesülnek, akkor a titrálás módja a szokványos ütemben zajlik. A mellékreakciók elkerülése végett először puffer oldattal be kell állítani a vizsgálandó oldat pH-ját, majd az oldathoz adni a szükséges

indikátort. A vizsgálandó oldat ilyen módon való előkészítése után elvégezhető a titrálás a mérőoldattal, és annak fogyásából kiszámítható a kérdéses komponens koncentrációja. Közvetlen kelatometriás titrálással például kalcium-, magnézium-, vas(III)-, cink-, kadmium-, nikkel-, kobalt-, ólom(II)-, mangán(II)- és higany(II)ionok határozhatók meg.

Közvetett titrálás

Közvetett titrálási módokra akkor kerül sor, ha a vizsgálandó komponens meghatározásánál a közvetlen titrálási feltételek valamelyike nem teljesül. Ezekben az esetekben a visszatitrálást, az indirekt vagy a kiszorításos titrálási módszert kell választani.

Visszatitrálás

A visszatitrálási módszer lényege, hogy az előkészített – pufferrel a pH beállított, az oldathoz indikátort adva az ekvivalenciapont jelzésére alkalmas – vizsgálandó oldathoz feleslegben ismert térfogatú mérőoldatot adnak. Így az oldatban lejátszódik a komplexképződés, majd a mérőoldat feleslegét valamilyen más mérőoldattal visszatitrálják. A visszatitráláshoz természetesen olyan mérőoldatra van szükség, ami az EDTA-val komplexképzésre hajlamos, így általában magnézium, réz(II), cink fém sók oldatát használják erre a célra. A visszatitráláshoz szükséges fém só oldat fogyásból és annak koncentrációjából, illetve a feleslegben adott EDTA mérőoldatból és koncentrációjából számítható ki a vizsgálandó oldatban a kérdéses komponens koncentrációja. Ilyen meghatározási módszert például alumínium-, higany(II)-, mangán-, kobalt- és nikkelionok meghatározására alkalmazzák.

Indirekt titrálás

Az indirekt titrálás lényege, hogy a vizsgálandó komponenst valamilyen, a célra alkalmas reagenssel csapadékba vagy komplexbe kötik. Ezt követően a reagens kationját titrálják vissza EDTA mérőoldattal. Ezt a megoldást akkor alkalmazzák, ha a meghatározandó komponens az EDTA-val nem képez stabil, meghatározásra alkalmas komplexet. Az egyik módszernél, ha a vizsgálandó fémiont ismert koncentrációjú és térfogatú reagenssel – feleslegben – csapadékba viszik, akkor a csapadék leválása után a feleslegben maradó reagens kationja – fémionja – a mennyiségétől függően fogyaszt EDTA mérőoldatot. Így a reakcióegyenleteket és az adatokat felhasználva visszszámolható a meghatározandó fémion koncentrációja. A másik módszer esetében, ha a vizsgálandó fémiont ismert koncentrációjú és térfogatú reagenssel – feleslegben – komplexbe viszik, akkor a komplex képződése után a feleslegben maradó reagens kati-

onjára – fémionjára – a mennyiségétől függően fogy EDTA mérőoldat. A komponens koncentrációja az előző módszerhez hasonlóan könnyen kiszámítható.

Kiszorításos titrálás

A kiszorításos titrálás lényege, hogy a meghatározandó fémion oldatához valamilyen más fémion EDTA-val képzett komplexének oldatát adják. Ezt követően a fémion kiszorítja a más fémiont az EDTA-val képzett komplexéből és így szabaddá válva a megfelelő mérőoldattal titrálható. A gyakorlatban leggyakrabban a magnézium és a cink komplexek használatosak erre a célra. A titrálás sikerességéhez az szükséges, hogy a fémion-EDTA komplexnek nagyobb legyen a stabilitása, mint a más fémion-EDTA komplexnek, egyébként a kiszorítás nem jön létre. A mérés tervezésénél ügyelni kell az indikátor kiválasztására is, annak EDTA-val képzett stabilitási állandóját és az indikátor hatásmechanizmusát figyelembe véve. Ilyen típusú titrálással például higany(II)-, mangán(II)- és, vas(III)ionok határozhatók meg.

4.1.3.5.4. Kelatometriás indikátorok

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.

4.9. táblázat: Komplexometriás indikátorok

Név	Színváltozás		pH	Meghatározható komponensek
	Fém-komplex színe	Szabad indikátor színe		
Alizarin S	vörös	sárga	2	Th
Brómpirogallol-vörös	vörös	narancssárga	2	Bi, Th
Pirogallolszulfon-ftalein	kék kék	vörös vörös	4 – 6 7 – 8	Pb, ritka-földfémek Ni, Co, Cd
Caleon	rózsaszín	kék	10 – 12,5	Zn, Mg, Ca
Eriochrome Blue Black R.	vörös	kék	11,5	Ca, Mg
Eriokrómfekete T	vörös	kék	10	Zn, Cd, Mg
Fluorexon	sárgás-szürke	nem fluoreszkál	12	Ca, Sr, Ba
Glicintimolkék	kék	sárga	5	Cu

Név	Színváltozás		pH	Meghatározható komponensek
	Fém-komplex színe	Szabad indikátor színe		
Calcein	sárgás-zöld	barna	12	Ca
Metiltimolkék	kék	sárga	1 – 2 4 – 5 6	Th, Bi Zn Hg, Pb, Cd
	kék	szürke	11 – 13	Pb, Mg, Ca, Sr
Murexid	vörös	ibolya	12	Ca
Variaminkék	kék	színtelen	2	Fe
Xilenolnarancs	vörös	citromsárga	2 3 – 5	Bi, Th Sc, In, Tl (III), Pb, Zn
	bíbor	sárga	6	Cd, Hg, ritka-földfémek

Fémindikátorok

A kelatometriás titrálásoknál a fémindikátorok alkalmazása a legegyszerűbb és leggyakoribb módszer. Ezek az indikátorok olyan komplexképző vegyületek, amelyek a meghatározandó fémionnal adott színű komplexet képeznek és ez a szín nem egyezik meg a szabad indikátor színével. A titrálás előkészítése során a vizsgálandó komponens oldatához – a pH beállítása után – az indikátor hozzáadása után, a fémion először az indikátorral képez komplexet. Ez a fémion-indikátor komplex $K'_{st.f-ind}$ látszólagos stabilitási állandóval jellemezhető. Ezt követően, a mérőoldat adagolásával az EDTA kiszorítja az indikátort a fémion-indikátor komplexből, és a fémionnal fémion-EDTA komplexet hoz létre. Ez azonban csak akkor mehet végbe, ha a fémion-EDTA komplex látszólagos stabilitása – $K'_{st.f-EDTA}$ – nagyobb, mint a fémion-indikátor komplex stabilitása. A reakció végpontjában a fémion-indikátor komplexből szabad indikátor marad, amelynek színe nem egyezik meg a komplexbe kötött indikátor színével. Összefoglalóan tehát, az ilyen elven működő indikátorok alkalmazásának feltételei:

- a fémion-indikátor komplex stabil legyen, de a $K'_{st.f-ind} \ll K'_{st.f-EDTA}$,
- a fémion-indikátor komplex színe és a szabad indikátor színe egymástól eléggé eltérő legyen,
- a színreakció szelektív és érzékeny legyen,
- az egyenértékponthoz pillanatszerű legyen a színváltás,
- a titráláshoz beállított pH ne befolyásolja az indikátor működését.

A fenti követelményeknek több kétszínű és egyszínű indikátor is megfelel. Kétszínű indikátorok például az Eriokrómfekete T, a Murexid, a Xilenolnarancs, a Calcon, stb. Egyszínű fém-indikátorok, például szulfoszalicilsav esetében a fémion-indikátor komplex színes.

Egyéb indikátorok

Az egyéb indikátorok közé a fluoreszkáló, a kemilumineszcencia fényt kibocsátó és a redox rendszerűek sorolhatók. Fluoreszcenciás indikátorok – például a Kalcein, a Fluorexon – általában szabad fémion jelenlétében fluoreszkálnak. A kemilumineszcenciás indikátorok – például luminol, lucigenin – fénykibocsátását lúgos kémhatású közegben, oxidáló anyagok jelenlétében a nehézfémionok katalizálják. A különböző indikátorok fénykibocsátási hatásmechanizmusa más és más. A redoxi indikátorok esetében a színváltozás a redoxpotenciál ugrásszerű változására vezethető vissza.

4.1.3.6. Komplexometria a környezeti analitikában

A környezeti analitikában a komplexképződési reakción alapuló titrálások a vízminták kalcium- és magnéziumion koncentráció mérésénél, illetve a vízminta összes-, változó- és állandó keménységének meghatározása során kapnak szerepet. Így ezzel kapcsolatos a feladat, azaz „Vízminta összes-, változó- és állandó keménységének meghatározása”.

A víz keménységét a benne oldott kalcium-, és magnézium sók okozzák. A vizek keménységét mg/dm^3 vagy 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 – nk°: 1 nk°, ha $1 \cdot 10 \text{ mg CaO}$ -nak megfelelő oldott kalcium- és magnéziumion van 1000 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^{2+} és Mg^{2+} ionoknak az a mennyisége mg/dm^3 vagy mmol/dm^3 mértékegységben, CaO-ra vonatkoztatva, illetve keménységi fokban kifejezve, amely a hidrogén-karbonát vagy a karbonátionokhoz rendelhető. A víz állandó keménysége a Ca^{2+} és Mg^{2+} ionoknak az a mennyisége mg/dm^3 vagy 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.

4.1.3.6.1. A mérés elve

A vízben lévő kalcium- és magnéziumionok 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.

4.1.3.6.2. A mérés menete

Mérjen ki Erlenmeyer-lombikba 100 cm³ vízmintát, adjon hozzá kb. 0,4 g eriokrómfekete T indikátort és 4 cm³ puffer oldatot – NH₄OH+NH₄Cl. 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/dm³-nél nagyobb, akkor 50 cm³ 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.) 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 karbonátiónt a kalciumionnal képezhet zavaró csapadékot.

4.1.3.6.3. Példa a mérési eredmény kiszámítására

Összes keménység meghatározása

A mérési eredményeket pontosan írja fel. Feltételezzük a következő mérési eredményeket:

- $V_0 = 100 \text{ cm}^3$ (a bemért vízminta térfogata),
- $c_n = 0,02 \text{ M}$ (az EDTA mérőoldat koncentrációja),
- $V_1 = 16,2 \text{ cm}^3$ (az EDTA mérőoldat fogyása),
- $M_{CaO} = 56 \text{ g/mol}$.

Az összes keménység ($c_{\text{ök}}$) többféle módon kiszámítható. Így például az adatoknak a következő képletbe való helyettesítésével:

$$c_{\text{ök}} \left(\frac{\text{mgCaO}}{\text{dm}^3} \right) = V_1 \cdot \text{titer} \cdot \frac{1000}{V_0}$$

ahol: a titer a következőképpen adható meg:

$$\begin{array}{llll} \text{ha:} & 1 \text{ dm}^3 & 1 \text{ M-os EDTA} & 1 \text{ mol, azaz } 56 \text{ g CaO-t mér} & \Rightarrow \\ & 1 \text{ dm}^3 & 0,02 \text{ M-os EDTA} & 0,02 \text{ mol, azaz } 0,02 \cdot 56 = 1,12 \text{ g CaO-t mér} & \Rightarrow \\ & 1 \text{ cm}^3 & 0,02 \text{ M-os EDTA} & 1,12 \text{ mg CaO-t mér (illetve azzal egyenértékű)} & \end{array}$$

Így a $c_{\text{ök}} = 181,44 \text{ mg CaO/dm}^3$.

Az eredmény más módon is kiszámítható, ha már ismert az EDTA titere. Például:

$$\begin{array}{llll} \text{ha:} & 1 \text{ cm}^3 & 0,02 \text{ M-os EDTA} & 1,12 \text{ mg CaO-t mér} \\ & 16,2 \text{ cm}^3 & 0,02 \text{ M-os EDTA} & 18,144 \text{ mg CaO-t mér} \\ \text{a:} & 18,144 \text{ mg CaO} & 100 \text{ cm}^3 \text{ vízmintára adódott} & \\ & x \text{ mg CaO} & \leftarrow & 1000 \text{ cm}^3 \text{ vízmintára} \end{array}$$

Így az $x = 181,44 \text{ mg}$, azaz a $c_{\text{ök}} = 181,44 \text{ mg CaO/dm}^3$.

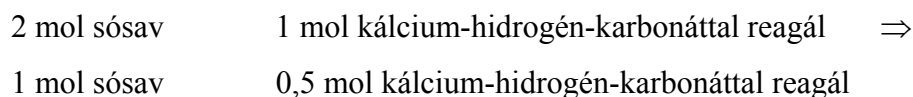
Változó keménység meghatározása

A változó keménységet (c_{vk}) külön nem kell megmérni, hiszen értéke a fogalmából eredően közvetlenül számítható a lúgosságból.

$$c_{\text{vk}} \left(\frac{\text{mgCaO}}{\text{dm}^3} \right) = \text{lúgosság} \cdot 28 \quad \text{illetve} \quad c_{\text{vk}} (\text{nk}^0) = \text{lúgosság} \cdot 2,8$$

ahol a 2,8 érték a következőkből ered:

a kémiai egyenlet szerint:



a méréshez azonban 0,1 M-os sósav oldatot használunk és a változó keménységet CaO-ra vonatkoztatva kell megadni ($M_{\text{CaO}} = 56 \text{ g/mol}$), így:

$$0,1 \text{ M-os HCl} \quad 0,05 \text{ mol CaO-dal egyenértékű, azaz } 0,05 \cdot 56 = 2,8 \text{ g CaO}$$

Következésképpen: $1 \text{ cm}^3 \text{ HCl} \quad 2,8 \text{ mg CaO-t mér.}$

Állandó keménység meghatározása

Az állandó keménység, az összes keménység értékéből a karbonát keménység értékét kivonva kapható meg:

$$c_{\text{ák}} \left(\frac{\text{mgCaO}}{\text{dm}^3} \right) = c_{\text{ök}} \left(\frac{\text{mgCaO}}{\text{dm}^3} \right) - c_{\text{vk}} \left(\frac{\text{mgCaO}}{\text{dm}^3} \right)$$

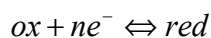
4.1.3.7. Redox kémiai egyensúlyon alapuló titrimetria

A redox reakción alapuló titrálásoknak az az elve, hogy a meghatározandó komponenshez olyan ismert koncentrációjú oxidáló vagy redukáló hatású mérőoldatot adnak, amely a komponens oxidálni vagy redukálni képes. A reakció végpontjának eléréséhez szükséges mérőoldat fogyásából kiszámítható a vizsgálandó komponens mennyisége. A titrálás elvivalenciapontjának meghatározása indikátorral vagy anélkül is történhet.

4.1.3.7.1. Redox kémiai egyensúlyok

A redoxi titrálások alapját a redox reakciók képezik. A redoxi folyamat két reakcióra, az oxidációra és a redukcióra bontható. Az oxidáció elektron leadást jelent, azaz oxidációs szám növekedéssel jár, a redukció elektron felvételt jelent, azaz oxidációs szám csökkenéssel jár. A folyamatban azt az anyagot, amelyik oxidál – azaz a partnerét elektronleadásra készíti – oxidálószernek nevezik, a reakcióban ő maga redukálódik. A folyamatban azt az anyagot, amelyik redukál – azaz a partnerét elektronfelvételre készíti –, redukálószernek nevezik, a reakcióban ő maga oxidálódik. Egy atom vagy ion oxidálhatóságának, illetve redukálhatóságának a mértéke az elektronaffinitás. Minél nagyobb a komponens elektronaffinitása, annál könnyebben redukálható, és minél kisebb az elektronaffinitása, annál könnyebben oxidálható. A kémiai redox reakció az oxidálószer és a redukálószer elegyítése révén jöhet létre. A reakcióban az oxidálószerek és a redukálószerek oxidáló, illetve redukáló ereje, elektronaffinitása számszerűen az ún. redoxpotenciállal fejezhető ki. Ez az az elektromos potenciál, amit a vizsgálandó oldatba merített platina lemez jelez az oldattal szemben. Értelemszerűen, minél negatívabb ez az érték, az oldat annál inkább redukáló hatású és minél pozitívabb, annál inkább oxidáló hatású. Az elektrokémiai reakciót tekintve a fémek és fémionok elektronaffinitása, azaz az oxidációs és a redukációs erejének mértéke az ún. elektródpotenciál értékükkel adható meg.

A redoxi egyensúlyok leírásának, számításának, a kísérletek és a titrálások tervezésének az alapját a Nernst egyenlet képezi. Az egyenlet az általános redox egyensúly alapján könnyen levezethető. A redoxi reakció legáltalánosabban a következőképpen írható le:



ahol: ox: az oxidált forma,

red: a redukált forma,

n: az elektronszám változás.

A reakcióra felírható a redox egyensúlyi állandó:

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

ahol: $[e^-]$: az elektronaktivitás,

$[red]$: a redukált forma aktivitása,

$[ox]$: az oxidált forma aktivitása.

A tömeghatástörtekből az $[e^-]^n$ -t kifejezve a következő képlet adódik:

$$[e^-]^n = \frac{[red]}{[ox]} \cdot \frac{1}{K_{redox}}$$

A pH mintájára felírható a pe, amely az oldat oxidáló erejének kifejezésére szolgál:

$$pe = -\lg[e^-]$$

Így az egyenletet úgy célszerű átalakítani, hogy a bal oldalára kerüljön a $-\lg[e^-]$:

$$[e^-]^n = \sqrt[n]{\frac{[red]}{[ox]} \cdot \frac{1}{K_{redox}}}$$

$$-\lg[e^-] = \frac{1}{n} \cdot \lg K_{redox} + \frac{1}{n} \cdot \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

Az egyenletben az $\frac{1}{n} \cdot \lg K_{redox} = pe^0$ -al azaz a normál pe-vel, így:

$$pe = pe^0 + \frac{1}{n} \cdot \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

Az egyenlet mindkét oldalát $\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F}$ tényezővel beszorozva felírható:

$$pe \cdot \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F} = \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg K_{redox} + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

Az egyenletben a $pe \cdot \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{F}$ helyére E , a $\frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F}$ helyére E^0 írható:

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg \frac{[ox]}{[red]}$$

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

A fenti egyenlet a Nernst féle egyenlet,

ahol: E : a redoxpotenciál (V), elektródpotenciál (V),

E^0 : a redoxi normálpotenciál (V),

R : az egyetemes gázállandó (8,314 J/mol·K),

T : a hőmérséklet (K),

n : az elektronszám változás,

F : a Faraday állandó (96485 C/mol).

A redoxi normálpotenciál a normál hidrogénelektrod potenciáljára ($E_{H_2/2H^+}^0 = 0,00V$) vonat-

koztatott relatív érték, ha az oldatban $\frac{[ox]}{[red]} = 1$. Illetve az elektród redox normálpotenciálja az

az elektromotoros erő (E_{ME}), amely a normál hidrogénelektrod és a vizsgálandó elektród között mérhető, ha az elektród $c_n = 1 \text{ mol/dm}^3$ saját ionjait tartalmazó oldatba merül. A redoxi normálpotenciál 25°C-ra vonatkoztatott értéke a standardpotenciál.

4.10. táblázat: Az elemek standardpotenciája (E^0)

Elektródfolyamat	E^0 (V)
$K^+ + e^- = K$	-2,93
$Ba^{2+} + 2e^- = Ba$	-2,90
$Sr^{2+} + 2e^- = Sr$	-2,89
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,76
$Na^+ + e^- = Na$	-2,71
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,38

Elektródfolyamat	E^0 (V)
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Be}$	-1,85
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,66
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,03
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,76
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,74
$\text{S}_{(\text{sz})} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$	-0,48
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,40
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,23
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,13
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,036
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0,00
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$	0,20
$\text{As}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{As}$	0,30
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	0,34
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	0,52
$\text{I}_{2(\text{sz})} + 2\text{e}^- = 2\text{I}^-$	0,54
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	0,79
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	0,80
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	0,85
$\text{Br}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- = 2\text{Br}^-$	1,07
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	1,20
$\text{Cl}_{2(\text{g})} + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	1,42
$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	1,68
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	2,87

A titrálás során tulajdonképpen két redoxi rendszer elegyítése történik. A reakció során a pozitívabb potenciálú partner oxidálni – azaz maga redukálódni –, a negatívabb potenciálú partner redukálni – azaz ő maga oxidálódni fog. A titrálás során az ekvivalenciapontot a redoxpotenciál ugrásszerű változása jelzi. A potenciálugrás annál nagyobb, minél nagyobb a vizsgálandó oldat és a mérőoldat potenciálkülönbsége. Az egyenértékponthoz a redoxpotenciál a következő egyenlet alapján adható meg:

$$E_{\text{éép}} = \frac{n_1 \cdot E_1^0 + n_2 \cdot E_2^0}{n_1 + n_2}$$

A titrálás során bizonyos esetekben szükség van a redoxpotenciálok változtatására. Ez a pH változtatásával, illetve az oxidált vagy redukált állapotú partner mellékreakcióba vitelével tehető meg. A vizsgálandó oldatban ilyen módon tulajdonképpen a szükséges irányba változtathatók a redoxi viszonyok.

4.1.3.7.2. Redox titrálások végpontjelzése

A redoxi titrálások egyenértékpontjának vizuális meghatározása indikátor nélkül vagy redoxi indikátorral történhet. A redoxi indikátorokat többféle módon lehet csoportosítani. Így például a reverzibilitás, az egy- vagy kétszínűség, vagy akár a világítás mechanizmusa szerint. A következőkben a leggyakrabban használatos indikátorcsoportokról lehet tájékozódni.

Titrálás indikátor nélkül

Ha a titrálás során az alkalmazott mérőoldat például kálium-permanganát, akkor nem szükséges külön indikátort használni. A kálium-permanganát oldat erőteljes lila színű, szintelen oldatot titrálva a halvány rózsaszín megjelenése jelenti a reakció végpontját.

Színváltó redoxi indikátorok

A színváltó redoxi indikátorok – a nevükből is következik – redox rendszerek. Az indikátor redukált és oxidált formája közti átalakulás redox egyensúlyi folyamattal, illetve állandóval jellemezhető – a reverzibilisek esetén. A kémiai egyensúlyi helyzetben az indikátor redoxrendszer redoxi potenciálja – az egyéb redox egyensúlyok mintájára – a Nernst egyenlettel adható meg. Ebben az esetben az egyenletben az E^0 -t formálpotenciálnak hívják. A színváltozás adott redoxpotenciál értéknél következik be, ezért viszonylag szűk potenciáltartományon belül használhatók. Az adott titrálási főreakcióra az adott feltételeknek megfelelő indikátort kell kiválasztani. Általánosságban egy redox indikátornak a következő feltételeknek kell megfelelnie:

- a formálpotenciál minél közelebb legyen a várható ekvivalenciaponthoz,
- az indikátorreakció gyors, egyértelmű és reverzibilis legyen,
- az indikátor színváltozása pillanatszerű, és jól észlelhető legyen,
- az indikátor ne vegyen részt mellékreakciókban,
- az indikátor ne legyen hőmérséklet-, fényérzékeny és a levegő oxidáló hatására „ne válaszoljon”.

A színváltó indikátorok szerves vagy szervetlen anyagok is lehetnek. A szervetlenek közül fontos megemlíteni a jód-jodid-jodát indikátor rendszert. Oxidáló közegben a jód sárga színnel jelezi a változást, redukáló közegben a rendszer színtelen. Emellett középiskolai tanulmányaiból mindenki ismeri azt a tényt is, hogy a jód oxidáló közegben, keményítő jelenlétében kék színű jód-keményítő komplexet képez. A jód sokszínűségét mutatja az is, hogy szén-tetra-kloriddal elegyítve rózsaszínűen jelenik meg (ld.: ált. kém. extrakció kísérleti bem.).

A szerves redoxi indikátorok működésük alapján két csoportba sorolhatók. Az egyik csoportba az egy- vagy kétszínű reverzibilis jelzőanyagok, a másikba az irreverzibilis azo-indikátorok sorolhatók. Az utóbbiak – például metilnarancs, metilvörös – a titrálási folyamat során a végpontban oxidálószer hatására elroncsolódnak. A roncsolás után a színük redukálószerrel nem hívható vissza. Az előbbi csoportba szerves festékek tartoznak, amelyek színüket reverzibilisen változtatják, a közeg redoxi viszonyainak megfelelően. Ilyen jelzőanyagok például a kétszínű ferroin, a nitroferroin, az egyszínű difenil-amin és a variaminkék.

4.11. táblázat: Redox indikátorok

Indikátor neve	E_H (V)	Indikátor színe	
		Oxidált forma	Redukált forma
Nitro-o-fenoftalein+FeSO ₄	+1,25	halvány-zöldeskék	ibolyás vörös
Fenantrolin+FeSO ₄ (Ferroin)	+1,14	halványkék	vörös
Difenilamin-dikarbonsav	+1,12	halványibolya	színtelen
p-Amino-difenilamin	+1,1	vörösesibolya	színtelen
o-Difenilamin-karbonsav	+1,08	vörösesibolya	színtelen
2,4-Diamino-difenilamin	+1,08	vörös	színtelen
p-Nitro-difenilamin	+1,06	ibolya	színtelen
Cianin B	+1,01	narancsvörös	sárgászöld
Patentkék A	+0,99	narancs	sárgászöld
Benzidin	+0,92	sárga	színtelen
Tolidin	+0,87	sárga	színtelen
Difenilaminszulfonsavas nátrium	+0,8	ibolya	színtelen
Metilvörös	+0,8	színtelen	vörös
Difenilaminszulfonsav	+0,76	ibolya	színtelen
2,6-diklórfenol-indofenol	+0,22	kék	színtelen
m-Krezol-indofenol	+0,21	vöröskék	színtelen
Timol-indofenol	+0,17	vöröskék	színtelen
Toluilénkék	+0,11	kékesibolya	színtelen
Tionin	+0,06	ibolya	színtelen

Indikátor neve	E _H (V)	Indikátor színe	
		Oxidált forma	Redukált forma
Metilénkék	+0,01	kék	színtelen
Indigó-tetraszulfonsav	-0,03	kék	sárgás
Indigó-triszulfonsav	-0,07	kék	sárgás
Indigó-diszulfonsav	-0,11	kék	sárgás
Fukszin	-0,26	ibolya	színtelen
Szafranin T	-0,29	vörös	színtelen
Neutrálvörös	-0,32	vörös	színtelen

Világító indikátorok

Ebbe a csoportba a fluoreszcenciás és a kemilumineszcenciás indikátorok sorolhatók. A redoxi titrálásoknál nem túl gyakran használják őket. Közülük említésre méltó a luminol, a lucigenin és a sziloxén.

4.1.3.7.3. Redoxi titrálási típusok

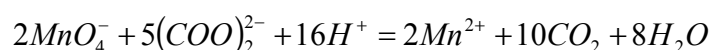
A redoxi titrálásokat – mint minden mást – többféleképpen lehet csoportosítani. Ebben az esetben a legcélszerűbb ezt, a titrálás során alkalmazandó mérőoldat redoxi sajátossága szerint megtenni. E szerint az oxidimetria témaköre az, amelyben a mérőoldat az oxidálószer, a reduktometria csoportjába pedig a redukáló jellegű mérőoldattal titráló módszerek tartoznak.

Oxidimetria

A redoxi jellegű titrálások közül az oxidimetria a reduktometriánál sokkal szélesebb körben alkalmazható módszereket gyűjti csoportba. A következőkben a leggyakrabban használt oxidimetriai módszerek elvét, a mérőoldatát, az alapreakcióit és a főbb meghatározható komponenseket lehet röviden nyomon követni.

Permanganometria

A permanganometria mérőoldata a lila színű kálium-permanganát oldat, amely erélyes oxidálószer. A KMnO₄-ből nem lehet pontos koncentrációjú oldatot készíteni, beállítására oxálsav ((COOH)₂), nátrium-oxalát (Na₂C₂O₄), kálium-jodid (KI), stb. használatos. Az oxálsavval való koncentráció beállítás alapegyenlete:



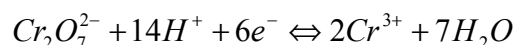
A permanganometriás titrálás egyenértékpontjának megállapításához – amint az az előző fejezetekben is olvasható volt – nem kell külön indikátor. A MnO_4^- rózsaszín, majd lila – túltitrálás esetén – színe jelzi a végpontot. A $KMnO_4$ az oldat pH-jától függően különbözőképpen viselkedik.



A permanganometriát a környezeti analitikában elsősorban vas(II)ion, KOI_{ps} meghatározására alkalmazzák. Ezek mellett arzén(III)-, antimon(III)-, Mn(II)-, nitritionok, stb. határozhatók meg ezzel a módszerrel.

Kromatometria

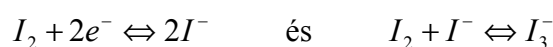
A kromatometria mérőoldata a kálium-bikromát ($K_2Cr_2O_7$) oldat, amely erélyes oxidálószer. A kálium-bikromátból pontos koncentrációjú oldat készíthető, így nincs szükség beállító anyagra. A végpontjelzéshez szükséges indikátorként gyakran használják a difenil-amint, a ferroint. A difenil-amin redukáló közegben színtelen, oxidáló közegben kék. A ferroin redukáló közegben vörös, oxidáló hatásra megkékül. A titrálás előkészítéseképpen be kell állítani a hőmérsékletet és a pH-t. A mérőoldat redox rendszere:



A környezeti analitika kromatometriás módszerrel vas(II)ion, illetve KOI_k meghatározását végzi.

Jodometria

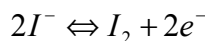
A jodometria közvetlen és a közvetett módszereket foglal magába. A közvetlen jodometria mérőoldata a kálium-jodidos jód oldat (KI-os I_2 oldat). Pontos koncentrációjú mérőoldat nem készíthető belőle, a hatóértékét arzénessavra (H_3AsO_3) állítják be. A jód-jodid rendszer alap-egyenletei:



Ugyanis a jód, apoláros molekula lévén vízben nagyon rosszul oldódik, azonban jodidion jelenlétében jól oldódó I_3^- ion jön létre. A közvetlen meghatározás akkor alkalmazható, ha a

vizsgálható rendszer redoxpotenciálja kisebb a jód-jodid rendszernél. Hiszen két redox rendszer reagáltatásakor a negatívabb fog oxidálódni, tehát a jód oldat betöltheti az oxidálószer szerepét.

Indirekt jodometria abban az esetben alkalmazható, ha a vizsgálható rendszer redoxpotenciálja a jód-jodid rendszernél pozitívabb.



Ebben az esetben jód szabadul fel, amely redukálószerrel megtitrálható. Redukálószerként nátrium-tioszulfát ($Na_2S_2O_3$) oldat, arzénessav (H_3AsO_3) vagy aszkorbinsav ($C_6H_8O_6$) is használható.



Pontos koncentrációjú oldat készíthető a kálium-jodátból (KIO_3) és a kálium-bijodátból ($KH(IO_3)_2$), amelyek a jodidokat jóddá redukálják.



A jodometriás titrálások végpontjelzésére több indikátor is alkalmas. Így például a keményítő oldat, a variaminkék indikátor, stb. (ld. redoxi indikátoroknál már bővebben esett erről szó)

A jodometria a környezeti analitikai méréseknél az oldott oxigén, szulfid, réz(II), nitrition, szabad klór meghatározásánál játszik szerepet. Ezek mellett a paletta széleskörű, szulfidok, szulfitok, cianidok, tiocianátok, vas(III), higany(I), ón(II)ionok, hidrogén-peroxid, stb. mérésre alkalmasak a közvetett vagy közvetlen módszerek.

Bromatometria

A bromatometria mérőoldata a kálium-bromát ($KBrO_3$), amely az erélyes oxidálószer közé tartozik. Kálium-bromátból pontos koncentrációjú oldat készíthető, így a beállítását nem kell külön elvégezni. Ezzel a mérőoldattal közvetlen, illetve közvetett titrálás is végezhető. Közvetlen titrálás során, savas közegben a rendszerre a következő redox egyensúly írható fel:



A titrálás folyamán a végpont az elemi bróm sárgás-barnás színének megjelenéséből észlelhető, amely a második egyenletnek megfelelően a mérőoldat feleslege hatására keletkezik. Híg oldatoknál ezért célszerű indikátort használni, például metilnarancsot, kinolinsárgát. Közvetett titrálás során a mérőoldatot feleslegben adva a vizsgálandó mintához, a bromát-bromid rendszer feleslege például jodometriásan visszatitrálható. A bromatometriát többek között szerves készítmények arzén-, antimon tartalmának meghatározására használják.

Reduktometria

A következőkben a leggyakrabban használt reduktometriai módszerek elvét, a mérőoldatát, az alapreakcióit és a főbb meghatározható komponenseket lehet röviden nyomon követni.

Sztannometria

A sztannometria mérőoldata az ón(II)-klorid (SnCl_2) oldat. Ón(II)-kloridból nem készíthető pontos koncentrációjú oldat, így titerének megállapítását jodometriásan végzik. A mérőoldat redox rendszer egyenlete:



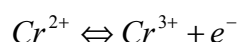
A sztannometrikus méréseket elsősorban vas(III)-, bromát-, bikromátionok, stb. meghatározására alkalmazzák.

Merkurometria

A merkurometria mérőoldata higany(I) oldat, amely a levegőoxidációra nem érzékeny, így közönséges körülmények között tárolható. Vas(III)ionok meghatározására fejlesztették ki ezt a módszert.

Kromometria

A kromometria mérőoldata króm(II) só oldat, amely erélyes redukálószer. A mérőoldat előállítás és tárolása egy kissé bonyolult, ugyanis az oxidációra nagyon érzékeny és a titrálásokat meleg oldatban kell végezni. A mérőoldat redox rendszer egyenlete:



Ez a típusú titrálás vas(III)-, réz(II)-, higany(II)ion, nitrozovegyületek, stb. kvantitatív analízisére szolgál.

4.1.3.8. Redoxi reakción alapuló titrálások a környezeti analitikában

A környezeti analitikában a redox titrálások közül leggyakrabban az oxidimetriás módszereket használják. Az oxidimetria témakörén belül a permanganometria, a kromatometria, a jodometria és a cerimetria nyer teret a komponensek meghatározásánál. A következőkben a KOI_{ps} és a vizek oldott oxigéntartalmának redox titrálással való meghatározása követhető nyomon.

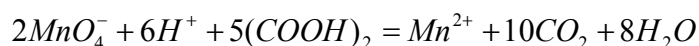
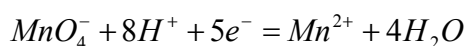
4.1.3.8.1. Víz minta kémiai oxigénigényének meghatározása permanganometriás módszerrel

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 szerves anyagok képezik, azonban mellettük például a nitrit-, a szulfit- és a vas(II) szervesetlen ionok is „fogyasztanak” oxidálószer. A KOI-t mg/dm^3 vagy $mmol/dm^3$ koncentrációban adják meg. A KOI meghatározási módja a minta várható szerves anyag tartalmától függ, így az ivóvizek KOI meghatározása savas közegben permanganometriás módszerrel (KOI_{ps}), a felszíni vizeké és a szennyvizeké szintén savas közegben, de kromátos módszerrel (KOI_k) történik.

A meghatározás elve

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 segéd mérőoldat oxálsav vagy nátrium-oxalát oldat.

A titrálás során végbemenő reakciók



A meghatározás menete

Ennél a módszernél még a mérés előtt el kell végezni néhány feladatot. Így például a használandó lombikokat kénsavas kálium-permanganát oldattal ki kell forralni, ugyanis a permanganát önbomlását az edény felületének állapota befolyásolja. A mérést a $300 mg/dm^3$

feletti kloridion koncentráció is zavarja, így ekkor a savas közeg helyett a lúgos közeg biztosítását kell választani. Abban az esetben, ha a minta oxidálható szerves anyag tartalma nagy, akkor az eredmény megadásánál ezt figyelembe kell venni – hiszen a KOI meghatározással a víz oxidálható szerves anyag tartalmának megállapítása a fő cél.

A meghatározás első lépése a minta homogenizálása – ha a minta inhomogén. Ezt követően Erlenmeyer lombikba mérjen ki 100 cm^3 -t a vízmintából ($V_0 \text{ (cm}^3\text{)}$), majd adjon hozzá $5,0 \text{ cm}^3$ 1:4 hígítású kénsav oldatot. A kimért vízmintába tegyen 3 – 4 szem forrkövet, majd forralja fel. Amikor a forrás megindul, adjon hozzá $8,00 \text{ cm}^3$ kálium-permanganát oldatot ($c_{n_{KMnO_4}} = 0,0025 \text{ mol/dm}^3$), majd enyhén forralja 10 percig ($\pm 15 \text{ s}$). Ezt követően adjon hozzá $10,00 \text{ cm}^3$ nátrium-oxalát mérőoldatot ($c_{n_{(COONa)_2}} = 0,005 \text{ mol/dm}^3$), majd az elszíntelenedett oldatot titrálja meg a kálium-permanganát oldattal. Az egyenértékpontot a feleslegbe kerülő kálium-permanganát rózsaszín színnel jelzi. (Legalább fél percig maradjon meg a színe.) Következésképpen a titráláshoz nem szükséges indikátor. Jegyezze fel a mérőoldat fogyását ($V_1 \text{ (cm}^3\text{)}$). Abban az esetben, ha az oldat forralás közben megbarnul, vagy a szín elhalványodik, akkor a mérést hígított mintából újra el kell végezni. Szintén ismételendő a mérés, ha a mérőoldat fogyása meghaladja a $4,0 \text{ cm}^3$ -t, illetve a hígított minta esetén nem éri el a $2,0 \text{ cm}^3$ -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 ($V_2 \text{ (cm}^3\text{)}$), majd az előzőekben megtitrált, még meleg oldathoz adjon $10,00 \text{ cm}^3$ 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 ($V_3 \text{ (cm}^3\text{)}$).

Az eredmény kiszámítása

$$KOI_{ps} \left(\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{8}{V_3} \cdot (V_1 - V_2) \cdot h$$

ahol: h : hígítás esetén a hígítási arány,

$8/V_3$: a mérőoldat faktora,

8 : az oxigén egyenérték tömegéből és a cm^3 -ről dm^3 -re való átszámításból adódó tényező (mg/dm^3).

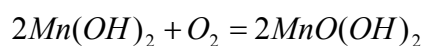
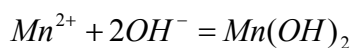
Az eredményt 2 mg/dm^3 -ig két tizedesig kell megadni, e fölött egy tizedesjegyre kerekítve adható meg.

4.1.3.8.2. Vízminta oldott oxigén tartalmának meghatározása jodometriás módszerrel

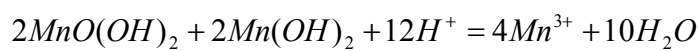
A víz oxigén háztartása szempontjából lényeges az oldott oxigén tartalma. A tiszta felszíni vizek oldott oxigénnel telítettek, a talajvizek már kevesebbet, a védett rétegvizek pedig már nem tartalmaznak oldott oxigént. A vizek oldott oxigén tartalmának jodometriás meghatározási módszerét Winkler Lajos dolgozta ki.

A meghatározás elve a kémiai reakciók bemutatásán keresztül

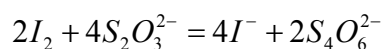
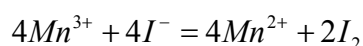
A vizsgálandó vízmintában erősen lúgos közegben mangán(II)-hidroxid csapadékot állítanak elő. A keletkező csapadék reagál az oldott oxigénnel és a két vegyértékű mangán négy értékűvé oxidálódik:



A keletkező csapadék lúgos közegben oldhatatlan, erős savban viszont oldódik, így a maradék és a keletkezett csapadékokat kénsavban feloldják. 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:



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, egy 100 – 150 cm³ térfogatú mintavevő palackot töltsé túlfolyásig, majd zárja le. A vizsgálandó minta a palack teljes tartalma (V₀ (cm³)).

Közvetlenül a mintavétel után pipettázzon a minta felszíne alá 1 cm^3 mangán(II)-szulfát oldatot ($V_1 \text{ (cm}^3\text{)}$) és 2 cm^3 nátrium-hidroxidos kálium-jodid oldatot ($V_2 \text{ (cm}^3\text{)}$). Ügyelve arra, hogy légbuborékok ne kerüljenek a mintába zárja le a palackot, majd elegyítse az edény tartalmát – a palack többszöri felfordításával. 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 $1,5 \text{ cm}^3$ kénsav oldatot és addig rázogassa az edény tartalmát, amíg az összes csapadék feloldódik. Ezt követően a mintavételi palack teljes tartalmát töltse át egy Erlenmeyer lombikba, vagy a palackból pipettával mérjen ki adott térfogatú mintát ($V_3 \text{ (cm}^3\text{)}$) Erlenmeyer lombikba. A mérés utolsó szakasza a titrálás. Titrálja a mintát nátrium-tioszulfát mérőoldattal ($c_{n_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}} = 0,01 \text{ mol/dm}^3$) és a halványsárga színt elérésekor adjon a mintához 2 cm^3 keményítő oldatot. Titrálja tovább a mintát, az egyenértékpontot a kék szín eltűnése jelzi. Jegyezze fel a mérőoldat fogyását ($V_4 \text{ (cm}^3\text{)}$). Legalább három párhuzamos eredmény átlagából számoljon majd ($V_{4 \text{ átlag}} \text{ (cm}^3\text{)}$).

Az eredmény kiszámítása

$$c_{n_{\text{O}_2}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{V_{4 \text{ átlag}} \cdot c_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V_3 \cdot 4} \cdot f$$

$$c_{\text{O}_2} \left(\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right) = \frac{V_{4 \text{ átlag}} \cdot c_n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot M(\text{O}_2) \cdot 1000}{V_3 \cdot 4} \cdot f$$

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

M_{O_2} : az oxigén moláris tömege, 32 g/mol.

4.2. 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 visszszámolható a kérdéses komponens mennyisége. Elsősorban szerves ionok mennyiségi meghatározására alkalmas.

A gravimetria alapja a csapadékképződési reakció. Ez a csapadékos kémiai egyensúlyok című részben már bővebb tárgyalásra került. Az elemzés során leválasztandó csapadékkal szemben több feltétel is adódik, amelyeknek a mennyiségi elemzés elvégzéséhez meg kell felelni. Így például a csapadék:

- oldhatósága elhanyagolhatóan kicsi legyen,
- jól szűrhető és mosható legyen,
- a hőkezelés után adott hőmérséklettartományban állandó tömegű legyen,
- idegen anyagtól mentes legyen,
- összetétele megfeleljen a sztöchiometriai összetételnek.

4.2.1. A gravimetriás elemzés lépései

A gravimetriás elemzés lépései a lecsapás, a csapadék oldattól való elválasztása, a csapadék mosása, a csapadék hőkezelése, a csapadék tömegének mérése és az eredmény kiszámítása. A következőkben a módszert a lépések sorrendjében lehet nyomon követni.

4.2.1.1. Lecsapás

A laboratóriumi munkák során – kiemelten a kvalitatív, azaz minőségi analitikát – gyakran szükséges az oldott anyagot az oldatból kinyerni, eltávolítani. A vizsgált komponens oldatokból való leválasztásának egyik módja az ún. lecsapás. A lecsapási művelet során az oldatból a vizsgált alkotórész valamilyen másik oldat segítségével, annak adott komponensével való reakciója során szilárd anyag formájában leválik. A módszerben a másik oldatot lecsapószernek vagy más néven reagensnek nevezik. A lejátszódó reakció eredményeképpen leváló, oldhatatlan szilárd anyag az ún. csapadék. A folyamat eredményeképpen tehát a vizsgálandó komponens valamilyen oldhatatlan vegyület formájában kiválik, elkülönül az oldat többi részétől, azaz az ún. anyalúgtól, amelyet a szűrési folyamat végén már szűrletnek lehet nevezni. A csapadékképződés során olyan vegyület keletkezik, amelyikre nézve az oldat túltelítetté válik. A kiválás az ún. gócképződéssel indul, majd ezek kristályokká nőnek. Előfordulhat az is, hogy nem kristályos, hanem gélszerű csapadék keletkezik – például alumínium(III)-hidroxid –, ezek a leválás után kolloid oldatként jelennek meg. A lecsapási folyamatot a lecsapandó csapadék minőségétől, viselkedésétől függően kell végezni. Azonban a lecsapást az esetek többségében forrón, és a reagenst kezdetben nagyobb mennyiségben, aztán cseppenként adagolva kell végezni. A forró oldat azért szükséges, mert így inkább durvább szemcseméretű csapadék keletkezik, így annak az anyalúgtól való elválasztása hatékonyabb. Az, hogy

biztosan levált-e a vizsgált komponens teljes mennyisége, úgy állapítható meg, hogy első lépésként meg kell várni, amíg a már kivált csapadék a kémcső vagy főzőpohár aljára leülepszik. A csapadék leülepedése után az tapasztalható, hogy a felette lévő anyaoadat kitisztul. Ekkor az edényt óvatosan szemmagasságba kell helyezni, a reagensből pedig egy-két cseppet az oldathoz adni. Ekkor, ha az anyalúgban zavarosodás figyelhető meg, akkor az újabb csapadékképződésre utal, tehát a lecsapást tovább kell folytatni. Ha az anyalúgban semmiféle változás nem tapasztalható, akkor a vizsgált komponens már teljes egészében csapadék formájában van jelen. A reagens adagolását tekintve fontos megjegyezni, hogy a reagenst kis feleslegben kell a mintához adagolni, mert egyes csapadékok a reagens feleslegében fel is oldódhatnak.

A gravimetriai célra használható csapadékok a hidroxidok, a szulfidok, a szulfátok, a foszfátok, a halogenidok, az oxalátok, stb., éppen ezért lényeges az alkalmazott reagens minősége. A reagensok vagy más néven lecsapószerke (gravimetriában) a szervetlen és a szerves lecsapószerke közé sorolhatóak. A szervetlenek közül csoport-lecsapószerkeknak tekinthetők az ammónium-hidroxid, a nátrium-hidroxid és a kén-hidrogén, specifikus lecsapószerke pedig például a bárium-klorid. A szerves lecsapószerket is gyakran alkalmazzák, így például a dimetilglioximot, az oxálsavat, a nátrium-tetrafenil-borátot és az oxint.

4.2.1.2. A csapadék és az oldat elválasztása

A csapadék anyalúgtól való elválasztására alkalmazható műveletek a dekantálás, a centrifugálás és a szűrés. Ezek közül leggyakrabban a szűrést használják. A következőkben ezekről a módszerekről lesz szó.

4.2.1.2.1. Dekantálás

A dekantálás a csapadéknak az anyalúgtól való elválasztására szolgáló műveletek egyik legegyszerűbb típusa. A dekantálást akkor célszerű alkalmazni, ha az elválasztandó csapadék durva szemcséjű, nagy tömegű és az anyalúgra már nem lesz szükség. A művelet lényege, hogy a leválasztott csapadék sűrűsége nagyobb a folyadékénál, ha nyugalomban van, egy idő után leülepszik az edény aljára és az anyalúg óvatosan leönthető róla. Azonban egy ülepedés-leöntés után a csapadék szemcséi közt még van anyalúg, ezért a műveletet egymás után többször el kell végezni, hogy a csapadék tiszta – szennyeződésektől és egyéb nem kívánatos komponensektől mentes – legyen. A tapasztalatok szerint öt-hat dekantálás szükséges. A csa-

padék mosására vizet vagy speciálisan az adott célra elkészített mosófolyadékot kell alkalmazni.

4.2.1.2.2. Centrifugálás

Azokat a csapadékokat, amelyek apró szemcséjűek, kis mennyiségűek, nehezen ülepednek, nehezen szűrhetők, az anyalúgtól való elválasztásukra a centrifugálás művelete is alkalmazható. Ez az eljárás a dekantálásnál gyorsabban és hatékonyabb. A centrifugálás elve, hogy a centrifugális erő hatására a csapadék a centrifugacső aljára kerül, így arról a tiszta folyadék könnyen leönthető. Ezt követően a csapadékot vízzel, illetve mosófolyadékkal kell átmosni és a centrifugálást megismételni. Régebben a laboratóriumokban kézi, majd később elektromos centrifugákat használtak. A mai kereskedelmi forgalomban lévő készülékeken beállítható, ellenőrizhető, a digitális kijelzőn megjelenik a fordulatszám, centrifugálási idő, és megadható akár a gyorsulás és a lassulás sebessége is. Adott célra akár 18000 fordulat/perc paraméterrel rendelkező centrifugák is léteznek és lényeges, hogy egy időben több minta centrifugálása is megoldható. A minták centrifugába való elhelyezésénél ügyelni kell arra, hogy azok készülékben való elhelyezése egyenletes legyen. Egyes típusokban beépített – freonmentes – hűtőegység is található.

4.2.1.2.3. Szűrés

A szilárd anyagok elválasztása a folyadéktól leggyakrabban szűréssel történik. A művelet alapja, hogy a szürendő minta átáramoltatása olyan porózus rétegen – szűrőn – történik, amely pórusátmérője a szilárd anyag, csapadék szemcseméreténél kisebb, így azon a csapadék részecskék nem, a folyadék részecskék viszont átjutnak. A csapadék vízzel, illetve adott mosószerrel való átmosása után a szűrés megismételhető és a folyamat végén tiszta, szennyeződésektől és nem kívánt komponensektől mentes lesz a csapadék. A szűrést különböző szűrőrétegek segítségével lehet végezni légköri nyomáson, illetve a szűrőréteg feletti magasabb vagy akár a szűrőréteg alatti csökkentett nyomáson.

Szűrők

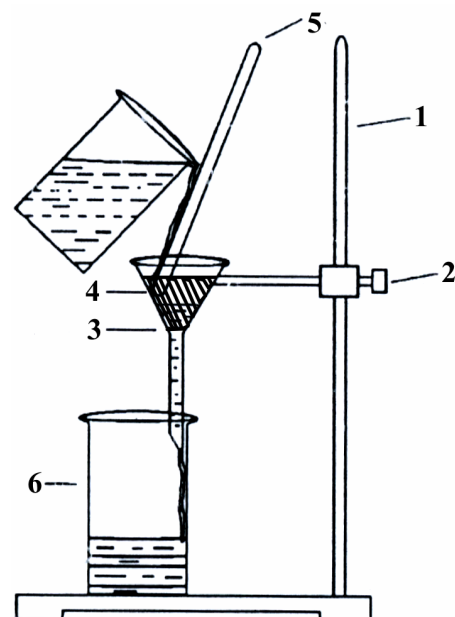
Laboratóriumban a megfelelő szűrőréteg kiválasztásánál több szempontot kell figyelembe venni. Így például, hogy a szűrőréteget kvalitatív (minőségi) vagy kvantitatív (mennyiségi) analitikai célra fogják használni; milyen pórusátmérőjű legyen a szűrőanyag; milyen terhelése lesz a szűrőnek, ehhez megfelelő-e az adott szűrő szűrési kapacitása; stb. Az általános labora-

tórium feladatokra leggyakrabban szűrőpapírt célszerű használni. Ezek többféle méretben, ívben, kör, szögletes alakban vagy akár már hajtogatva kaphatók. Az elvégzendő feladattól függően különböző típusú szűrőpapírok közül lehet választani. A klasszikus kvantitatív analitikában, gravimetriában használatos szűrőpapírok általában nemes cellulózból készülnek és hamumentesek. Ez azért fontos, hogy a szűrőpapírból visszamaradó hamu a papír elhamvasztása után ne növelje – így hamisítsa meg – a leválasztott csapadék tömegét. (A hamutartalmat az általános szűrőpapírok szerves vegyületeinek elége során keletkezett például kalcium-, magnézium-, vas-, szilícium-oxidok képezik. A szerves vegyületek a cellulóz mellett általában csak kis mennyiségben vannak jelen, azonban a kvantitatív méréseknél ez is zavaró. A cellulóz szénhidrát típusú szerves vegyület maradéktalanul elég.) Az analitikai célra használható, különböző pórusátmérőjű szűrőpapírok különböző színjelzéssel vannak ellátva. A szűrőpapír dobozán lévő fekete szín a legnagyobb pórusátmérőt jelzi, ezek lágyak, laza szerkezetűek; a fehér szín a közepes pórusra utal; a zöld szín a kis pórusátmérőjű, sűrű papírt takarja; a kék szín a finom pórusú papírra utal. Létezik még piros színnel ellátott szűrőpapír is, amelynek a pórusátmérője közepes, ez gélyszerű, illetve közepes szemcseátmérőjű csapadékok gyorsszűrésére használható. A kvalitatív célokra használt szűrőpapírok is 95%-ban nemes cellulózból készülnek, azonban ezek nyomokban hamutartalmat produkáló anyagokat is tartalmaznak. A normál szakítási szilárdságúak mellett nedves-szilárd típusok is forgalomban vannak. A laboratóriumban a szűrőpapírok mellett a szűrési műveletre az üvegből készült ún. üvegszűrők, üvegszálal szűrőlapok is alkalmasak. Az üvegszűrők széles körű alkalmazhatóságának jó kémiai ellenálló képességük, a gyors szűrés és a nagy terhelési kapacitás. Egyes szűrőtípusokat a membránszűrés előszűrőjeként használnak. A kötőanyag nélküli szűrők egyes típusai akár 550°C-ig is hőállóak, ezek gravimetriás feladatokhoz szintén használhatóak. A laboratóriumokban a membránszűrők alkalmazása is elterjedt, de leginkább speciális feladatokra használják őket.

Szűrés léggöri nyomáson

A szűrés menetének első lépése az eszközök előkészítése, hiszen a kivitelezéshez a szűrőrétegen kívül egyéb segédeszközökre is szükség van. Ha a szűrés szűrőpapírral történik, akkor azt a művelet előtt formára kell hajtogatni és elhelyezni a megfelelő tölcserben, amelyet előzőleg szűrőkarikára kell helyezni, azt pedig fogóval állványhoz rögzíteni. A szűrlet felfogására egy üvegedényt kell a tölcser alá tenni úgy, hogy a tölcser szára a ferdén vágott csúcsával érintkezzen az üveg falával. Ez ugyan apróság, de lényeges, mert így a folyadék egyenletesen folyik le, nem fröcsög és a szűrés sebessége is gyorsabb a hosszabb folyadékoszlop hidrosztat-

kai nyomásának következtében. Az ún. sima szűrőpapírt úgy kell vágni és hajtani, hogy az üvegtölcsér falához illeszkedjen – felülről 0,5 – 1 cm-es szabad üvegcsíkot hagyva –, ezt követően célszerű desztillált vízzel benedvesíteni. Így teljes lesz a tölcser falára való simulás. Az ún. redős szűrő, kör alakban vágott szűrőpapírból középről sugárirányban harmonikaszerűen hajtogatott papír. Ezt akkor használják, ha gyors szűrésre van szükség, és a szűrlettel kell tovább dolgozni. A szűrés gyorsítható az ún. analitikai tölcser használatával, ezt hosszú szára segíti elő. Maga a szűrés úgy történik (ld. 4.2. ábra), hogy a szürendő mintát üvegbot mentén óvatosan töltik a szűrőre úgy, hogy a folyadék szintje mindig legalább 0,5 cm-rel a szűrőpapír széle alatt legyen. A szűrést célszerű azt követően végezni, hogy a csapadék leülepedett, így az anyalúg a papíron gyorsan áttölthető, majd pedig a már kevesebb anyalúgot tartalmazó csapadékot kell a szűrőrétegre tölteni. A csapadék anyalúgtól, illetve szennyeződésektől való megtisztítása, azaz mosása szintén a tölcseren is végezhető művelet. A szűrés közben előfordulhat – például nem megfelelő szűrőréteg választása miatt –, hogy a szűrletbe csapadék is kerül. Ekkor a szűrletet újra át kell szűrni ugyanazon a szűrőrétegen vagy az előzőnél kisebb pórusátmérőjűn.



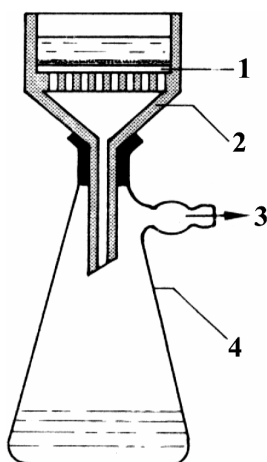
1. Bunsen- v. szűrőállvány; 2. Szűrőkarika; 3. Folyadéktölcsér; 4. szűrőpapír; 5 Üvegbot; 6 Felfogó edény

4.2. ábra:
Szűrés légköri nyomáson

Vákuum szűrés

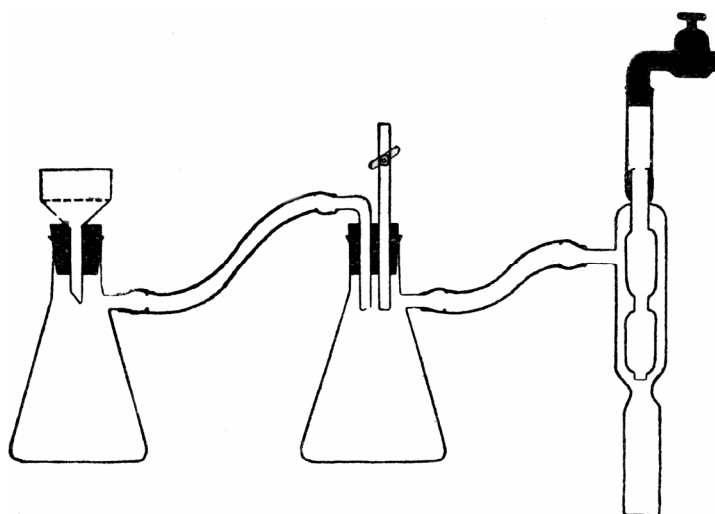
A szűrőréteg alatt csökkentett nyomáson való szűrés, vákuum szűrés klasszikus eszközei a Büchner-tölcsér, szűrőpapír, szívópalack és vízszugárszivattyú. A szűrőkészülék összeállítása és működése a következőképpen történik. A Büchner-tölcsérbe helyezik a szükséges pórusátmérőjű és méretű szűrőpapírt (ld. 4.3. ábra). Ügyelni kell arra, hogy a papír akkora legyen, hogy a lyukakat eltakarja, de ne gyűrődjön fel a tölcser szélére. A tölcser a vastag falú szívópalackra kell rögzíteni, majd a palackot biztonsági palackon (ún. biztosítóedényen) keresztül kell vízszugárszivattyúhoz csatlakoztatni (ld. 4.4. ábra). A vízszugárszivattyú segítségével állítható elő a csökkentett nyomás. A biztosítóedényt azért célszerű közbeiktatni, hogy a víznyomás ingadozásának következtében ne kerüljön víz a szűrletbe. A vákuum szűrés előző-

ekben leírt módján kívül természetesen új technikákat is használnak az ismertett szűrőrétegek felhasználásával.



1. Szűrőpapír; 2. Büchner-tölcsér;
3. Vákuum szivattyú csonk; 4. Szívópalack

4.3. ábra:
Büchner-tölcsér csatlakoztatása
szívópalackhoz



4.4. ábra:
Vákuum szűrés

4.2.1.3. A csapadék mosása

A csapadék mosásának célja minden olyan idegen só eltávolítása, amely a csapadék tömegét a mérlegelésnél növelné. A csapadékok mosását mindig az elválasztási művelettel kapcsolják össze, így például a mosás szűrés esetén a szűrőn elvégezhető művelet. A mosófolyadék kiválasztásakor többek között figyelembe kell venni a csapadék abban való oldhatóságát, a csapadék szerkezetét és az eltávolítandó sók hidrolízisét. Az előzőek mellett fontos még az is, hogy a mosófolyadék csak olyan anyagot tartalmazhat, amely a hőkezelés során eltávozik. Erre a feladatra gyakran alkalmaznak például desztillált vizet, alkoholt, acetont és étert.

4.2.1.4. A csapadék hőkezelése

A csapadék hőkezelése a szűréshez használt szűrőpapírral együtt történik vagy anélkül. Ha anélkül, akkor a csapadék leszedésén a csapadék szűrőpapírról való eltávolítása értendő. A csapadék szűrése, mosása után a csapadékot a szűrőpapírról le lehet szedni, ha a feladat úgy kívánja. A műveletben a szűrőpapírt a csapadékos felével lefelé egy táltra borítják és a szűrőpapír lehúzható róla. Természetesen ez a módszer nem mindig sikeres, a csapadék minősége határozza meg a módszert. Arra azonban figyelni kell, hogy a csapadékot a papírról nem túl jó megoldás kapargatni, mert így papírdarabkák is kerülhetnek a csapadék közé. Éppen a fenti-

ekből adódó számtalan hibalehetőség miatt a csapadékot általában a szűrőpapírral együtt hőkezelik, azaz ilyen esetekben csapadék tömegállandóságig való hevítése mellett a papírt elhamvasztják.

Az anyagok nedvességnek eltávolítása tehát szárítással vagy izzítással történik – hiszen a csapadék a szűrés után még rendelkezik kisebb-nagyobb nedvességtartalommal, amit el kell távolítani. Szilárd anyagok szárításakor célszerű az anyagot minél vékonyabb rétegben szétteríteni például óraüvegen, így gyorsabb lesz a folyamat. A hőkezelés legáltalánosabb módszerei a következők:

- a csapadék szobahőmérsékleten való szárítása,
- a csapadék szárítószekrényben – $80 \div 200^\circ\text{C}$ – való szárítása,
- a csapadék alumínium blokkban – $100 \div 600^\circ\text{C}$ – való hevítése,
- a csapadék izzítása – $950 \div 1100^\circ\text{C}$.

A csapadék szárítása után a tömegállandóság megőrzése érdekében – kiváltképpen a higroszkópos anyagok esetében – a csapadékot exsziátorba teszik, ahol az kihűl és a lemérésig ott tárolható. Az exsziátor egy vastag falú, csiszolatos peremmel és fedővel ellátott edény. Az exsziátor aljára valamilyen nedvszívó anyagot kell helyezni, például kiizzított kalciumkloridot, szilikagélt, koncentrált kénsavat. A szárító edényben a nedvszívó anyagok felett található egy több lyukkal ellátott porcelán lap, amely a szárítandó minták elhelyezésére szolgál. A szárítás folyamata sokkal rövidebb, ha az anyag vákuum-exsziátorba kerül. Az exsziátor tehát jól alkalmazható akkor is, ha a kiizzított anyagok hűtése a cél és az, hogy ezalatt ne szívjon magába nedvességet.

4.2.1.5. A csapadék mérlegelése és az eredmény kiszámítása

A csapadék tömegének meghatározása analitikai mérlegen történik – visszaméréssel. A mérés hibája $\pm 0,2$ mg lehet. Ezt követően a csapadék tömegéből és a csapadék sztöchiometriai összetételéből kiszámítható a vizsgálandó komponens mennyisége.

4.2.2. A gravimetria alkalmazása a környezeti analitikában

A gravimetria módszerén több környezeti analitikai vizsgálat is alapul. Így például a vízben lévő összes száraz maradék, az oldhatatlan anyag tartalom, a bepárlási maradék, az izzítási maradék, talajok és növények víztartalmának meghatározása és a szulfátion meghatározása. A

következőkben vízminta oldott és lebegőanyag tartalmának meghatározását és a szulfácion gravimetriás meghatározási módszerét lehet nyomon követni.

4.2.2.1. Vízminta összes oldott és lebegőanyag tartalmának meghatározása

4.2.2.1.1. A meghatározás elve

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.

4.2.2.1.2. 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 cm³ ($V(\text{cm}^3)$) vízmintát. A készülék falára tapadt részecskéket desztillált vízzel mossa a szűrőre. 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)), majd ebbe öntse 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)).

4.2.2.1.3. Az eredmény kiszámítása

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

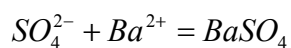
$$\text{Összes oldott anyag tartalom } \left(\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3}\right) = \frac{m_4 - m_3}{V} \cdot 1000$$

4.2.2.2. Vízminta szulfácion tartalmának meghatározása gravimetriával

4.2.2.2.1. A meghatározás elve

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

4.2.2.2.2. A meghatározás során végbemenő reakció



4.2.2.2.3. 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 cm³ vízmintát (V (cm³)) – a várható szulfácion koncentrációtól függően. Ezt követően adjon a mintához – 100 cm³-ként – 2 cm³ 1:2 hígítású sósav oldatot, majd állandó keverés mellett forrásig melegítse azt, végül 5 cm³ c_m(BaCl₂) = 50 g/dm³ 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 mérlegen lemért (m₁ (g)) izzító tégelybe. A szűrőpapírt hamvassza el, majd a csapadékot izzítókemencében 600 – 850°C-on tömegállandóságig izzítsa ki. Ezek után tégellyel együtt tegye exszikkátorba, hagyja lehűlni, majd analitikai mérlegen mérje meg a tömegét (m₂ (g)).

4.2.2.2.4. Az eredmény kiszámítása

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

ahol: 411,5: a bárium-szulfátról szulfátra, illetve a cm^3 -ről dm^3 -re való átszámításból adódó tényező.

5. ELEKTROKÉMIAI ANALITIKAI MÓDSZEREK

Az elektrokémiai analitikai módszerek a „kis műszeres” módszerek közé tartoznak. Ezek a potenciometria, a konduktometria, a coulometria és a voltametria. Ez a jegyzet a potenciometriát és a konduktometriát tárgyalja. A potenciometrikus méréseknél az elektródpotenciál, illetve az elektromotoros erő mérése történik úgy, hogy a rendszerben nem folyik áram. A konduktometria módszere adott feszültség mellett vezetőképességet mér. A coulometria állandó feszültség vagy állandó áramerősség mellett az elektrokémiai cellán átfolyó töltés mennyiségét határozza meg. Ez az alapja a vizekben lévő összes halogénezett szerves szennyező vegyület meghatározásának – az AOX (adszorpciós műv.) és az EOX (extrakciós műv.) módszerekkel. A voltametria módszere feszültség függvényében való áramerősség mérésén alapul, például vizek oldott oxigén tartalmának meghatározására szolgál.

5.1. POTENCIOMETRIA

A potenciometria az elektródpotenciálok, illetve az elektromotoros erő mérésén alapuló módszer. A kémiai analitikában a potenciometria közvetlen vagy közvetett ionkoncentráció meghatározásra alkalmas. A közvetlen módszerek csoportjába a pH mérés és az ionszelektív elektródokkal való meghatározások sorolhatók. A közvetett módszeren a titrálások potenciometrikus végpontjelzése értendő.

5.1.1. Alapfogalmak

A potenciometrikus mérések alapja a Nernst egyenlet. Az alapfogalmakat és az egyenlet levezetését a redoxi egyensúlyok című fejezet már részletesen tárgyalta. 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. Lényeges, hogy az elektródpotenciál az elektródreakcióban résztvevő ion koncentrációjával arányosan változik, viszont az oldatban lévő egyéb ionok koncentráció változásai nem befolyásolják. Ehhez azonban mindig a megfelelő elektródot kell kiválasztani. A fentiek alapján belátható,

hogy a vizsgálandó ionkoncentráció meghatározásához az elektródpotenciált kell mérni. Azonban ez önmagában nem lehetséges, ezért a méréshez galváneleket kell összeállítani és a cella elektromotoros erejének méréséből lehet az elektródpotenciált, illetve az ionkoncentrációt meghatározni.

5.1.2. Potenciometriás mérőrendszer

A potenciometriás mérőrendszer mérőcellából és a jelmérő, a -feldolgozó, a -átalakító, a -közlő egységekből áll. A mérőrendszer központi része a mérőcella. Ez tulajdonképpen egy galvánele, amely a vizsgálandó oldatba merülő elektródok potenciálkülönbségének megfelelő jelet ad. A rendszer további részei csak a már keletkezett jelet dolgozzák fel és „mutatós” vagy digitális formában kijelzik. A következőkben a mérőcella kialakításához használható elektródokról lesz szó.

5.1.2.1. A mérőcella

A potenciometriás mérésnél úgy kell a galváneleket kialakítani, hogy az egyik félcellájának potenciálja állandó legyen, így ehhez képest megmérhető a másik félcella elektródpotenciálja, illetve annak változása. Azt az elektródot, amelyik potenciálja nem függ a vizsgálandó ion koncentrációjától – így a mérés során állandó marad – referencia, vagy más néven vonatkoztatási elektródnak nevezik. Azt az elektródot, amelyik potenciálja a vizsgált ion koncentrációjától függően változik, mérő vagy indikátor elektródnak nevezik. A következőkben a potenciometriában használatos főbb elektródokról lesz szó.

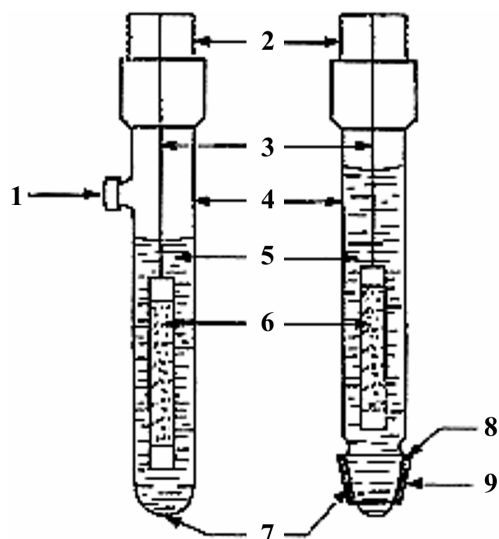
5.1.2.1.1. Elsőfajú elektród

Az elsőfajú elektród esetében a fém a saját ionjait tartalmazó oldatba merül. Az elektród potenciálját a szabad fémion koncentráció szabja meg. Ilyen elektródok készíthetők például ezüstből (Ag/Ag^+), rézből (Cu/Cu^{2+}); higanyból (Hg/Hg^{2+}); cinkből (Zn/Zn^{2+}), ólomból (Pb/Pb^{2+}), stb.

5.1.2.1.2. Másodfajú elektród

A másodfajú elektródok esetében a fém a saját, szilárd halmazállapotú, rosszul oldódó sójával vagy rosszul disszociáló komplex vegyületével és annak telített oldatával érintkezik, amely azonos aniont is tartalmaz. Az elektródpotenciált a szabad anion aktivitása határozza meg. Ha az anion koncentráció állandó, akkor ez a típusú elektród kiválóan alkalmazható referencia elektródként. Ilyen másodfajú elektródok például:

- a $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, KCl elektród, azaz kalomel elektród (ld. 5.1. ábra),
- az Ag/AgCl , KCl elektród.



1. töltőnyílás; 2. a kábelhez csatlakozó rész;
3. elvezető platina; 4. elektródtest;
5. KCl -oldat; 6. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$; 7. diafragma;
8. „sóhid” KNO_3 -oldat; 9. csiszolat

5.1. ábra: Kalomel elektród

5.1.2.1.3. Harmadfajú elektród

A harmadfajú elektródok esetében a fém két nehezen oldható szilárd sóval és azok telített oldatával érintkezik, amelyek közös aniont tartalmaznak. Az elektródpotenciált a közös anion aktivitása határozza meg. Ilyen elektródok például:

- a $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{COO})_2$, Ca^{2+} ,
- a $\text{Pb}/\text{Pb}(\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{COO})_2$, Ca^{2+} .

5.1.2.1.4. Redoxi elektród

A redoxi elektródok esetében valamilyen kémiai értelemben inert nemesfém merül a vizsgálandó oldatba, amely redox rendszer. Következésképpen ezek az elektródok a redox rendszer oxidációs, illetve redukációs erejének mérésére alkalmasak. Ilyen elektródok például az arany (Au) és a platina (Pt).

5.1.2.1.5. Gázelektrod

A gázelektrodok esetében az indifferens fém a vizsgálandó kationnak vagy anionnak megfelelő minőségű gázzal telített oldatba merül. Ilyen például:

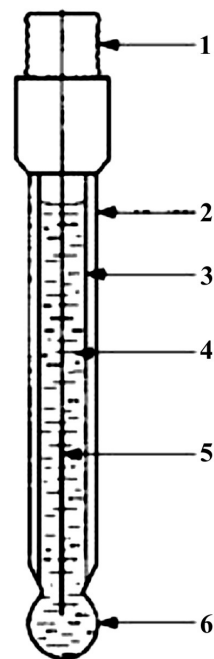
- a hidrogén elektrod: Pt, Pt (kolloidális)/H₂, H₃O⁺,
- a klór elektrod: Pt, Pt (kolloidális)/Cl₂, Cl⁻.

5.1.2.1.6. Membránelektrod

A membránelektrodok esetében a vizsgálandó oldatot az összehasonlító elektrolittól membránhártya választja el. A membrán felületén kialakuló potenciál a vizsgálandó ion aktivitásával arányos. Ilyen elektrodok például az ún. üvegelektrod és az egyéb ionszelektív elektrodok.

Üvegelektrodok

Az üvegelektrodok közül többnyire a pH mérésére alkalmas indikátor elektrodokat alkalmaznak. Az elektrod felépítését tekintve egy vastag falú üvegcső, amely végén egy gömb alakú, 0,001 – 0,1 mm vastag érzékelő membrán található. A feszültség kivezetésére Ag/AgCl elektrod szolgál, amely pH = 6 – 7 kálium-klorid oldatba merül. Az elektrodpotenciált a membrán-vizsgálandó oldat fázishatárán kialakuló ioncsere egyensúly és a membrán külső, duzzadt rétegébe való iondiffúzió határozza meg. Az pH mérésére használatos üvegelektrodokat pH = 1 – 10 oldatban célszerű használni, ugyanis így elkerülhető a savhiba és az alkáli hiba.



1. a kábelhez csatlakozó rész;
2. külső üvegcső;
3. belső üvegcsőárnyékoló fóliával;
4. belső elektrolit;
5. belső vonatkozási elektrod (Ag/AgCl);
6. érzékelő üvegmembrán

5.2. ábra: Üvegelektrod

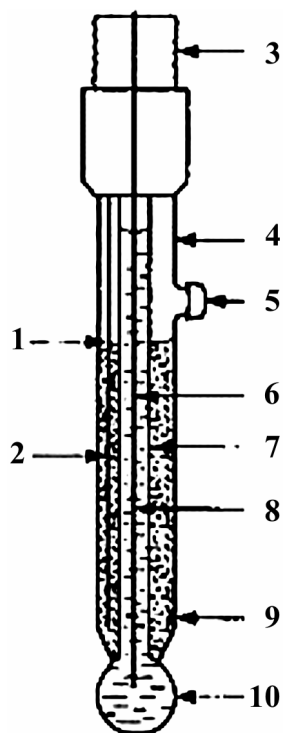
Ionszelektív elektrodok

Az ionszelektív elektrodok olyan elektrodok, amelyekben az elektrodpotenciált az adott ionok aktivitásai határozzák meg. Felépítésük a klasszikus üvegelektrodokéhoz hasonló. Az ionszelektív elektrodok a csapadék alapú, a komplexképződésen alapuló, a folyékony ioncserélő alapú csoportokba és a nem H⁺ aktivitás meghatározására alkalmas egyéb üveg alapú

ionszelektív elektródok csoportjába sorolhatók. A csapadék alapú, illetve komplexképződésen alapuló ionszelektív elektródok lényege, hogy az érzékelő membrán vízben rosszul oldódó sót vagy csapadékot, illetve komplexet tartalmaz és ennek a felületén alakul ki az elektródpotenciál. Az ioncserélő alapú ionszelektív elektródok érzékelő része a membránra felvitt, nemvízes oldószerben oldott ioncserélő anyag. Az elektródpotenciált az érzékelő membrán és a vizsgálandó oldat határfelületén lejátszódó ioncsere határozza meg.

5.1.2.1.7. Kombinált elektród

A kombinált elektródok tulajdonképpen kombinált üvegelektrodok (ld 5.3. *ábra*), amelyekben a referencia és az indikátor elektród egy testben van elhelyezve. Referencia elektródként kalomel vagy ezüst alapú másodfajú elektródokat alkalmaznak, a mérő elektród pedig az üvegelektrod. Így a mérés egyszerűbb, hiszen csak egy elektródot kell a vizsgálandó oldatba meríteni.



1. külső elektrolit; 2. belső vonatkozási elektród (Ag/AgCl) 3. a kábelhez csatlakozó rész; 4. külső üvegcső; 5. töltőnyílás; 6. belső elektrolit; 7. belső üvegcső; 8. belső vonatkozási elektród (Ag/AgCl); 9. diafragma; 10. érzékelő membrán



5.3. *ábra*: Kombinált üvegelektrod

5.1.2.2. Mérő műszer és egyéb kiegészítő egységek

A mérő műszer tulajdonképpen feszültségmérő készülék, amely a potenciált és a potenciálváltozást méri, és azt a Nernst egyenlet felhasználásával az elektród és a vizsgálandó ion anyagi minőségének és koncentrációjának megfelelően átalakítja. A régebbi készülékek skálásmutatós kijelzésűek voltak, napjainkban a digitális változatokat használjuk. A műszerek minden esetben rendelkeznek vagy manuális hőmérsékletbeállító gombbal vagy – ha a készülékhez hőmérséklet szenzor csatlakoztatható – automatikus hőmérséklet kompenzációs egységgel.

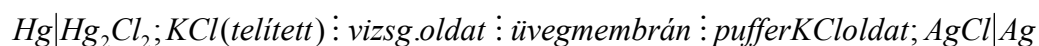
5.1.3. Potenciometrikus mérési módszerek

A potenciometrikus mérési módszerek a direkt potenciometria vagy a potenciometrikus titrálások körébe sorolhatóak. A direkt potenciometriával a mérőcella elektródpotenciál mérésén keresztül a vizsgálandó komponens közvetlen koncentráció meghatározása történik. A potenciometrikus titrálás esetében nem az elektródpotenciál abszolút meghatározása, hanem a titrálás során változásának meghatározása a cél.

5.1.3.1. Direkt potenciometria

A direkt potenciometria módszerét elsősorban a pH mérésénél, illetve az ionszelektív elektródokkal való közvetlen egyéb ionkoncentráció meghatározásokhoz használják. A módszer előnye, hogy gyorsan, kevés eszközzel és egyszerű előkészítéssel elvégezhető. A következőkben a pH mérés kap kiemelt szerepet.

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- vagy ezüst alapút – 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:



A mérés során a mérőcella érzékeli a vizsgálandó oldat hidrogénion koncentrációját, azzal arányos feszültség jelet ad a műszernek, amely az adott hőmérsékleten azzal arányos pH értéket jelez. Mivel a pH erősen függ a hőmérséklettől (ld. sav-bázis titrálás című rész alapfogalmak fejezete), 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.

5.1.3.2. Potenciometrikus titrálás

A potenciometrikus titrálás azt jelenti, hogy a titrálás során az egyenértékpont meghatározása potenciálmérés révén történik. A potenciometrikus titrálás alatt a vizsgált oldat potenciálváltozásának mérése történik – a titrálási görbe tekintetében – a titráltsági fok vagy a mérőoldat fogyásának függvényében. A potenciál változása az indikátor anyagot helyettesíti a mérés során. A mért potenciál értékek arányosan követik a pH és egyéb ionexponensek változását. Ez a végpont meghatározás abban az esetben nem alkalmazható, ha a mérőoldat molkoncentrációja 0,001 M alatt van. Az ekvivalenciapontban hirtelen potenciálugrás következik be. Az inflexiós pont meghatározása grafikus úton vagy deriválással történik. A végpont ismerete után már egyszerűen kiszámítható a vizsgálandó komponens koncentrációja.

5.1.4. Vízminta pH értékének meghatározása pH mérő készülékkel

5.1.4.1. A mérés elve

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.

5.1.4.2. A méréshez használt műszer

A méréshez pH mérő készülék (ld. 5.1. kép) használható, amely tulajdonképpen egy potenciométer. Ehhez olyan elektródot kell illeszteni, amelyek elektródpotenciáljának kialakításában

a hidrogénion vesz részt. Következésképpen mérő elektródként leggyakrabban hidrogén elektródot, üvegelektrodát alkalmaznak. Viszonyító elektródként a kalomel elektród, illetve az Ag/AgCl; KCl-oldat másodfajú elektród használata a leginkább elterjedt. A gyakorlati életben napjainkban már kizárólag kombinált elektródokat (általában kombinált üvegelektrod) alkalmaznak. Az elektródot a mérés előtt elő kell készíteni, ez az elektród egy napig $c_n = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ koncentrációjú sósavban való feláztatásával jár. Az elektródot a mérésig és a mérések között desztillált vízben kell tárolni. A kalibráció, illetve a mérések között az elektródot mindig le kell öblíteni desztillált vízzel, majd puha ruhával, papírkendővel leitatni róla a vizet. Üvegelektrod esetén vigyázni kell arra is, hogy az érzékelő üvegmembrán ne sérüljön meg.



5.1. kép: pH-mérő készülék

5.1.4.3. A mérés menete

A pH mérést lehetőleg közvetlenül a mintavétel után kell elvégezni. Ha ez mégsem lehetséges, akkor a mintát buborékmentesen, lezárt üvegben kell a vizsgálatig tárolni. Figyelem, a pH érték hőmérsékletfüggő, ezért a tényleges mérés előtt mérje meg a minta hőmérsékletét, és azt állítsa be a készüléken is. Ezt követően indikátorpapírral tájékozódjon a minta várható pH értékéről, hiszen ennek megfelelően kell kiválasztani a puffer oldatokat. A következő lépés a műszer pH skálájának ismert pH-jú puffer oldatokkal való kalibrálása. A puffer oldatok kiválasztásánál arra kell ügyelni, hogy a minta várható pH-értéke a két kalibrált pont között legyen. Az illesztési folyamatot mindig a gépkönyv utasításainak megfelelően kell végezni. A gyakorlati pH érték skála nemzetközi szabványban rögzített mérési módszer és pontosan előírt összetételű puffer oldatok (ún. pH standardok) egységes alkalmazásán nyugszik. Így a pH-érték mérés tulajdonképpen a vizsgálandó oldat pH-jának összehasonlítása a standard oldatok pH-jával. Ha az illesztés megtörtént, akkor az elektródot merítse bele a vizsgálandó vízmintába, várja meg hogy a műszeren jelzett érték állandósuljon, majd olvassa le a pH-t.

5.1.4.4. Az eredmény megadása

Az eredményt – a készülék típusától függően – általában egy tizedesig adják meg. Lényeges, hogy a pH érték mellett mindig fel kell tüntetni a mérési hőmérsékletet is

5.2. KONDUKTOMETRIA

A vezetőképesség mérést más néven konduktometriának nevezik. A kémiai analitikában a vezetőképesség mérése közvetlen vagy közvetett koncentráció meghatározásra alkalmas. A közvetett módszeren a titrálás konduktometriás végpontjelzése értendő.

5.2.1. Alapfogalmak

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 vezetőkről 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 indifferens elektródok között megindul az ionok vándorlása. A kationok a negatív, az anionok a pozitív töltésű elektród felé vándorolnak. Az ionok mozgására a következő képletekkel írhatóak fel a vándorlási sebességek:

$$v_+ = -v_+ \cdot \frac{dU}{dl} \quad \text{és} \quad v_- = v_- \cdot \frac{dU}{dl}$$

ahol: v_+ , v_- : a kation és az anion vándorlási sebessége (m/s),

ν_+ , ν_- : a kation és az anion abszolút ionmozgékonyysága ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$),

$\frac{dU}{dl}$: a térerősség (V/m), ahol „U” a feszültség és „l” az elektródok távolsága.

Az abszolút ionmozgékonyyság az ionok egységnyi térerősség hatására kialakult vándorlási sebessége. Az abszolút ionmozgékonyyság Faraday állandóval való szorzata az ionok relatív ionmozgékonyysága:

$$\lambda_+ = \nu_+ \cdot F \quad \text{és} \quad \lambda_- = \nu_- \cdot F$$

ahol: ν_+ , ν_- : a kation és az anion abszolút ionmozgékonyysága ($\text{m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$),

F: a Faraday állandó (96484,41 C/mol),

λ_+ , λ_- : a kation és az anion relatív ionmozgékonyysága ($\text{m}^2\cdot\text{S}/\text{mol}$).

Az elektromos vezetés az ellenállás reciproka, ez a következő képlettel írható fel:

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

ahol: R: az ellenállás (Ω),

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

A vezetőképesség meghatározására a fajlagos vezetőképesség és a moláris vezetőképesség fogalma használatos. A fajlagos vezetőképesség (κ) az 1 m élhosszúságú kocka szemközti lapjai között mért ellenállás reciprokával definiálható.

$$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{l}{A \cdot R}$$

ahol: κ : a fajlagos vezetőképesség ($1/m \cdot \Omega$); (a gyakorlatban: $1/cm \cdot \Omega$),

ρ : a fajlagos ellenállás ($m \cdot \Omega$); (a gyakorlatban: $cm \cdot \Omega$),

l: az elektródok távolsága (m); (a gyakorlatban: cm),

A: az elektródok felülete (m^2); (a gyakorlatban: cm^2),

R: az elektrolit ellenállása (Ω).

A fajlagos vezetőképesség nem függ az elektródoktól, viszont függ a hőmérséklettől, az ionok mennyiségétől és minőségétől, illetve az oldószer minőségétől. A hőmérséklet növelésével az oldatok fajlagos vezetőképessége is nő. Az oldat vezetését az oldatban lévő összes ion befolyásolja, így az oldószer vezetőképességére is figyelni kell. Ez – az oldószer kismértékű diszociációja 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 fenti képlet egyszerűsíthető, ugyanis az $\frac{l}{A}$ hányados az ún. cellaállandó (C), így:

$$\kappa = C \cdot \frac{1}{R} = C \cdot G$$

A cellaállandó az adott elektród-párra 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 (Λ_c) tehető meg. A moláris vezetőképesség az 1 mol oldott anyagot tartalmazó elektrolitok 1 m-es elektródtávolsága esetén mért vezetési (a gyakorlatban a „m” helyett „cm”-t használunk).

$$\Lambda_c = \frac{\kappa}{c_n} \quad (\text{a gyakorlatban: } \Lambda_c = \frac{1000 \cdot \kappa}{c_n})$$

ahol: κ : a fajlagos vezetőképesség ($1/\text{m} \cdot \Omega$); (a gyakorlatban: $1/\text{cm} \cdot \Omega$),

c_n : a molkoncentráció (mol/m^3); (a gyakorlatban: mol/dm^3),

Λ_c : a moláris vezetőképesség ($\text{m}^2/\text{mol} \cdot \Omega$); (a gyakorlatban: $\text{cm}^2/\text{mol} \cdot \Omega$).

Tapasztalatok szerint a „ Λ ” értéke a koncentráció növekedésével csökken. Végtelen híg oldatok esetén az ionok egymástól független mozgása jellemző az oldatban, így az oldat moláris vezetőképessége az anionok és a kationok relatív ionmozgékonyosságának az összege, azaz:

$$\Lambda_\infty = \sum \lambda_+ + \sum \lambda_-$$

ahol: Λ_∞ : a moláris vezetőképesség végtelen híg oldatban,

λ_+ és λ_- : a kationok és anionok relatív ionmozgékonyossága.

Véges hígítású oldat esetén a vezetőképesség annyival kisebb a végtelen hígítású oldaténál, amennyit a disszociációfok megkövetel – hiszen $\alpha < 1$. Így:

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty \cdot \alpha$$

ahol: Λ_∞ : a moláris vezetőképesség végtelen híg oldatban,

Λ_c : a moláris vezetőképesség,

α : a disszociációfok.

5.2.2. Konduktometriás mérőrendszer

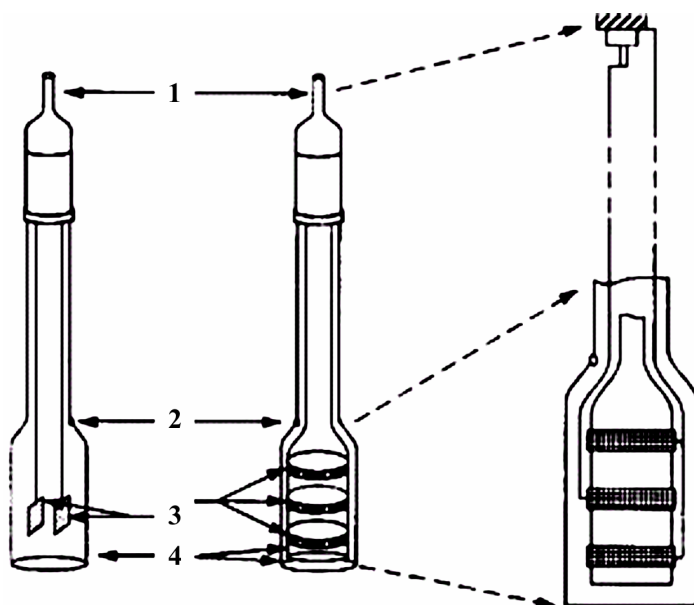
Az elektrolit oldatok vezetőképesség mérése két elektród közé eső elektrolit réteg ellenállásának mérésén alapul. Ennek megfelelően a konduktometriás mérőrendszer fő részei a mérőcella, a mintatartó edény, a konduktométer és az egyéb kiegészítő tartozékok (ld. 5.2. kép). A vizsgálandó minta befogadására a mintatartó edény – például főzőpohár – szolgál.

A mérőcellák az oldattal galvanikus kapcsolatban lévő elektródokat tartalmazó edények. A konduktometriás mérőcella adott felületű és egymáshoz képest adott, rögzített távolságban elhelyezkedő indifferens elektródokat tartalmaz. A vezetőképesség méréshez az ún. harangelektrodok (ld. 5.4. ábra) használhatók. Ezek védő üvegharangba rögzített, kolloid platínával bevont platina elektródok. Az ún. merülő vagy az ún. háromelektrodos változataik közül lehet a megfelelőt kiválasztani.



5.2. kép: Konduktométer

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 kétskálásak, azonban napjainkra már a digitális kijelzésűek terjedtek el. A kétskálás készüléknél a méréstartománytól függően kell az egyik vagy a másik skálát leolvasni.



1. árnyékolt kábel; 2. nyílás; 3. platina elektródok; 4. üvegharang



5.4. ábra: Harangelektrodok

5.2.3. Konduktometriai módszerek

A konduktometria közvetlen vagy közvetett koncentráció meghatározásra alkalmas. A következőkben ezekről a lehetőségekről lesz szó.

5.2.3.1. Direkt konduktometria

A direkt vagy más néven közvetlen konduktometria módszerével közvetlen koncentráció meghatározás lehetséges. A mérés lényege, hogy a keresett koncentráció a mért vezetőképességi adatból közvetlenül megadható. A közvetlen meghatározás akkor alkalmazható, ha ismert a koncentráció és a vezetőképesség kapcsolata.

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.

5.2.3.2. Konduktometriás titrálás

A konduktometriás titrálás során a vizsgált oldat vezetőképesség-változásának mérése történik – a titrálási görbe tekintetében – a titráltsági fok vagy a mérőoldat fogyásának függvényében. A vezetőképesség változása az indikátor anyagot helyettesíti a mérés során. Az ekvivalenciapontban a vezetőképesség változásában hirtelen „irányváltás” következik be. A titrálási görbe akkor értékelhető, ha a végpont előtti és utáni szakasza egymással szöveget zár be. A két szakaszt meghosszabbítva és a metszéspontjukat az „x” tengelyre vetítve megadható a mérőoldat fogyása, amelyből egyszerűen kiszámítható a keresett koncentráció.

A konduktometriás titrálás minden olyan koncentráció meghatározáshoz alkalmazható, ahol a titrálás előrehaladásával változik az oldatban lévő ionok minősége, illetve a mennyisége. Leggyakrabban a sav-bázis és a csapadékos titrálás egyenértékpont meghatározásaihoz használják, de a komplexometriás és a redox titrálásoknál is megfelelő. A módszer gyakori választásának fő okai közé tartozik, hogy a végpont pontos meghatározására alkalmas olyan esetekben

is, amikor a vizsgálandó minta zavaros, erős színű, nagyon híg stb. és a klasszikus indikálási módszer nem célravezető. A konduktometriás titrálást a vizsgálandó mintában jelen lévő idegen elektrolitok zavarhatják meg, így a mérés előtt gondoskodni kell ezek eltávolításáról.

5.2.4. A konduktometria környezeti analitikai alkalmazása

A vezetőképesség, illetve a fajlagos vezetőképesség meghatározása a vízvizsgálatok alap paramétereinek közé tartozik. Az oldatok vezetése az összes oldott sótartalomra jellemző érték. Vizekben, talajokban ezzel a módszerrel az ionok jelenléte és mennyisége mérhető. A következőkben a vízminta fajlagos elektromos vezetőképességének meghatározása követhető nyomon.

5.2.4.1. A méréshez használt műszer

A méréshez konduktométer használandó. A konduktométer felépítését az előzőekben már taglaltam. Azonban közvetlen a méréshez tartozik az, hogy az elektródok felületét az első használatbavétel előtt, illetve beszennyeződés esetén meg kell tisztítani. A tisztítást nem mechanikai módszerekkel, hanem híg kénsavval kell végezni. A mérések után a mérőcellát mindig le kell öblíteni desztillált vízzel, a mérések között pedig desztillált vízben kell tárolni.

5.2.4.2. A mérés menete

A készülék vezetőképességet (G) mér, tehát a minta fajlagos vezetőképességét (κ) a cellaállandó ismeretében ki kell számítani:

$$\kappa = G \cdot C \cdot f$$

A képletben az „ f ” a hőmérsékleti korrekciós tényező (táblázatból kikereshető). Az előzőekből adódóan a mérés első része a cellaállandó megállapítására irányul. A cellaállandó a mérőcella geometriai viszonyaira jellemző, a meghatározása általában $c_n = 0,01 \text{ mol/dm}^3$ frissen készített 20°C -os ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) kálium-klorid oldattal történik. Ugyanabban a kálium-klorid oldatban tízszer, mindig az oldat új részletében mérje meg a vezetőképességet. Különböző koncentrációjú KCl oldatok fajlagos vezetőképességi adatai – az adott hőmérsékleten – ismertek, így könnyen kiszámítható a cellaállandó értéke.

A vizsgálat vegyszerrel tartósított mintából nem végezhető el. A vízminta vezetőképességének mérése előtt mérje meg a minta hőmérsékletét, és ügyeljen arra, hogy az a mérés alatt ne

változzon. Azokon a készülékeken, amelyek hőmérséklet kompenzációval rendelkeznek, a mérés előtt állítsa be a minta hőmérsékletét. Ezt követően a vízmintát töltsse ki két 100 cm³-es főzőpohárba. Az egyik mintával öblítse le a mérőcellát, majd mérítse a cellát a másik edény mintatartalmába és mérje meg a vezetőképességét.

5.2.4.3. Az eredmény megadása

A vezetőképességi értékek a konduktométerről mS vagy μ S mértékegységgel leolvashatók. Ennek ismeretében a vízminta fajlagos vezetőképessége a már említett képlettel könnyen kiszámítható.

6. OPTIKAI MÓDSZEREK

A KÉMIAI ANALITIKÁBAN

A kémiai analitikai optikai mérési módszerek közé az emissziós színeképlemezési 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 a kolorimetriát, fotometriát és az UV-VIS spektrofotometriát tárgyalja. A többi analitikai mérési módszer tárgyalása a jegyzet folytatásában fog majd szerepelni.

6.1. ALAPFOGALMAK

6.1.1. Az elektromágneses sugárzás

Az elektromágneses sugárzás az energia azon formája, amelyben periódikusan változó elektromos és mágneses mező terjed tova. A fény kettős – duális – természetű elektromágneses sugárzás. Egyrészt hullámtermészetű, mert hullámként terjed, másrészt részecske természetű, mert atomokkal, molekulákkal kölcsönhatásba lépve, mint diszkrét részecske – kvantum – viselkedik. Az ilyen jellegű energia legkisebb egysége a foton. A fotonoknak minél nagyobb az energiájuk, annál rövidebb hullámokban terjednek. A foton energiája a frekvenciájával arányos, a következőképpen írható fel:

$$E_{\text{foton}} = h \cdot \nu$$

ahol: h : a Planck-állandó ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s),

ν : a fényhullám frekvenciája (1/s; Hz).

A fényhullám frekvenciája a terjedési sebessége és a hullámhossza hányadosaként írható fel:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}$$

ahol: c : a fény terjedési sebessége az adott közegben (m/s),

λ : a fény hullámhossza (m).

A frekvencia képletét a fenti egyenletbe helyettesítve az Einstein-féle ekvivalencia elv adható meg:

$$E_{\text{foton}} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

A fény frekvenciája helyett gyakran használják a hullámszámot, amely a hullámhossz reciprokaként írható fel, illetve a következőképpen fejezhető ki:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{és} \quad \lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}}$$

$$E_{\text{foton}} = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \frac{h \cdot c}{\frac{1}{\tilde{\nu}}} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu} \quad \text{és} \quad \tilde{\nu} = \frac{E_{\text{foton}}}{h \cdot c}$$

ahol: $\tilde{\nu}$: a hullámszám (1/cm).

A különböző energiájú és hullámhosszú elektromágneses sugarak sorozata az elektromágneses spektrum. Az elektromágneses spektrum tartományai a gamma, a röntgen, az ultraibolya-, a látható-, az infravörös (közeli, analitikai, távoli) sugárzások, a mikrohullámok és a rádióhullámok.

6.1. táblázat: Az elektromágneses spektrum tartományai

Elektromágneses sugárzás fajtája		Hullámhossz (levegőben) λ (nm)	Frekvencia ν (Hz)	Egy kvantum energiája E (J)
Gamma		$5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{20} - 3 \cdot 10^{19}$	$4 \cdot 10^{-13} - 1,9 \cdot 10^{-14}$
Röntgen		$10^{-2} - 10$	$3 \cdot 10^{19} - 3 \cdot 10^{16}$	$1,9 \cdot 10^{-14} - 1,9 \cdot 10^{-17}$
Ultraibolya		10–380	$3 \cdot 10^{16} - 7,9 \cdot 10^{14}$	$1,9 \cdot 10^{-17} - 5,2 \cdot 10^{-19}$
Látható		380–780	$7,9 \cdot 10^{14} - 3,8 \cdot 10^{14}$	$5,2 \cdot 10^{-19} - 2,5 \cdot 10^{-19}$
Infravörös	Közeli	780–1000	$3,8 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{-19} - 1,9 \cdot 10^{-19}$
	Analitikai	$10^3 - 3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{14} - 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{-19} - 6,6 \cdot 10^{-21}$
	Távoli	$3 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5$	$10^{13} - 10^{12}$	$6,6 \cdot 10^{-21} - 6,6 \cdot 10^{-22}$
Mikrohullámok		$3 \cdot 10^5 - 10^9$	$10^{12} - 3 \cdot 10^8$	$6,6 \cdot 10^{-22} - 2 \cdot 10^{-25}$
Rádióhullámok		$10^9 - 10^{12}$	$3 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-25} - 2 \cdot 10^{-29}$

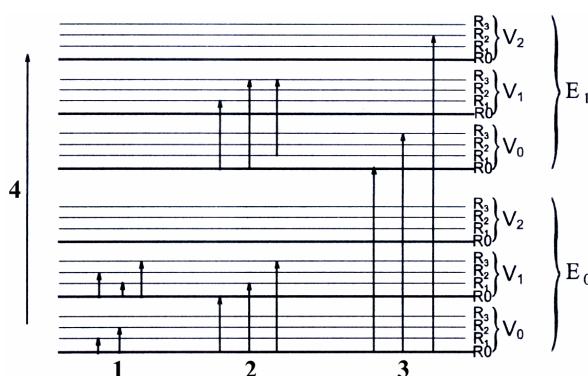
A fényenergia és az anyag kölcsönhatása során az energia felvétel a sugárzás hullámhosszától függően okoz változást az anyagban. Az anyagok belső energiaváltozása kvantált.

$$\Delta E = E_{\text{foton}}$$

Az anyagban az energiaváltozás az elektron energia, a vibrációs energia és a rotációs energia megváltozásából tevődhet össze. Ezek a sugárzás energiájától függően változhatnak meg (ld. 6.1. ábra.).

$$\Delta E = \Delta E_{\text{elektron}} + \Delta E_{\text{vibrációs}} + \Delta E_{\text{rotációs}}$$

Egy adott anyag csak a lehetséges energiaállapotai közötti energiakülönbségekkel azonos energiájú fénysugarakat nyeli el. Az anyagi minőségre jellemző elnyelt (vagy kibocsájtott) különböző intenzitású és hullámhosszú fénysugarak sorozata az adott anyag színképe, más néven spektruma. Ha a molekulát mikrohullám vagy távoli infravörös hullám éri, akkor csak a rotációs energia átmenetekben történik változás, a molekulaszpektrum vonalas lesz. Ha a molekulát analitikai, közeli analitikai sugárzás éri, akkor rotációs és vibrációs energia átmenetek történnek, ekkor a molekulaszpektrum sávos lesz. Abban az esetben, ha a molekulát látható, ultraibolya spektrumtartomány éri, akkor az elektronenergia átmenetek gerjesztődnek, illetve e mellett a vibrációs és a rotációs szinteken is történik változás. A molekulaszpektrum vonalas, illetve sávos szerkezete elmosódik és az folytonos lesz. Az abszorpciós spektrum maximuma a molekula szerkezetére, minőségére, az intenzitása pedig a mennyiségére utal. A fentiek alapján az infravörös sugárzással kapcsolatos mérések az anyagi minőség meghatározására alkalmas módszerek. A mintát UV, illetve VIS sugárzással kölcsönhatásba hozva pedig inkább mennyiségi meghatározások végezhetők.



1. forgási átmenet; 2. rezgési átmenet; 3. elektron
4. energia;;

R: forgási energiaszintek; V: rezgési energiaszintek;
E: elektron energiaszintek;

6.1. ábra:

Molekulák energianívói
és a különböző átmenetek

6.1.2. A fényabszorpció törvényei

Ha az elektromágneses sugárzás valamilyen fényáteresztő anyagba ütközik, akkor a sugárzás egy részét az anyag elnyeli – abszorbeálja –, más részét visszaveri – reflektálja –, a többi ré-

szét pedig áttereszti – 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 időegységankénti száma. A fény intenzitása az átteresztő 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,

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

c : a molkoncentráció (mol/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:

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

Az abszorbancia és a transzmittancia összefüggése a következőképpen írható fel:

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

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 háttérjellegű 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 meg-

adást eredményez. A fizikai problémák leginkább a méréshez használt készülékekre vezethetők vissza.

6.2. FÉNYABSORPCIÓ MÉRÉSÉN ALAPULÓ ANALITIKAI MÓDSZEREK

A fényabszorpción alapuló mérési módszerek közé a kolorimetria, a fotometria és a spektrofotometria sorolható. A módszerek elve megegyezik, a különbség a készülékek felépítéséből adódik. A következőkben az UV; VIS tartományban használatos készülékekről lesz szó.

6.2.1. Kolorimetria

A kolorimetria a legrégebbi fényabszorpció elvén alapuló analitikai módszer. A kolorimetria az elektromágneses spektrum látható tartományában alkalmazható, a készülék fényfelbontó egységet nem tartalmaz. Olyan komponensek meghatározására alkalmas, amelyek színesek vagy színes vegyületté alakíthatóak és a színük ismert standardok színével hasonlítható össze. Az összehasonlítás több úton valósulhat meg. Az egyik lehetőség, hogy a vizsgálandó oldat színét azonos rétegvastagságú, ismert koncentrációjú oldatsorozat tagjainak színével hasonlítják össze. Az összehasonlítást fehér lap előtt kell végezni. A másik lehetőség, hogy a vizsgálandó mintát addig hígítják, amíg a színe meg nem egyezik a vizsgálandó komponenst ismert koncentrációban tartalmazó oldat színével. Ilyenkor a hígításból számolható vissza az ismeretlen koncentráció. A kolorimetriával műszeres úton történhet mérés. Ilyen eszköz például a Duboscq koloriméter, amellyel a minta rétegvastagsága változtatható mindaddig, amíg annak színe meg nem egyezik az ismert koncentrációjú oldat színével. Ekkor a rétegvastagságokból és az ismert koncentrációból lehet visszszámolni a keresett eredményt. A kolorimetria módszere napjainkban az egyes gyorseszteknél és a hordozható vizsgáló bőröndöknél jelenik meg.

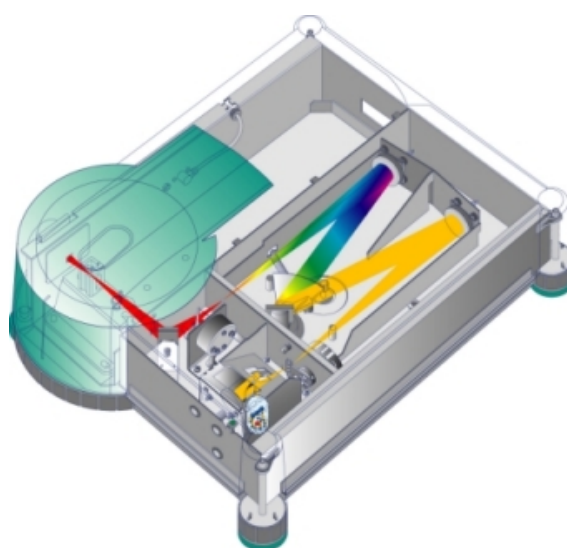
6.2.2. Fotometria

A fotometria módszere a kolorimetriánál pontosabb, azonban a spektrofotometriánál pontatlanabb. A fotométerekben a minta megvilágítása monokromatikus fénnel történik. A monokromatikus fény előállítására színszűrők szolgálnak, csak látható tartományban alkalmazható. A megfelelő színszűrőt a komponens fényelnyelési spektruma maximumának megfelelően kell kiválasztani a sorozatból. A fotométerek több típusba sorolhatók. A Pulfrich fotométer működési elve a következő. A színszűrővel szűrt fényt két nyalábra osztják (kétsugaras foto-

méter), az egyik a vizsgálandó mintán, a másik az összehasonlító oldaton halad keresztül. Ezt követően az összehasonlító oldathoz vehető úton lévő résszélességet addig változtatják, amíg a készülék látómezőjében a két oldalról érkező fényintenzitás azonos nem lesz. A másik, gyakran alkalmazott fotométer típus az a készülék, amelyben egy fényút van. A fény útjába kell helyezni – küvettába töltve – az összehasonlító majd a vizsgálandó oldatot és a készülék az abszorbancia vagy a transzmittancia értékét jelzi ki.

6.2.3. Spektrofotometria

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 következőkben a spektrofotométerek felépítéséről (ld. 6.2. ábra) lesz röviden szó, a teljesség igénye nélkül.



6.2. ábra:
UV-VIS Varian Cary 50 spektrofotométer működése

A spektrofotométer fő részei – általános felépítését tekintve – a fényforrás, a fényfelbontó egység, a rés, a mintatartó, az érzékelő, valamint az adatgyűjtő és feldolgozó egység.

6.2.3.1. A fényforrás

A készülékek fényforrását attól függően kell megválasztani, hogy az UV (ultraibolya) vagy a VIS (látható) hullámhossz tartományban történik a mérés. Az ultraibolya tartományban kisfeszültségű hidrogén vagy deutérium lámpát használnak. A látható tartományban való méréshez wolfrám szálas vagy wolfrám-halogén izzólámpát alkalmaznak. Mindkét esetben a fényforrással szembeni követelmény az, hogy a mérés alatt állandó intenzitású spektrumot adjon – az adott hullámhossz tartományban.

6.2.3.2. A fényfelbontó egység

A fényfelbontó egység – spektrofotométernél monokromátornak nevezik – a fényforrás spektrumát monokromatikus nyalábokra bontja. A monokromátor fő része a prizma vagy a rács, de nem kihagyhatók a lencsék és a tükrök sem, amelyekkel a megfelelő fénysugarak kiválaszthatóak és adott irányba téríthetők. A prizmák közül az UV tartományban kvarcból, a VIS tartományban üvegből készült használható. Az optikai rácsok a fényáteresztők, a reflexiók, stb. csoportjába sorolhatók. Gyakran alkalmazzák az ún. Échlette reflexiós rácsot, amely alkalmazásának előnye – többek között – a kicsi fényveszteség.

6.2.3.3. Mintatartó

A mintatartóba, más néven a küvettába kell tölteni a vizsgálandó mintát. A mérés UV vagy VIS tartományban való megvalósításától függően az előbbi esetben kvarc, az utóbbiban üveg küvettát használnak. A küvetták a rétegvastagságban is különbözhetnek egymástól. A leggyakrabban az 1 cm-eseket használják, de vannak ennél kisebbek és nagyobbak is, például az 5 cm-es vastagságú gázküvetták.

6.2.3.4. Az érzékelő

Az érzékelők a fényintenzitás mérésére alkalmasak. Ilyen eszközök a fotocellák, a fotoelektron-sokszorozók, a fényelemek és a fotodiódák. A fotocellák és a fotoelektron-sokszorozók a működésükhöz külső áramforrást igényelnek, az utóbbi kettő működése az ún. belső fényelektromos hatáson alapul. Ezek működése a fizikai tanulmányok alapján már ismertnek tekinthető.

6.3. FÉNYABSORPCIÓ MÉRÉSÉN ALAPULÓ KÖRNYEZETI ANALITIKAI MÉRÉSEK

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, szerves 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.

ve. A felszíni vizek ammónia és ammóniumion tartalmát egyrészt a bekerülő szennyvizek, másrészt a műtrágyázás növeli. Ezek mellett vegetációs időszakban a fehérjék lebontásából is keletkezik ammónia és ammóniumion, illetve anaerob körülmények között a nitrátokból redukció útján jön létre. A talajvizek ammónia tartalma általában friss szerves eredetű szennyezésre utal. A vizekben kis koncentrációban jelenlévő fenol származékok az íz- és szaghatásuk révén okoznak gondot. A következőkben a vízminta vas tartalmának és ammóniumion tartalmának meghatározását lehet nyomon követni.

6.3.1. Vízminta vastartalmának meghatározása fotometriás módszerrel

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.

6.3.1.1. o-fenantrolinos módszer

6.3.1.1.1. A meghatározás elve

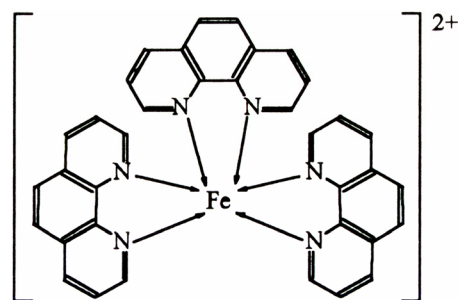
A vas(II), illetve a hidroxil-aminnal két vegyértékűvé redukált vas(III)ion savas közegben o-fenantrolinnal narancsvörös színű komplexet képez, amely színintenzitása a 0,05 – 4,00 mg/dm³ koncentráció tartományban arányos a vas(II)ion koncentrációval.

6.3.1.1.2. A mérés előkészítése

A vizsgálathoz vas(II) törzsoldatot, illetve munkaoldatot kell készíteni. A vas(II) törzsoldatot a lt. vas(II)-ammónium-szulfátból ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kell elkészíteni tömény sósavval való savanyítás után a szabványban leírtak alapján úgy, hogy az oldat 1 cm³-e 0,200 mg vas(II)iont tartalmazzon. A munkaoldatot a törzsoldatból hígítással kell elkészíteni úgy, hogy 1 cm³-e 10 µg vas(II)iont tartalmazzon. A méréshez használt reagenseket a vonatkozó szabványban megadott módon kell elkészíteni.

6.3.1.1.3. A meghatározás menete

50 cm³, előzőleg savval tartósított vízmintához adjon 2,0 cm³ ammónium-acetát puffer oldatot, majd 1 cm³ hidroxil-amin oldatot – ez a vas(III)ionok vas(II)ionná való redukálása miatt szükséges. Az oldat pH-ja lehetőség szerint 4,5 legyen. Ezt követően adjon a mintához 2 cm³ o-fenantrolin oldatot, majd hagyja állni 15 percig. A vas(II)ionok az o-fenantrolinnal narancsvörös színű komplexet képeznek (ld. 6.3. ábra). Ezt követően mérje meg az oldat abszorbanciáját – az abszorpciós maximum helyén – $\lambda = 510$ nm-en.



6.3. ábra:
A Fe²⁺ion orto-fenantrolinnal képzett komplexe

A vas(II) koncentrációjának megadásához kalibrációs görbe felvétele is szükséges. Ehhez készítse el a kalibrációs oldatsorozatot. 100 cm³-es mérőlombikokba a munkaooldatból mérjen ki 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30 cm³-t, adjon mindegyikhez 0,5 cm³ tömény salétromsavat, majd desztillált vízzel töltse jelre a lombikokat. Így az oldatok: 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 mg/dm³ vasat tartalmaznak. Az így elkészített oldatokból mérjen ki 50 – 50 cm³-t, adjon hozzájuk 2,0 cm³ ammónium-acetát puffer oldatot, 1 cm³ hidroxil-amin oldatot, majd elegyítés után 2 cm³ o-fenantrolin oldatot és napfénytől védett helyen hagyja állni azokat 15 percig. Mérje meg ezeknek az oldatoknak az abszorbanciáját, majd vegye a fel a kalibrációs görbét – a koncentráció függvényében ábrázolja az abszorbancia értékeket.

6.3.1.1.4. Az eredmény megadása

A vízminta vaskoncentrációja (mg/dm³ egységben) a kalibrációs görbe alapján közvetlenül leolvasható. 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_{Fe} : a vízminta vaskoncentrációja (mg/dm³),

c : a kalibrációs görbéről leolvasott koncentráció érték (mg/dm³),

50: a kalibráció alapjául szolgáló mintatérfogat (cm³),

V : a bemért vízminta térfogata (cm³).

6.3.1.2. Rodanidos módszer

6.3.1.2.1. A meghatározás elve

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.

6.3.1.2.2. A mérés előkészítése

A vizsgálathoz vas(II) törzsoldatot, illetve munkaoldatot kell készíteni. A vas(II) törzsoldatot a lt. vas(II)-ammónium-szulfátból ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kell elkészíteni tömény sósavval való savanyítás és KMnO_4 oldat ($c_m(\text{KMnO}_4) = 32 \text{ g/dm}^3$) adagolás – az oldat gyengén rózsaszínű legyen és maradjon – után úgy, hogy az oldat 1 cm^3 -e $0,200 \text{ mg}$ vas(III)iont tartalmazzon. A munkaoldatot a törzsoldatból hígítással kell elkészíteni úgy, hogy 1 cm^3 -e $10 \mu\text{g}$ vas(III)iont tartalmazzon.

6.3.1.2.3. A meghatározás menete

Mérjen ki 50 cm^3 , előzőleg savval tartósított vízmintát és adjon hozzá kb. $0,2 \text{ cm}^3$ kálium-permanganát oldatot – a vas(II)ionok oxidálása céljából. Elegyítse a lombik tartalmát, majd legalább 5 percig hagyja állni. Ezt követően adjon hozzá $2,0 \text{ cm}^3$ kálium-rodanid (kálium-tiocianát) oldatot és ismét elegyítse a lombik tartalmát. A vas(III)ionok reagálnak a rodanidionnal:



Ezt követően mérje meg az oldat abszorbanciáját – az abszorpciós maximum helyén –, $\lambda = 500 \text{ nm}$ -en.

A vas koncentrációjának megadásához kalibrációs görbe felvétele is szükséges. Ehhez készítse el a kalibrációs oldatsorozatot. 100 cm^3 -es mérőlombikokba a munkaoldatból mérjen ki $0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30; 40 \text{ cm}^3$ -t, adjon mindegyikhez $0,5 \text{ cm}^3$ tömény salétromsavat, majd desztillált vízzel töltsen jelre a lombikokat. Így az oldatok: $0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 \text{ mg/dm}^3$ vasat tartalmaznak. Ezt követően mérjen ki az oldatokból $50 - 50 \text{ cm}^3$ -t és adjon a mindegyikhez kb. $0,2 \text{ cm}^3$ kálium-permanganát oldatot, majd elegyítés és kb. 5 perces állás után $2,0 \text{ cm}^3$ kálium-rodanid (kálium-tiocianát) oldatot. Mérje meg az így elkészített

oldatoknak az abszorbanciáját, majd vegye a fel a kalibrációs görbét – a koncentráció függvényében ábrázolja az abszorbancia értékeket.

6.3.1.2.4. Az eredmény megadása

A vízminta vaskoncentrációja (mg/dm^3 egységben) a kalibrációs görbe alapján közvetlenül leolvasható. Ha a mintát a mérés előtt előkezelni, illetve hígítani kell, akkor az előző módszerrel ismertetett képlet alapján kell megadni a vas koncentrációját.

6.3.2. Vízminta ammóniumion tartalmának meghatározása fotometriás módszerrel

6.3.2.1. A meghatározás elve

A szabad ammóniából és az ammóniumionból felszabadított ammónia katalizátor jelenlétében reagál az oxidálószerrel és a szalicilát-ionnal és kék színű indofenol származék keletkezik. Ennek színintenzitása $0,02 - 3,5 \text{ mg}/\text{dm}^3$ koncentráció értékek között, adott hőmérsékleten az ammóniumion koncentrációval arányos.

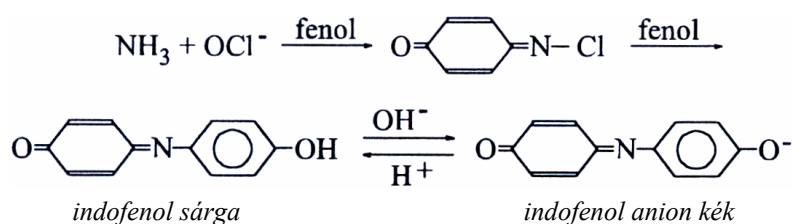
6.3.2.2. A mérés előkészítése

A meghatározást a vízben lévő többértékű kationok és az aminok zavarják. Ezek mellett zavaró hatásúak a színes és zavarosságot okozó anyagok is. Ezek eltávolítása ülepitéssel, szűréssel vagy desztillációval történik. Az ammóniumion meghatározását a mintavétel után azonnal, illetve a koncentrált kénsavval való tartósítást követően 24 órán belül el kell végezni. A méréshez szükséges oldatok tekintetében szalicilát reagenst, oxidáló reagenst és standard ammónium oldatokat kell a vizsgálati szabvány szerint készíteni. Az „A” standard oldatot kiszáritott ammónium-kloridból kell elkészíteni úgy, hogy 1 cm^3 -e $0,2 \text{ mg}$ ammóniumionnak feleljen meg. A „B” oldatot az „A” oldatból hígítással kell elkészíteni úgy, hogy 1 cm^3 -e $0,01 \text{ mg}$ ammóniumionnak feleljen meg.

6.3.2.3. A meghatározás menete

Ha a 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. Lombikba mérjen ki 50 cm^3 vízmintát, ehhez pipettázzon $5,0 \text{ cm}^3$

szalicilát reagenst, majd a lombik tartalmának elegyítése után adjon hozzá $5,0 \text{ cm}^3$ oxidáló reagenst. Ismét elegyítse a lombik tartalmát, majd állandó hőmérsékleten legalább 30, legfeljebb 60 percig hagyja állni. Ekkor az ammónia lúgos közegben, hipokloritok jelenlétében a fenollal reakcióba lép és indofenol keletkezik. Savas közegben a nem disszociált indofenol sárga színű, míg lúgos közegben az indofenol anion kék színű. A kék indofenol anion színintenzitása arányos a minta ammóniumion koncentrációjával (ld. 6.4. ábra). Ezt követően mérje meg az oldat abszorbanciáját – az abszorpciós maximum helyén –, $\lambda = 670 \text{ nm}$ -en.



6.4. ábra: NH_4^+ meghatározása

Az ammóniumion koncentrációjának megadásához kalibrációs görbe felvétele is szükséges. Ehhez készítse el a kalibrációs oldatsorozatot. 100 cm^3 -es mérőlombikokba a standard „B” oldatból mérjen ki 0,0; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 35 cm^3 -t és desztillált vízzel töltsen jelre azokat. Így ezek az oldatok: 0,0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; $3,5 \text{ mg/dm}^3$ ammóniumion koncentrációjúak. Ezt követően mérjen ki az oldatokból $50 - 50 \text{ cm}^3$ -t, majd adjon mindegyikhez $5,0 \text{ cm}^3$ 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. Mérje meg az oldatok abszorbanciáját, majd vegye fel a kalibrációs görbét. Mérés közben ügyeljen a hőmérséklet állandóságára.

6.3.2.4. Az eredmény megadása

A vízminta ammóniumion koncentrációja (mg/dm^3 egységben) a kalibrációs görbe alapján – a minta hőmérsékletének megfelelően – közvetlenül leolvasható. Hígítás esetén az ammóniumion koncentrációja a következő képlettel számítható ki:

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

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

c : a kalibrációs görbéről leolvasott koncentráció érték (mg/dm^3),

V_1 : a bemért vízminta térfogata (cm^3),

V_2 : a hígítás utáni mintatérfogat (cm^3).

FÜGGELÉK

JEGYZŐKÖNYV KEZDŐLAPJA.....	139
I. TÁBLÁZAT: KÉMIAI ELEMEL VEGYJELEI ÉS RELATÍV ATOMTÖMEGEI.....	141
II. TÁBLÁZAT: SÓSAV-, SALÉTRÓMSAV- ÉS KÉNSAV-OLDATOK TÖMEGSZÁZALÉKOS KONCENTRÁCIÓJA ÉS SŰRŰSÉGE 20°C-ON	143
III. TÁBLÁZAT: NÁTRIUM-HIDROXID- ÉS KÁLIUM-HIDROXID-OLDATOK TÖMEGSZÁZALÉKOS KONCENTRÁCIÓJA ÉS SŰRŰSÉGE 20°C HŐMÉRSÉKLETEN.....	147
IV. TÁBLÁZAT: A VÍZ SŰRŰSÉGE (ρ) t°C-on.....	149
V. TÁBLÁZAT: KALCIUM-KLORID-, KÁLIUM-KLORID- ÉS NÁTRIUM-KLORID-OLDATOK TÖMEGSZÁZALÉKOS KONCENTRÁCIÓJA ÉS SŰRŰSÉGE 20°C-ON.....	151
VI. TÁBLÁZAT: SZERVETLEN VEGYŰLETEK VÍZBEN VALÓ OLDHATÓSÁGA (G OLDÓDÓ ANYAG/100 G VÍZ AZ ADOTT HŐMÉRSÉKLETEN)	153

JEGYZŐKÖNYV KEZDŐLAPJA

Mérés helye:		
Mérés címe:		
Mérés ideje:	Mérést végző személy neve és csoportja:	Pontszám:

I. TÁBLÁZAT:

KÉMIAI ELEMELK VEGYJELEI ÉS RELATÍV ATOMTÖMEGEI

Név	Vegyjel	Rendszám	Relatív atomtömeg	Név	Vegyjel	Rendszám	Relatív atomtömeg
Aktínium	Ac	89	(277)	Lítium	Li	3	6,941
Aluminium	Al	13	26,9815	Lutécium	Lu	71	174,97
Amerícium	Am	95	(243)	Magnézium	Mg	12	24,305
Antimon	Sb	51	121,45	Mangán	Mn	25	54,938
Arany	Au	79	196,9665	Mendelévium	Md	101	(256)
Argon	Ar	18	39,948	Molibdén	Mo	42	95,94
Arzén	As	33	74,9216	Nátrium	Na	11	22,9898
Asztácium	At	85	(210)	Neodímium	Nd	60	144,24
Bárium	Ba	56	137,34	Neon	Ne	10	20,179
Berillium	Be	4	9,0122	Neptúnium	Np	93	(237,048)
Berkélium	Bk	97	(249)	Nikkel	Ni	28	58,71
Bizmut	Bi	83	208,9806	Nióbium	Nb	41	92,9064
Bór	B	5	10,81	Nitrogén	N	7	14,0067
Bróm	Br	35	79,904	Nobélium	No	102	(254)
Cérium	Ce	58	140,12	Ólom	Pb	2	207,2
Cézium	Cs	55	132,9055	Ón	Sn	50	118,69
Cink	Zn	30	65,37	Oxigén	O	8	15,994
Cirkónium	Zr	40	91,22	Ozmium	Os	76	190,2
Diszprózium	Dy	66	162,50	Palládium	Pd	46	106,4
Einsteinium	Es	99	(254)	Platina	Pt	78	195,09
Erbium	Er	68	167,26	Plutónium	Pu	94	(242)
Európium	Eu	63	151,96	Polónium	Po	84	(210)
Ezüst	Ag	47	107,869	Prazeodímium	Pr	59	140,9077
Fermium	Fm	100	(253)	Prométium	Pm	61	(145)
Fluor	F	9	18,9988	Protaktínium	Pa	91	231,0359
Foszfor	P	15	30,9738	Rádium	Ra	88	(226,025)
Francium	Fr	87	(223)	Radon	Rn	86	(222)
Gaolínium	Gd	64	157,25	Rénium	Re	75	186,2

Név	Vegyjel	Rendszám	Relatív atomtömeg	Név	Vegyjel	Rendszám	Relatív atomtömeg
Gallium	Ga	31	69,72	Réz	Cu	29	63,546
Germánium	Ge	32	72,59	Ródium	Rh	45	102,9055
Hafnium	Hf	72	178,49	Rubídium	Rb	37	85,4678
Hélium	He	2	4,0026	Ruténium	Ru	44	101,07
Hidrogén	H	1	1,0080	Stroncium	Sr	38	87,62
Higany	Hg	80	200,59	Szamárium	Sm	62	150,4
Holmium	Ho	67	164,9303	Szelén	Se	34	78,96
Indium	In	49	114,82	Szén	C	6	12,011
Iridium	Ir	77	192,22	Szilícium	Si	14	28,086
Itterbium	Yb	70	173,04	Szkandium	Sc	21	44,9559
Ittrium	Yb	39	88,9059	Tallium	Tl	81	204,37
Jód	I	53	126,9045	Tantál	Ta	73	180,9479
Kadmium	Cd	48	112,40	Technécium	Tc	43	(98,906)
Kalcium	Ca	20	40,08	Tellúr	Te	52	127,60
Kalifornium	Cf	98	(251)	Terbium	Tb	65	158,9254
Kálium	K	18	39,102	Titán	Ti	22	47,90
Kén	S	16	32,06	Tórium	Th	90	232,0381
Klór	Cl	17	35,435	Túlium	Tm	69	168,9342
Kobalt	Co	27	58,9332	Urán	U	92	238,029
Kripton	Kr	36	83,80	Vanádium	V	23	50,9414
Króm	Cr	24	51,996	Vas	Fe	26	55,847
Kúrium	Cm	96	(247)	Volfrám	W	74	183,85
Lantán	La	57	138,9055	Xenon	Xe	54	131,30
Laurencium	Lr	103	(257)				

II. TÁBLÁZAT: SÓSAV-, SALÉTRÓMSAV- ÉS KÉNSAV-OLDATOK TÖMEGSZÁZALÉKOS KONCENTRÁCIÓJA ÉS SŰRŰSÉGE 20°C-ON

w%	HCl $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	HNO ₃ $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	H ₂ SO ₄ $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$
1	1,0032	1,00364	1,0051
2	1,0082	1,00909	1,0118
3	1,0132	1,01457	1,0181
4	1,0181	1,02008	1,0250
5	1,0230	1,02563	1,0317
6	1,0279	1,03122	1,0385
7	1,0327	1,0369	1,0453
8	1,0376	1,0427	1,0522
9	1,0425	1,0485	1,0591
10	1,0474	1,0543	1,0661
11	1,0524	1,0602	1,0731
12	1,0574	1,0661	1,0802
13	1,0624	1,0721	1,0874
14	1,0675	1,0781	1,0947
15	1,0725	1,0842	1,1020
16	1,0776	1,0903	1,1094
17	1,0827	1,0964	1,1168
18	1,0878	1,1026	1,1243
19	1,0929	1,1088	1,1318
20	1,0980	1,1150	1,1394
21	1,1031	1,1213	1,1471
22	1,1083	1,1276	1,1548
23	1,1135	1,1340	1,1626
24	1,1187	1,1404	1,1704
25	1,1239	1,1469	1,1783
26	1,1290	1,1534	1,1862
27	1,1341	1,1600	1,1942
28	1,1392	1,1666	1,2023
29	1,1443	1,1733	1,2104
30	1,1493	1,1800	1,2185

w%	HCl $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	HNO₃ $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	H₂SO₄ $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$
31	1,1543	1,1867	1,2267
32	1,1593	1,1934	1,2349
33	1,1642	1,2002	1,2432
34	1,1691	1,2071	1,2515
35	1,1740	1,2140	1,2599
36	1,1789	1,2205	1,2684
37	1,1837	1,2270	1,2769
38	1,1885	1,2335	1,2855
39	1,1933	1,2399	1,2941
40	1,1980	1,2463	1,3028
41		1,2527	1,3226
42		1,2591	1,3205
43		1,2655	1,3294
44		1,2719	1,3384
45		1,2783	1,3476
46		1,2847	1,3569
47		1,2911	1,3663
48		1,2975	1,3758
49		1,3040	1,3854
50		1,3100	1,3951
51		1,3160	1,1049
52		1,3219	1,4148
53		1,3278	1,4248
54		1,3336	1,4350
55		1,3393	1,4453
56		1,3449	1,4557
57		1,3505	1,4662
58		1,3560	1,4768
59		1,3614	1,4875
60		1,3667	1,4983
61		1,3719	1,5091
62		1,3769	1,5200

w%	HCl $\rho(\text{g/cm}^3)$	HNO₃ $\rho(\text{g/cm}^3)$	H₂SO₄ $\rho(\text{g/cm}^3)$
63		1,3818	1,5310
64		1,3866	1,5421
65		1,3913	1,5533
66		1,3959	1,5646
67		1,4004	1,5760
68		1,4048	1,5874
69		1,4091	1,5989
70		1,4134	1,6105
71		1,4176	1,6221
72		1,4218	1,6338
73		1,4258	1,6456
74		1,4298	1,6574
75		1,4337	1,6692
76		1,4375	1,6810
77		1,4413	1,6927
78		1,4450	1,7043
79		1,4486	1,7158
80		1,5221	1,7272
81		1,4555	1,7383
82		1,4589	1,7491
83		1,4622	1,7594
84		1,4655	1,7693
85		1,4686	1,7786
86		1,4716	1,7872
87		1,4745	1,7951
88		1,4773	1,8022
89		1,4800	1,8087
90		1,4826	1,8144
91		1,4850	1,8195
92		1,4873	1,8240
93		1,4892	1,8279
94		1,4912	1,8312

w%	HCl $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	HNO₃ $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	H₂SO₄ $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$
95		1,4932	1,8337
96		1,4952	1,8355
97		1,4974	1,8364
98		1,5008	1,8361
99		1,5056	1,8342
100		1,5129	1,8305

III. TÁBLÁZAT:**NÁTRIUM-HIDROXID- ÉS KÁLIUM-HIDROXID-OLDATOK
TÖMEGSZÁZALÉKOS KONCENTRÁCIÓJA ÉS SŰRŰSÉGE
20°C HŐMÉRSÉKLETEN**

ρ (g/cm ³)	NaOH w%	KOH w%	ρ (g/cm ³)	NaOH w%	KOH w%
1,000	0,159	0,197	1,270	34,64	28,29
1,005	0,602	0,743	1,275	25,10	28,77
1,010	1,045	1,295	1,280	25,56	29,25
1,015	1,49	1,84	1,285	26,02	29,73
1,020	1,94	2,38	1,290	26,48	30,21
1,025	2,39	2,93	1,295	26,94	30,68
1,030	2,84	3,48	1,300	27,41	31,15
1,035	3,29	4,03	1,305	27,87	31,62
1,040	3,74	4,58	1,310	28,33	32,09
1,045	4,20	5,12	1,315	28,80	32,56
1,050	4,65	5,66	1,320	29,26	33,03
1,055	5,11	6,20	1,325	29,73	33,50
1,060	5,56	6,74	1,330	30,20	33,97
1,065	6,02	7,28	1,335	30,67	34,43
1,070	6,47	7,82	1,340	31,14	34,90
1,075	6,93	8,36	1,345	31,62	35,36
1,080	7,38	8,89	1,350	32,10	35,82
1,085	7,83	9,43	1,355	32,58	36,28
1,090	8,28	9,96	1,360	33,06	36,73
1,095	8,74	10,49	1,365	33,54	37,19
1,100	9,19	11,03	1,370	34,03	37,65
1,105	9,64	11,56	1,375	34,52	38,10
1,110	10,10	12,08	1,380	35,01	38,56
1,115	10,55	12,61	1,385	35,50	39,01
1,120	11,01	13,14	1,390	36,00	39,46
1,125	11,46	13,66	1,395	36,49	39,92
1,130	11,92	14,19	1,400	36,99	40,37

ρ (g/cm ³)	NaOH w%	KOH w%	ρ (g/cm ³)	NaOH w%	KOH w%
1,135	12,37	14,70	1,405	37,49	40,82
1,140	12,83	15,22	1,410	37,99	41,26
1,145	13,28	15,74	1,415	38,49	41,71
1,150	13,73	16,26	1,420	38,99	42,15
1,155	14,18	16,78	1,425	39,49	42,60
1,160	14,64	17,29	1,430	40,00	43,04
1,165	15,09	17,81	1,435	40,51	43,048
1,170	15,54	18,32	1,440	41,03	43,92
1,175	15,99	18,84	1,445	41,55	44,36
1,180	16,44	19,35	1,450	42,07	44,79
1,185	16,89	19,86	1,455	42,59	45,23
1,190	17,34	20,37	1,460	43,12	45,66
1,195	17,80	20,88	1,465	43,64	46,09
1,200	18,25	21,38	1,470	44,17	46,53
1,205	18,71	21,88	1,475	44,69	46,96
1,210	19,16	22,38	1,480	45,22	47,39
1,215	19,62	22,88	1,485	45,75	47,82
1,220	20,07	23,38	1,490	46,27	48,25
1,225	20,53	23,87	1,495	46,80	48,67
1,230	20,98	24,37	1,500	47,33	49,10
1,235	21,44	24,86	1,505	47,85	49,53
1,240	21,99	25,36	1,510	48,38	4,95
1,245	22,36	25,85	1,515	48,90	50,38
1,250	22,82	26,34	1,520	49,44	50,80
1,255	23,27	26,83	1,525	49,97	51,22
1,260	23,73	27,32	1,530	50,50	51,64
1,265	24,19	27,80			

IV. TÁBLÁZAT: A VÍZ SŰRŰSÉGE (ρ) t°C-ON

Hőmérséklet t(°C)	Sűrűség ρ (g/cm ³)	Hőmérséklet t(°C)	Sűrűség ρ (g/cm ³)
0	0,99987	27	0,99654
1	0,99993	28	0,99626
2	0,99997	29	0,99597
3	0,99999	30	0,99567
4	1,00000	31	0,99537
5	0,99999	32	0,99505
6	0,99997	33	0,99473
7	0,99993	34	0,99440
8	0,99988	35	0,99406
9	0,99981	36	0,99371
10	0,99973	37	0,99336
11	0,99963	38	0,99299
12	0,99952	39	0,99262
13	0,99940	40	0,99224
14	0,99927	45	0,99024
15	0,99913	50	0,98807
16	0,99897	55	0,98573
17	0,99880	60	0,98324
18	0,99862	65	0,98059
19	0,99843	70	0,97781
20	0,99823	75	0,97489
21	0,99802	80	0,97183
22	0,99780	85	0,96865
23	0,99756	90	0,96534
24	0,99732	95	0,96192
25	0,99707	100	0,95838
26	0,99681		

**V. TÁBLÁZAT: KALCIUM-KLORID-, KÁLIUM-KLORID-
ÉS NÁTRIUM-KLORID-OLDATOK TÖMEGSZÁZALÉKOS
KONCENTRÁCIÓJA ÉS SŰRŰSÉGE 20°C-ON**

w%	CaCl ₂ ρ(g/cm ³)	KCl ρ(g/cm ³)	NaCl ρ(g/cm ³)
1	1,0070	1,0046	1,0053
2	1,0148	1,0110	1,0125
4	1,0316	1,0239	1,0268
6	1,0486	1,0369	1,0413
8	1,0659	1,0500	1,0559
10	1,0835	1,0633	1,0707
12	1,1015	1,0768	1,0857
14	1,1198	1,0905	1,0009
16	1,1386	1,1043	1,1162
18	1,1578	1,1185	1,1319
20	1,1775	1,1328	1,1478
22		1,1474	1,1640
24		1,1623	1,1804

VI. TÁBLÁZAT:
SZERVETLEN VEGYÜLETEK VÍZBEN VALÓ OLDHATÓSÁGA
(g OLDÓDÓ ANYAG/100 g VÍZ AZ ADOTT HŐMÉRSÉKLETEN)*

Vegyület képlete	Oldhatóság (g oldódó anyag/100 g víz az adott hőmérsékleten)				
	0°C	20°C	50°C	80°C	100°C
AgNO ₃	115,0	222,0	455,0	669,0	952,0
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	61,0	75,4	97,0	-	166,0
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	31,2	36,4	52,2	73,0	89,0
BaCl ₂ ·2H ₂ O	30,7	35,7	43,6	52,4	58,8
Ba(NO ₃) ₂	5,0	9,2	17,1	27,2	34,2
CaCl ₂ ·6H ₂ O	59,5	74,5	102(30)	-	-
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	102,0	129,3	195,9(40)	-	-
CoCl ₂ ·6H ₂ O	41,6	53,6	-	-	-
CoSO ₄ ·7H ₂ O	25,5	36,2	55,2	70,0	83,0
CuCl ₂ ·2H ₂ O	70,7	77,0	87,4	99,2	107,9
Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	81,8	125,1	-	-	-
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	-	-	168,0	207,8	-
CuSO ₄ ·5H ₂ O	14,3	20,7	33,3	53,6	75,4
FeCl ₂ ·4H ₂ O	-	68,0	82,5	100,0	-
FeSO ₄ ·7H ₂ O	15,6	26,5	47,6	-	-
FeCl ₃	-	-	-	525	537
H ₃ BO ₃	2,6	5,0	11,5	23,7	40,2
HgCl ₂	3,6	6,5	13,0	24,2	54,1
KBr	53,5	65,2	80,2	95,0	104,0
K ₂ CO ₃ ·2H ₂ O	105,5	110,5	121,2	139,8	155,7
KCN	-	71,6(25)	81	-	122
KCl	27,6	34,0	42,6	51,1	56,7
K ₂ CrO ₄	58,2	61,7	66,8	72,1	75,6
K ₂ Cr ₂ O ₇	5,0	12,0	34,0	61,0	80,0

* A táblázat a 100 g vízben oldódó vízmentes anyag mennyiségét adja meg g-ban. A kristályvíz a telített oldattal egyensúlyban lévő hidratált formát adja meg.

Vegyület képlete	Oldhatóság (g oldódó anyag/100 g víz az adott hőmérsékleten)				
	0°C	20°C	50°C	80°C	100°C
$K_3[Fe(CN)_6]$	31,0	43,0	64,0	81,8	91,0
$KHCO_3$	22,4	33,2	52,0	-	-
KI	127,5	144,0	168,0	192,0	208,0
$KMnO_4$	2,8	6,4	16,9	-	-
KNO_2	278,8	298,4	-	-	412,8
KNO_3	13,3	31,6	85,5	169,0	246,0
$KOH \cdot 2H_2O$	-	-	140	-	178
K_2SO_4	7,3	11,1	16,5	21,4	21,1
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	52,8	54,5	59,0	66,0	73,0
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	-	35,5	45,6(40)	-	-
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	63,4	73,9	98,1	-	-
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$	53,2	-	-	-	-
NH_4Cl	29,4	37,2	50,4	65,6	77,3
NH_4NO_3	118,3	192,0	344,0	580,0	871,0
$(NH_4)_2SO_4$	70,6	75,4	84,0	95,3	103,3
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	1,3	2,7	10,5	-	-
$Na_2CO_3 \cdot H_2O$	-	50,5(30)	-	45,8	45,5
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	7,0	21,5	-	-	-
$NaCl$	35,7	36,0	37,0	38,4	39,8
$NaHCO_3$	6,9	9,6	14,4	19,7	23,6
$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	57,9	85,2	138,2(40)	-	-
$NaHPO_4 \cdot 12H_2O$	1,7	7,7	-	-	-
NaI	-	-	-	296,0	302,0
$NaNO_2$	72,1	84,5	104,1	132,6	163,2
$NaNO_3$	73,0	88,0	114,0	148,0	180,0
$NaOH$	-	109,0	145,0	-	347,0
$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$	1,5	11,0	43,0	81,0	108,0
$Na_2S \cdot 9H_2O$	12,4	18,8	28,5(40)	-	-
Na_2SO_4	-	-	46,7	43,7	42,5
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	52,5	70,0	-	-	-
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	53,9	64,2	-	-	-

Vegyület képlete	Oldhatóság (g oldódó anyag/100 g víz az adott hőmérsékleten)				
	0°C	20°C	50°C	80°C	100°C
NiSO₄·7H₂O	27,2	37,0	50,1	63,2	76,7
Pb(NO₃)₂	38,8	56,5	85,0	115,0	-
SbCl₃	601,6	913,4	1917,0	-	-
SnCl₂	83,9	269,8(15)	-	-	-
SrCl₂·6H₂O	43,5	52,9	72,4	-	-
Sr(NO₃)₂·H₂O	52,7	64,0	83,8	-	139,0
ZnSO₄·7H₂O	41,9	54,4	-	-	-
ZnSO₄·H₂O	-	-	-	86,6	80,8

FELHASZNÁLT IRODALOM

- ERDEY L. – MÁZOR L.(szerk.) 1974: *Analitikai kézikönyv*
Műszaki Könyvkiadó, Budapest
- ERDEY L. 1969: *Bevezetés a kémiai analízisbe*
Tankönyvkiadó, Budapest
- MONOKI I. – DR.SZATMÁRINÉ GÁL M. 1996: *Alapmérések*
KIADÓHÁZ, Budapest
- LÉVAI T. 2002: *Analitika I.*
Környezetgazdálkodási Intézet, Budapest
- DR. KÖMIVES J.(szerk.) 1999: *Környezeti analitika*
Műegyetemi Kiadó, Budapest
- DR. INCZÉDY J. 1972: *A kémiai analízis alapvető módszerei*
Kézirat, Veszprém
- DR. INCZÉDY J. 1972: *A kémiai analízis alapvető módszerei*
Kézirat, Veszprém
- DR. INCZÉDY J. 1972: *A kémiai analízis alapvető módszerei*
Kézirat, Veszprém
- RÓZSAHEGYI M. – WAJAND J. 1991: *575 kísérlet a kémia tanításához*
Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest
- FODOR I. 2001: *Környezetvédelem és regionalitás Magyarországon*
Dialog Campus Kiadó, Budapest
- NÉMETH B. 1971: *Kémiai táblázatok*
Műszaki Könyvkiadó, Budapest
- BÁNYAI É. – KOCSIS E. – DR.MÁZOR L. – DR. RÁDY GY. 1960: *Analitikai zsebkönyv*
Műszaki Könyvkiadó, Budapest

- MSZ 21853/1–76
- MSZ ISO 10396
- MSZ ISO 5667–1
- MSZ ISO 6107–2
- MSZ ISO 5667–3
- MSZ 12750/2–71
- MSZ 21470–1
- MSZ 448/11–86
- MSZ 448/15–82
- MSZ 12750/16–1998
- MSZ 448/21–86
- MSZ 448–20
- MSZ ISO 5813
- MSZ 12750/6–71
- MSZ 448/13–83
- MSZ 448/22–85
- MSZ 448/32–77
- MSZ 448/4–83
- MSZ 448/6–80
- Varian Inc. – UV-VIS Varian Cary 50 Series Spectrophotometer
(<http://www.varianinc.com/cgi-bin/nav?products/spectr/uv/cary50/cary50&cid=LJQKNHIFI>)
- SPEKTRUM-3D katalógus 2002