

Potenciometria

1. Potenciometriás mérőcella (galváncella)

Elektromotoros erő (EME): $EME = E_{\text{indikátor}} - E_{\text{referencia}}$

1.1. Ha az indikátorelektród elsőfajú (valamilyen fém, M/M^{n+} , pl. Ag/Ag^+):

Nernst-egyenlet: $E_{ind} = E_0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln[M^{n+}] = E_0 + \frac{0,059}{n} \cdot \log[M^{n+}]$

1.2. Ha az indikátorelektród ionszelektív:

Kationszelektív (pl. Ca^{2+}):
(mivel z előjele +) $E_{ind} = E_0 + \frac{0,059}{2} \cdot \log[Ca^{2+}]$

Anionszelektív (pl. Cl^-):
(mivel z előjele -) $E_{ind} = E_0 - \frac{0,059}{2} \cdot \log[Ca^{2+}]$

pH szelektív (üvegelektród): $E_{\text{üveg}} = E_0 + \frac{0,059}{1} \cdot \log[H^+] = E_0 - 0,059 \cdot pH$

**Ha az üvegelektródot (vagy egyéb ionsz. elektródot)
pufferoldatokkal előzőleg kalibráljuk:**

$$E_{\text{üveg}} = E_0 - S \cdot pH$$

ahol:

E_0 : tengelymetszet, S : meredekség

1. Potenciometriás mérőcella (galváncella)

1.3. Ha az indikátorelektrod redoxi (valamilyen inert fém, pl. Pt):

Nernst-Peters egyenlet:
$$E_{ind} = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[ox.]}{[red.]} = E^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg \frac{[ox.]}{[red.]}$$

ahol: [ox.] a redoxi rendszer oxidált formájának koncentrációja
[red.] a redoxi rendszer redukált formájának koncentrációja

Példa: Fe²⁺ ionokat titrálunk kálium-permanganát mérőoldattal potenciometriásan (Pt-kalomel elektródpárral):

Az egyenértékpontig (a titrált rendszerrel számolunk):
$$E_{ind} = E^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Az egyenértékpontban: az elektródpotenciál a két redoxi rendszer standard (E⁰), (vagy formál-E^{0'}) potenciáljának súlyozott számtani átlaga:

$$E_{ind, \text{éép.}} = \frac{E_{Fe}^0 + 5 \cdot E_{Mn}^{0'}}{1+5}$$

ahol E^{0'} a formálpotenciál:

$$E_{Mn}^{0'} = E_{Mn}^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg [H^+]^8 = E_{Mn}^0 - \frac{8 \cdot 0,059}{5} \cdot pH$$

Az éép. után (a titráló rendszerrel számolunk):

$$E_{ind} = E^0 + \frac{0,059}{5} \cdot \lg \frac{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

Kromatográfiás módszerek

.

1. Megoszlási hányados (K)

$$K_i = \frac{C_{i,s}}{C_{i,m}} = \frac{m_{i,s}}{V_s} \cdot \frac{V_m}{m_{i,m}} = \frac{n_{i,s} \cdot M_i}{V_s} \cdot \frac{V_m}{n_{i,m} M_i} = \frac{n_{i,s}}{n_{i,m}} \cdot \frac{V_s}{V_m} = k_i \cdot \beta$$

K_i : az i-edik komponens megoszlási hányadosa,

$C_{i,s}$, $C_{i,m}$: az i-edik komponens koncentrációja az álló (s, solid), ill. a mozgó (m, mobile) fázisban ,

$m_{i,s}$, $m_{i,m}$: az i-edik komponens mennyisége az álló (s, solid), ill. a mozgó (m, mobile) fázisban,

$n_{i,s}$, $n_{i,m}$: az i-edik komponens molszáma az álló (s, solid), ill. a mozgó (m, mobile) fázisban,

V_s , V_m : az álló (s, solid), ill. a mozgó (m, mobile) fázis térfogata,

$\beta = V_m / V_s$: fázisarány,

k_i : az i-edik komponens retenciós tényezője

2. Az oszlopon töltött idő (retenciós idő, t_R)

$$t_{Ri} = \frac{L}{v_i} = \frac{L}{v_0} \cdot (1 + k_i) = \frac{V}{w_0} \cdot (1 + k_i) = t_0 \cdot (1 + k_i) = t_{si} + t_0$$

- t_0 : az eluens áthaladási ideje a rendszeren (holtidő) (s),
 t_{Ri} : az i-edik komp. áthaladási ideje a rendszeren (a beadagolástól a detektorban megjelenő csúcsmaximumig) (s),
 $t_{Si} = t_{Ri} - t_0$: az i-edik komp. tartózkodási ideje az állófázison (ban) (s),
 L : a kolonna hossza (m),
 v_0 : az eluens sebessége (m/s),
 w_0 : az eluens térfogatárama (m³/s)
 v_i : az i-edik komp. Sebessége (m/s),

így
$$k_i = \frac{t_{Ri} - t_0}{t_0}$$

3. Szelektivitási tényező (α)

$$\alpha = \frac{K_i}{K_j} = \frac{k_i \cdot \beta}{k_j \cdot \beta} = \frac{k_i}{k_j}$$

- K_i : az i-edik komponens megoszlási hányadosa,
 K_j : a j-edik komponens megoszlási hányadosa,
 k_i : az i-edik komponens retenciós tényezője,
 k_j : a j-edik komponens retenciós tényezője ,
 β : fázisarány,

α -t úgy írjuk fel, hogy a hányados értéke nagyobb legyen, mint 1
ha $\alpha=1$, akkor az i-edik és j-edik komponens az adott kromatográfiás
körülmények között nem választható szét egymástól

4. A kromatográfiás csúcsból számítható paraméterek

σ : a csúcs szélesedését leíró paraméter (a Gauss-görbe szórási paramétere)

$w = 4\sigma$: az inflexiós pontokban húzott érintők által az alapvonalból kimetszett szakasz

A csúcs szélessége az oszlop végén:

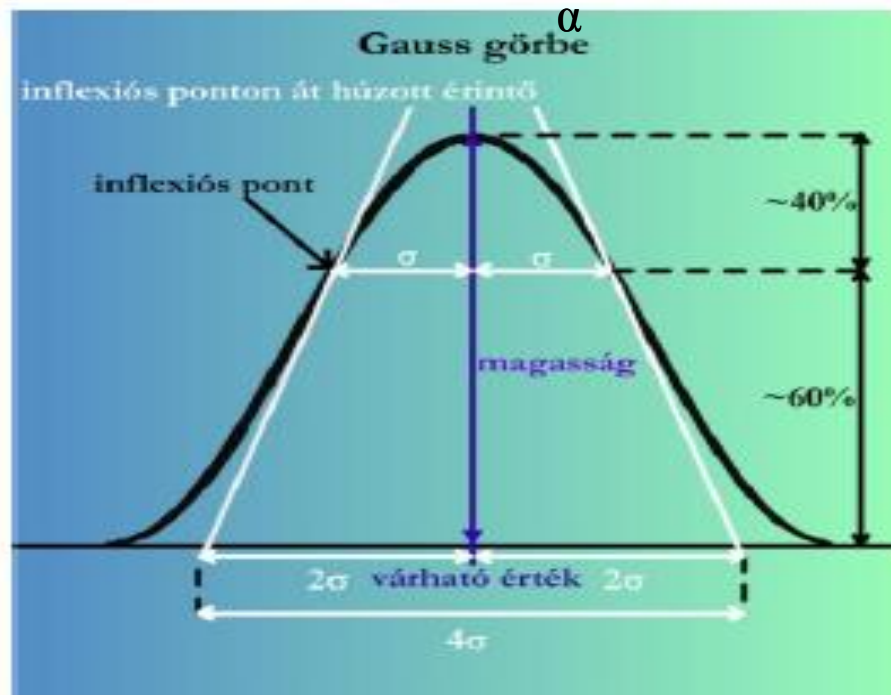
Az elméleti tányérszám:

$$\sigma_L^2 = (\sigma_t \cdot v)^2 = \sigma_t^2 \cdot (L^2/t_R^2) = H \cdot L$$

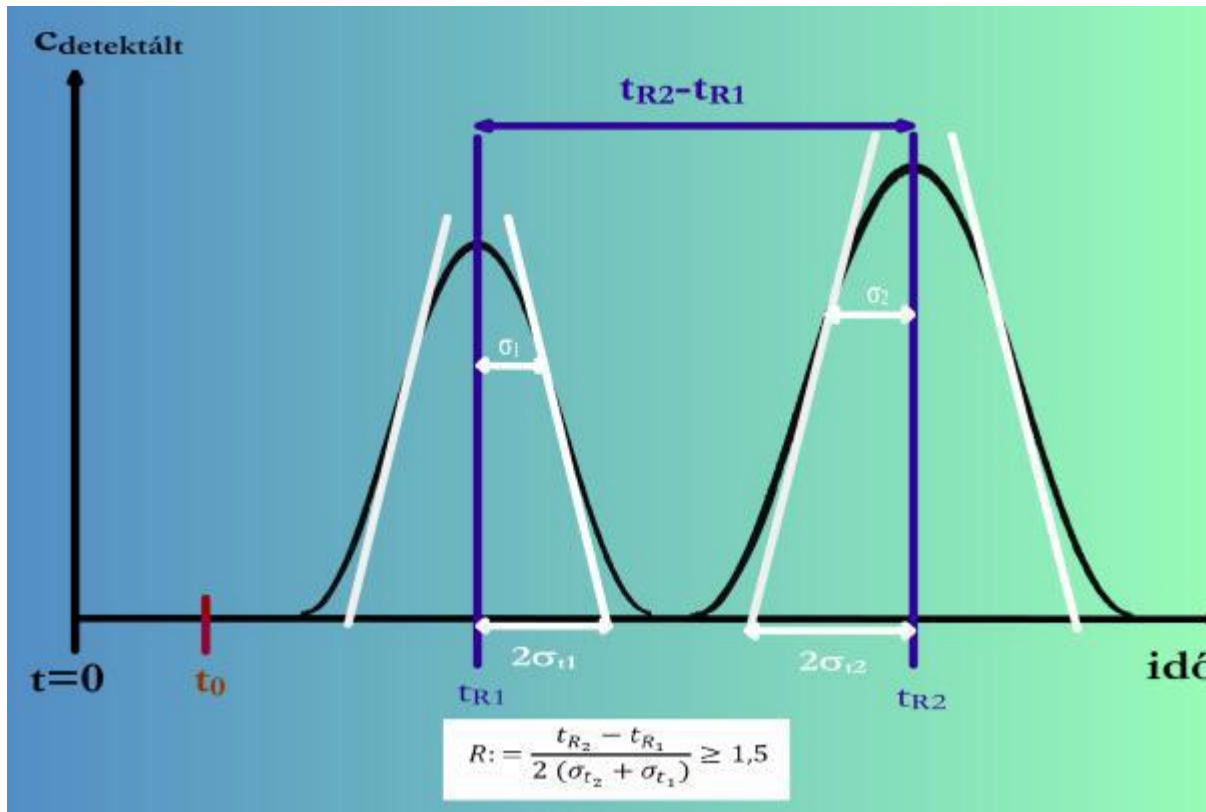
$$N = L/H = t_R^2 / \sigma_t^2$$

$$N = 16 \cdot (t_R^2 / w^2)$$

ahol: **L** az oszlophossz
H elméleti tányérmagasság
v átlagos haladási sebesség



5. Felbontóképesség (R_s , resolution)



t_{R1} , t_{R2} : a két szomszédos csúshoz tartozó bruttó retenciós idők (s),
 σ_1 , σ_2 : a két szomszédos csúcs(Gauss görbe) szélességi paramétere (s)

Alapvonalon történő elválasztás feltétele: $R_s \geq 1,5$

5. Felbontóképesség(R_s , resolution)

$$R \cong \frac{\sqrt{N}}{4} (\alpha - 1) \frac{\bar{k}}{\bar{k} + 1}$$

ahol

$$\alpha = \frac{k_2}{k_1} = \frac{K_2 \frac{V_s}{V_m}}{K_1 \frac{V_s}{V_m}} = \frac{K_2}{K_1} > 1$$

$$\bar{k} = \frac{k_1 + k_2}{2}$$

Spektroszkópiai módszerek

.

1.1. Az elektromágneses sugárzás hullámjellemzői

- **Hullámhossz (λ , nm):** a szinusz hullám két egymás utáni, azonos fázisú és azonos iránytangensű pontja közötti távolság.
- **Frekvencia (ν , 1/s):** az időegységre eső hullámok száma.
- **Hullámszám (ν , 1/cm):** az hosszúságegységre eső hullámok száma ($1/\lambda$).
- **A frekvencia független az anyagi közegtől, viszont a hullámhossz közeghatár átlépésekor változik!**
- **Összefüggések:**

$$c = \lambda \cdot \nu$$

$$n = c_0/c$$

ahol:	c (m/s)	a sugárzás (fény) sebessége
	c_0 (m/s)	a sugárzás (fény) sebessége vákuumban
	ν (s ⁻¹)	a sugárzás frekvenciája
	λ (m)	a sugárzás hullámhossza
	n	törésmutató (a vákuumra vonatkoztatva)

és $c_0 \sim 3 \times 10^8$ m/s = 300.000 km/s

1.2. Az elektromágneses sugárzás, mint részecske:

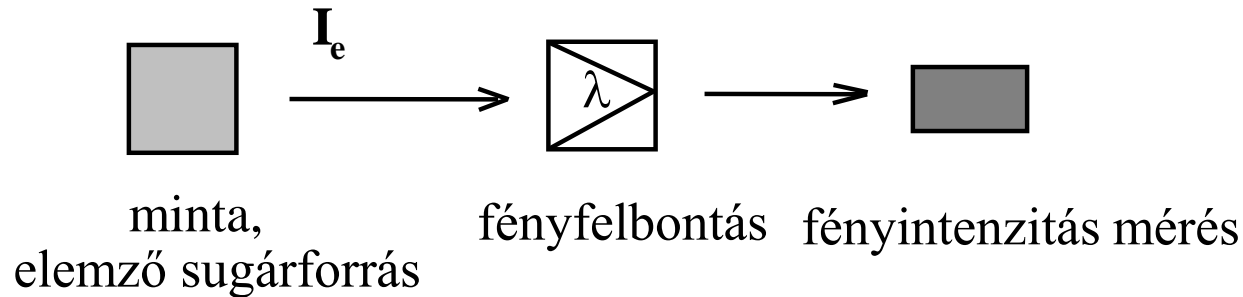
- A sugárzás diszkrét energiacsomagok (fotonok) sorozata (árama).
- Az anyaggal (atom, molekula) energiakicserélődéssel járó kölcsönhatásba lép (elnyelődik, vagy az anyag kibocsájtja).
- Egy adott foton energiáját a Planck-egyenlet adja meg:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot c / \lambda$$

ahol:	E (Joule)	a foton energiája
	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	Planck-állandó
	$\nu \text{ (s}^{-1}\text{)}$	a sugárzás frekvenciája
	$\lambda \text{ (m)}$	a sugárzás hullámhossza
	$c \text{ (m/s)}$	a hullám terjedési sebessége

2. Atomspektroszkópia

2.1. Atomemissziós módszer

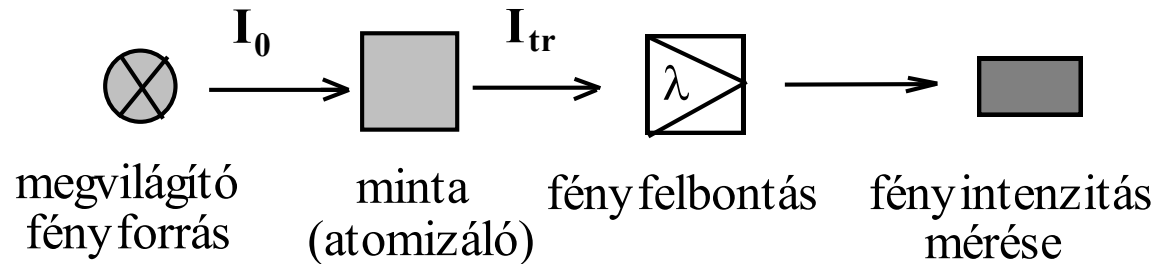


Scheibe-Lomakin törvény:

$$I_e = k_e \cdot l \cdot c$$

- I_e :** a sugárforrásból kijövő monokromatikus fénysugár intenzitása
 k_e : állandó (a kalibrációs függvény meredeksége)
 c : az analát koncentrációja a mintában

2.2. Atomabszorpciós módszer



Lambert-Beer törvény:

$$A = -\lg \frac{I_{tr}}{I_0} = -\lg T = k_a \cdot c$$

A: abszorbancia (-)

T: transzmittancia (-, vagy %)

I_0 : a mintára besugárzott monokromatikus fénysugár intenzitása

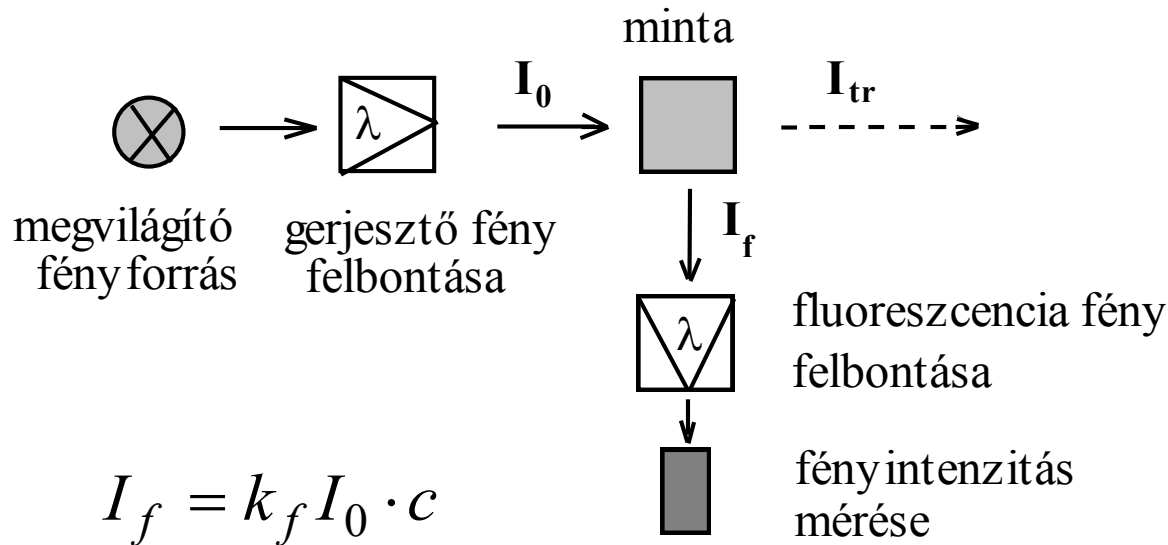
I_{tr} : a mintán áthaladt monokromatikus fénysugár intenzitása

k_a : állandó (a kalibrációs függvény meredeksége)

c: az analát koncentrációja a mintában

3.1 Molekulaemissziós módszer (fluorimetria)

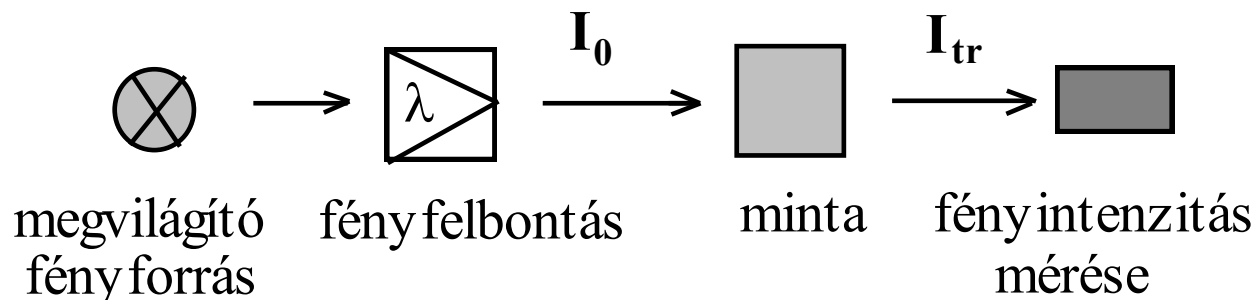
a



- I_0 :** a mintára besugárzott monokromatikus fénysugár intenzitása
- I_{tr} :** a mintán áthaladt monokromatikus fénysugár intenzitása
- I_f :** a mintából kijövő fluoreszcens fénysugár intenzitása
- k_f :** állandó (a kalibrációs függvény meredeksége)
- c :** az analát koncentrációja a mintában

3.2. Molekulaabszorpciós módszer (UV-VIS spektrofotometria)

b



Lambert-Beer törvény:

$$A = -\lg \frac{I_{tr}}{I_0} = -\lg T = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

- A:** abszorbancia (-)
T: transzmittancia (-, vagy %)
 I_0 : a mintára besugárzott monokromatikus fénysugár intenzitása
 I_{tr} : a mintán áthaladt monokromatikus fénysugár intenzitása
 ε : moláris abszorpciós koefficiens ($\text{dm}^3/\text{mol} \cdot \text{cm}$)
c: az analát koncentrációja a mintában (mol/dm^3)
l: a fény úthossza a mintában (cm)

Az abszorbancia additivitása

- Ha egy oldatban az adott hullámhosszon több komponens is elnyel a mért abszorbancia az egyes komponensek abszorbanciáinak összege:

- $$\mathbf{A} = \Sigma \mathbf{A}_i = \mathbf{A}_1 + \mathbf{A}_2 + \dots + \mathbf{A}_n = \varepsilon_1 \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot l \cdot c_2 + \dots + \varepsilon_n \cdot l \cdot c_n$$

- **Kétkomponensű elegy összetételének meghatározása:**

- Két olyan hullámhosszon (λ_1, λ_2) mérünk, ahol mindkét komponens elnyel:

- 1. Először meghatározzuk a tiszta komponensek moláris abszorpciós

koefficienseit a két hullámhosszon ($\varepsilon_{11}, \varepsilon_{12}, \varepsilon_{21}, \varepsilon_{22}$),

- 2. Megmérjük az elegy abszorbanciáját a két hullámhosszon ($\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2$)

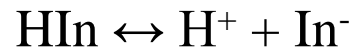
- 3. Megoldjuk a 2 db két ismeretlenes (c_1, c_2) egyenletet:

- $$\mathbf{A}_1 = \varepsilon_{11} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{12} \cdot l \cdot c_2$$

- $$\mathbf{A}_2 = \varepsilon_{21} \cdot l \cdot c_1 + \varepsilon_{22} \cdot l \cdot c_2$$

Egyensúlyi állandó meghatározása

Pl. egy indikátor, mint gyenge sav disszociációs egyensúlya:



savas forma bázisos (lúgos) forma

Egy λ =**állandó hullámhosszon**, ahol mindkét forma elnyel valamilyen mértékben, három pH értéknél mérünk:

1. **pH₁ = 0** (erősen savas közeg): itt az indikátor (gyenge sav) gyakorlatilag nem disszociál, csak **HIn** formában van jelen, melynek elnyelése:

$$A_{\text{HIn}} = \varepsilon_{\text{HIn}} \cdot l \cdot c$$

Ebből ismert c konc. oldat esetén ε_{HIn} meghatározható.

2. **pH₂ = 14** (erősen lúgos közeg): itt az indikátor (gyenge sav) teljesen disszociál, csak **In⁻** formában van jelen, melynek elnyelése:

$$A_{\text{In}} = \varepsilon_{\text{In}} \cdot l \cdot c$$

3. **pH₃ ~ pK_i** környékén: az indikátor részlegesen disszociál, mindkét forma jelen van, melyek elnyelése:

$$A = A_{\text{HIn}} + A_{\text{In}} = \varepsilon_{\text{HIn}} \cdot l \cdot c_{\text{HIn}} + \varepsilon_{\text{In}} \cdot l \cdot c_{\text{In}}$$

és mivel: $c = c_{\text{HIn}} + c_{\text{In}}$, a két egyenletből c_{HIn} és c_{In} számítható.

Az egyensúlyi állandó: $K_i = (\text{H}^+) \cdot (\text{In}^-) / (\text{HIn}) = 10^{-\text{pH}_3} \cdot c_{\text{In}} / c_{\text{HIn}}$