

1. Klasszikus analitikai módszerek

.

Az analitikai kémia definíciója:

Az analitikai kémia az anyagok minőségi és mennyiségi elemzésének módszereit, az elemzés általános lépéseit és szempontjait, a módszerek alkalmazási lehetőségeit, valamint az elemzési eredmények értékelésének és megbízhatóságának kérdéseit tárgyalja.

Elnevezések:

vizsgálati anyag: az elemzés tárgya (pl. folyóvíz)

minta (rész minta): a vizsgálati anyag azon részlete, amit elemezni fogunk (pl. a folyóból kivett víz). Rész minta: ha a mintát több részre osztva elemezzük.

analát: a vizsgálandó komponens(ek) a mintában (pl. cianidok a folyóvízben)

mátrix: az analát melletti egyéb, kísérő komponensek együttese a mintában.

Az analitikai feladat jellege:

- **Minőségi elemzés:**
- mely komponensek vannak jelen a mintában, ezen belül
- **azonosítás (identification),** egy vagy több komponens minőségére vonatkozó feltételezés igazolása, pl.: az aszpirin tableta fő tömege acetilszalicilsav,
- **kimutatás (detection):** a mintában a keresett komponens jelen van / nincs jelen.
- **Mennyiségi elemzés:**
- **mérés, meghatározás (measurement, determination):** a kérdéses komponens koncentrációjának, mennyiségének meghatározása.
- **Szerkezet, tulajdonságok jellemzése (szerkezetfelderítés).**

A minőségi és a mennyiségi elemzés nem különülhet el élesen. Kimutatás esetében tudnunk kell, hogy mi az a határ, mely felett az adott módszerrel már észleljük a komponens jelenlétét; mennyiségi elemzés esetén biztosnak kell lennie, hogy a kívánt összetevőt, és csak azt mérjük, valamint általában meg kell adni, hogy az alkotó jelentős vagy kis mennyiségben van jelen.

Az analitikai mérések típusai:

Klasszikus mérés: csak (pontos) térfogat- és tömegmérő eszközök használatával megoldható,

- **gravimetria** (tömeg szerinti elemzés)
- **titrimetria** (térfogatmérésen alapuló elemzés, pl. sav-bázis titrálás)

Műszeres mérések: egyéb mérőeszközökre (műszerekre) is szükség van

- **Elektroanalitikai módszerek** (potenciometria, konduktometria)
- **Spektroszkópiai módszerek** (AAS, AES, UV-VIS, IR, Fluorimetria)
- **Kromatográfiás módszerek** (GC, HPLC)

Direkt mérés: A kapott jelből közvetlenül következtetünk az analát mennyiségére, koncentrációjára (pl. pH méréskor: elektródpotenciál \rightarrow H⁺ ion konc. \rightarrow pH)

Indirekt mérés: Egy másik anyag mennyiségének pontos mérésével következtetünk az analát mennyiségére, koncentrációjára (pl. titrálásakor).

Jellemző koncentráció tartományok:

Klasszikus mérések: 10^{-1} - 10^{-3} mol/dm³ (mol/l, M)

Műszeres mérések: 10^{-3} - 10^{-12} mol/dm³ (mol/l, M)

Egyéb koncentrációfajták:

ppm (part per million): egy rész a millió részhez, pl. 1 mg/kg=1 mg/1.000.000 mg
vizes oldatoknál (mivel $\rho_{\text{víz}} = 1$ kg/l) 1 ppm= 1 mg/l

ppb (part per billion): pl 1 μ g/l, **ppt** (part per trillion): pl 1 ng/l

Prefixumok:	milli-	10^{-3}	femto-	10^{-15}
	mikro-	10^{-6}	atto-	10^{-18}
	nano-	10^{-9}	zepto-	10^{-21}
	piko-	10^{-12}	yocto-	10^{-24}

Példa az analitikai módszerek fejlődésére:

Az 1920-as években: 1 vizsgálathoz szükséges minta: kb. 100 mg

Napjainkban: 1 vizsgálathoz szükséges minta: kb. 1 ng

Pl., ha egy 1g tömegű rovarból 1 ng mintát lehet kinyerni, manapság elég egy példány belőle, míg hajdan kellett: $100 \text{ mg}/1 \text{ ng} = 10^{-1} \text{ g}/10^{-9} \text{ g} = 10^8$ db, vagyis 100 millió db (100 t)

2. Klasszikus analitikai módszerek

Gravimetria (tömeg szerinti elemzési módszer)

Titrimetriás módszerek (térfogat szerinti elemzési módszerek):

- **sav-bázis titrálások** (acidi-alkalometria)
- **csapadékos titrálások** (argentometria)
- **komplexbépzésen alapuló titrálások** (komplexometria, kelatometria)
- **redoxi titrálások** (permanganometria, jodometria, kromatometria, bromatometria, aszkorbinometria)

Példa: Zsírok/olajok szabad zsírsavtartalmának (savszámának) meghatározása

Gyakorlati jelentősége: a szabad zsírsavtartalom befolyásolja a termék fogyaszthatóságát ill. az olajok keményíthetőségét (margarin gyártás).

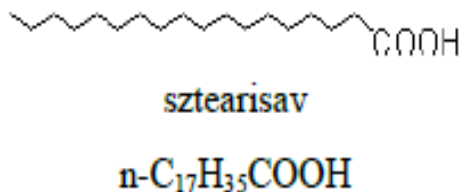
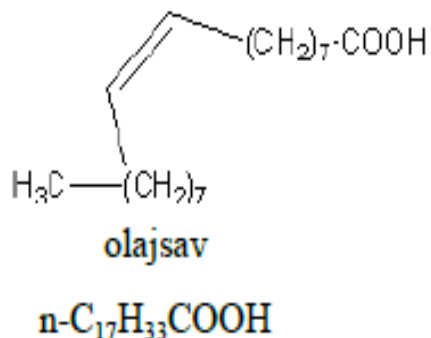
Az analitikai feladat: szabad zsírsav mennyiségi meghatározása

A minta: állati zsír, növényolaj (**1. ábra**)

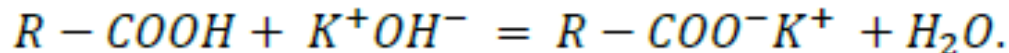
Analát: szabad zsírsav (ált. hosszú szénláncú telített vagy telítetlen karbonsav)

Mátrix: főleg zsír vagy olaj (glicerín észter), víz, aldehid)

1. ábra: Telített (sztearinsav) ill. telítetlen (olajsav) zsírsav



A meghatározás alapja: sav-bázis reakció



A meghatározás lépései:

- 1. Mintavétel: reprezentatív** (a minta összetétele legyen azonos a vizsgálati anyag átlagos összetételével).
- 2. Mintaelőkészítés:** szilárd szennyezők, víz eltávolítása (olvasztás után szűrőpapíron történő szűrés, majd oldás dietil-éterben).
- 3. Titrálás:**

3.1. Mérőoldat készítése

A mérőoldat erős bázis (lúg), célszerűen alkoholos KOH oldat (mivel szerves anyagot titrálunk, ami vízben nem oldódik).

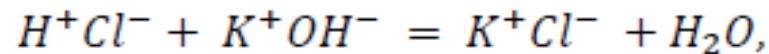
Készítése: KOH vizes oldatához etanolt adunk, majd az oldatot leszűrjük (így a kicsapódott K_2CO_3 szilárd formában kiszűrhető)

3.2 Mérőoldat faktorozása:

A mérőoldat pontos koncentrációjú oldat. Ha pontos beméréssel nem készíthető el (lásd KOH oldat karbonátosodása), akkor koncentrációját faktorozással állapítjuk meg:

$$c_{\text{valódi}} = c_{\text{névleges}} \cdot f$$

A faktorozást ismert koncentrációjú (faktorozott) sósav mérőoldattal végezzük:



Az egyenértékpontban: $n_{\text{KOH}} = n_{\text{HCl}} \rightarrow V_{\text{KOH}} \cdot c_{n, \text{KOH}} \cdot f_{\text{KOH}} = V_{\text{HCl}} \cdot c_{n, \text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}}$

így:

$$f_{\text{KOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}}}{V_{\text{KOH}} \cdot c_{n, \text{KOH}}}$$

A sósav mérőoldat faktorozása:

A sósav mérőoldat szintén nem készíthető el pontos beméréssel (a tömény sósav oldat illékony) így azt is faktorozni kell. A faktorozáshoz szilárd KHCO_3 -ot használunk, amely a sav-bázis titrálások egyik **titeralapanyaga** (pontosan bemérhető, stabil, sztöchiometrikus összetételű, így belőle pontos konc. oldat készíthető).

A faktorozási (titrálási) reakció: $\text{KHCO}_3 + \text{HCl} = \text{K}^+\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

A sósavoldat faktora:

$$\text{mivel } n_{\text{KHCO}_3} = n_{\text{HCl}} \rightarrow m_{\text{KHCO}_3} / M_{\text{KHCO}_3} = V_{\text{HCl}} \cdot c_{n, \text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}}$$

$$\text{így: } f_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{KHCO}_3}}{M_{\text{KHCO}_3} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}}$$

Egyéb sav-bázis titeralapanyagok:

Savak faktorozásához: bórax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kiizzított Na_2CO_3

Lúgok faktorozásához: nátrium-oxalát ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

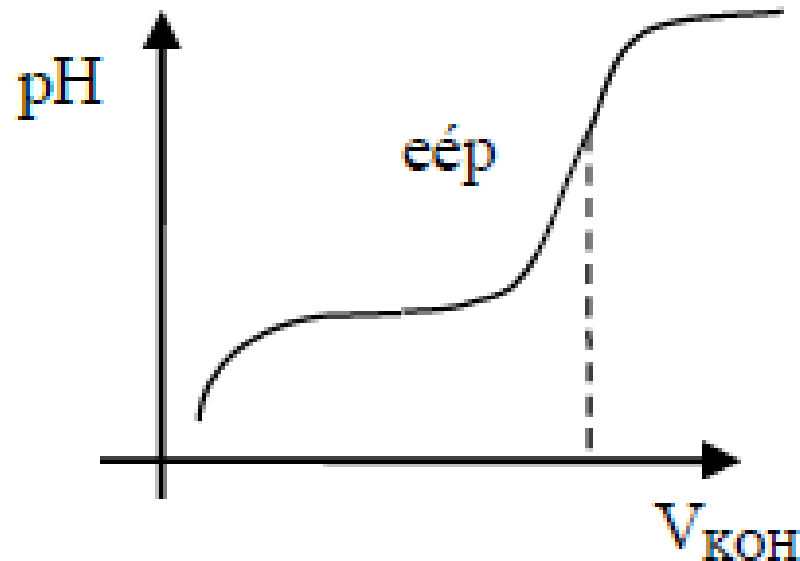
3.3. Titrálás

A titrálás menete a titrálási görbén követhető. A görbe inflexiós pontja: a titrálás egyenértékpontja.

Titrálási görbe: a titrálás során változó valamelyik paraméter (pl. a pH) a mérőoldatfogyás (V_{KOH} , ml) vagy a titráltsági fok (α_{T} , %) függvényében ábrázolva.

$$\alpha_{\text{t}} = \frac{\text{a hozzáadott reagens mennyisége}}{\text{a mérendővel egyenértékű reagens mennyisége}}$$

2. ábra. Sav-bázis titrálási görbe



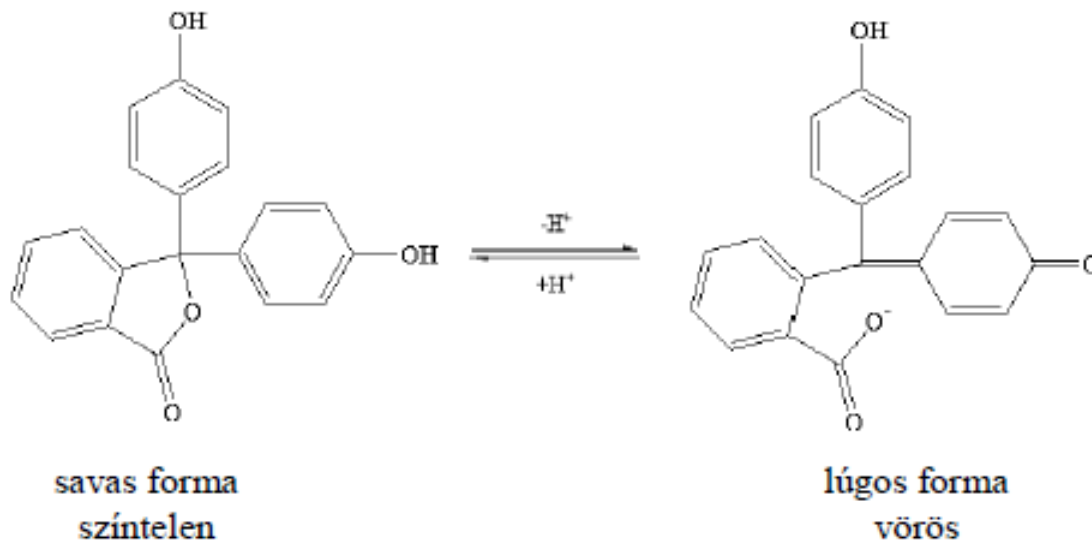
Végpontjelzés:

Végpont: ahol a titrálást befejezzük (pl. az a pH érték)

Egyenértékpont: ahol a két anyagmennyiség (titrálendő anyagé ill. titrálószeré) sztöchiometriailag egyenértékű.

Végpont megállapítása: kémiai indikátorral történik, amely egy bizonyos pH értéknél (átcsapási pH, átcsapási pont) színt vált. A színváltozás oka az indikátor kémiai szerkezetének megváltozása (**3. ábra**). A cél, hogy az indikátor színátcsapása minél közelebb essen az egyenértékpont (a görbén az inflexiós pont) pH-jához.

3. ábra. A fenolftalein indikátor szerkezete ($\text{pH}_{\text{átcsapás}} = 8,8$)



4. Az eredmény megadása

Savszám = 1 gramm olaj(zsír) szabad zsírsavtartalmának közömbösítéséhez szükséges KOH mennyisége mg-ban kifejezve.

A savszám kiszámítása a titrálás eredményéből:

$$\text{savszám} = \frac{V_{KOH}[ml] \cdot c_{KOH} \left[\frac{mmol}{ml} \right] \cdot 56,1 \left[\frac{mg}{mmol} \right]}{m_{olaj}[g]},$$

$V_{KOH}[ml]$: KOH mérőoldatfogyás a végpontig

$c_{KOH} \left[\frac{mmol}{ml} \right]$: KOH mérőoldat koncentrációja

$m_{olaj}[g]$: olaj tömege.

$$\left. \begin{array}{l} V_{KOH}[ml]: KOH \text{ mérőoldatfogyás a végpontig} \\ c_{KOH} \left[\frac{mmol}{ml} \right]: KOH \text{ mérőoldat koncentrációja} \end{array} \right\} n_{KOH} = n_{zsírsav}$$

Az eredmény helyes megadása:

Sok mérés statisztikája alapján tudjuk, hogy a savszám meghatározás megbízhatósága 0,5%, vagyis a mérés relatív hibája 0,5%.

Mért érték = valódi érték + hiba

hiba = rendszeres hiba + véletlen hiba

Abszolút hiba = mért érték – valódi érték

Relatív hiba = $\frac{\text{abszolút hiba}}{\text{valódi érték}} \cdot 100\%$

5. Zavaró hatások

A mintában, az analát mellett lévő kísérő anyagok (mátrix) zavarhatják a meghatározást, ezt összefoglaló néven **mátrixhatásnak** nevezik.

Kétféle zavaró hatás (mátrixhatás) van:

- **interferencia:** a mátrix valamelyik komponense ugyanolyan jelet ad, mint az analát (pl. az is fogyaszt lúgot, ugyanúgy, mint a szabad zsírsav)
- **mátrixhatás:** a mátrix nem ad ugyanolyan jelet, mint az analát, de befolyásolja a mérés érzékenységét, s ezáltal az eredményt.

A mátrixhatás eredménye: egy mindig fellépő (rendszeres) hiba

A savszám meghatározásnál a mintában lévő bizonyos aldehidek

interferenciát okozhatnak (Cannizzaro reakció):



ui. a keletkező karbonsav is fogyaszt lúgot → rendszeres hiba

Növényi olajok savszáma:

Nyersolaj: <10

Fogyasztásra alkalmas olaj: < 1

Keményítésre (margarin gyártáshoz) alkalmas olaj: < 0,1

6. Teljes zsírsavtartalom (szappanszám) meghatározás

összes zsírsav = szabad zsírsav + észterben kötött zsírsav

szappanszám: 1 g olajban(zsírban) lévő összes zsírsav közömbösítéséhez szükséges KOH mennyisége mg-ban.

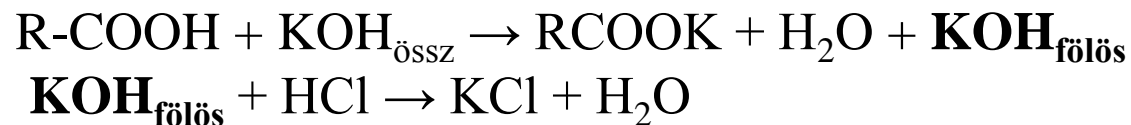
Szappanszám = savszám + észterszám

Meghatározás:

Mivel az észterben kötött zsírsav felszabadítása (az észter elhidrolizálása) lassú, nem tudunk közvetlenül titrálni, ezért **visszatitrálást** alkalmazunk:

1. A mintát **ismert mennyiségű**, fölös alkoholos KOH-al főzzük (a zsíradékot elszappanosítjuk, az észterekből K-szappanok keletkeznek).
2. A fölös KOH-t sósav mérőoldattal visszatitráljuk.

Az eredmény kiszámítása:



$$n_{\text{KOH, összes}} = n_{\text{KOH, zsírsav}} + n_{\text{KOH, fölös}} = n_{\text{KOH, zsírsav}} + n_{\text{HCl}}$$

$$\text{szappanszám} \left[\text{mg} \frac{\text{KOH}}{\text{g}} \text{olaj, zsír} \right] = \frac{(n_{\text{KOH}} - n_{\text{HCl}}) \cdot M_{\text{KOH}}}{m}$$

Sav-bázis titrálások (acidi-alkalimetria)

1. Alapfogalmak

sav: disszociáció során az oldószer (víz) hidroxónium ion koncentrációját növeli (Arrhenius): $HA + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + A^-$ ($HCl + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + Cl^-$)

bázis: disszociáció során az oldószer (víz) hidroxidion koncentrációját növeli:
 $BOH + H_2O \leftrightarrow BOH_2^+ + OH^-$ ($CH_3NH_2 + H_2O \leftrightarrow CH_3NH_3^+ + OH^-$)

A víz, mint oldószer: sav és bázis egyaránt $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$

A disszociációs állandó:

$$K'_v = \frac{[H_3O^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Az ionszorzat:

$$K_v = [H_3O^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

mivel

$$[H_2O] = \frac{1000g/l}{18g/mol} = 55,5mol/l$$

negatív logaritmusát véve ($pX = -\lg X$):

$$pK_v = pH + pOH = 14$$

erős sav: vízben teljes mértékben disszociál, így $[H_3O^+] = c_{\text{sav}},$
 $pH = -\lg c_{\text{sav}}$

erős bázis: vízben teljes mértékben disszociál, így $[OH^-] = c_{\text{bázis}},$
 $pOH = -\lg c_{\text{bázis}}$

gyenge sav: vízben csak részlegesen disszociál, így $[H_3O^+] \neq c_{\text{sav}},$

disszociációs reakció: $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$

disszociációs állandó:

$$K_s = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

példa: 0.1 M ecetsav ($K_s = 10^{-5} \text{ M}$)

mivel: $[H^+] = [A^-]$ és $c_{\text{sav}} = [A^-] + [HA]$

$$K_s = 10^{-5} \text{ M} = \frac{[H^+]^2}{c_{\text{sav}} - [H^+]} \rightarrow [H^+]^2 = 10^{-6} \rightarrow [H^+] = 10^{-3} \rightarrow pH = 3$$

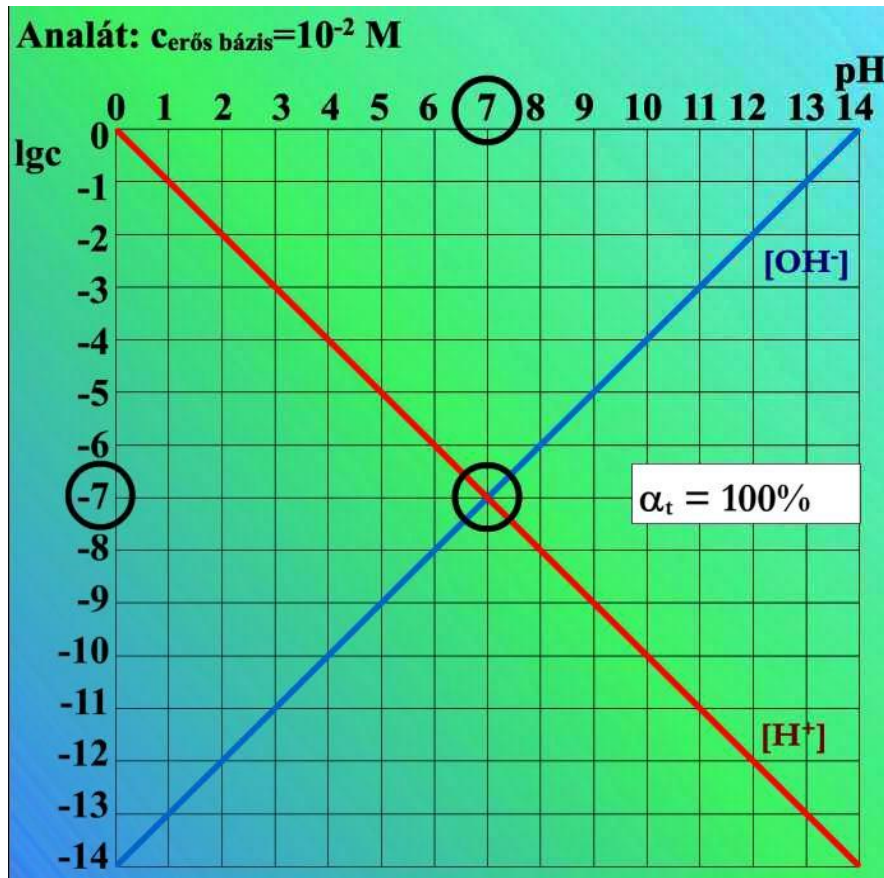
mivel feltételezzük, hogy a nevezőben $[H^+]$ a c_{sav} mellett elhanyagolható.

$$\alpha_T (\%) = \frac{[H^+]}{[HA]} = \frac{10^{-3} \text{ M}}{10^{-1} \text{ M}} \cdot 100\% = 1\%$$

2. Erős savak (bázisok) titrálása

Mivel az erős sav (bázis) teljes mértékben disszociál a titrálás menetét (a pH-t) csak a H^+ ill. OH^- ionok befolyásolják. Így a titrálási reakció: $H^+ + OH^- = HOH$
Ennek megfelelően, egyértékű savak (bázisok) titrálásánál az egyenértékpontban: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} M$ (a víz disszoc. alapján) $\rightarrow pH = 7$

2.1. A titrálási folyamat követése: logaritmikus egyensúlyi diagram (1)



x koordináta: pH

y koordináta: lg c,

ahol $c = [H^+]$ vagy $[OH^-]$

Egy egyenes egyenlete:

$$y = a \cdot x + b,$$

$$\lg [H^+] = -pH,$$

$$\lg [OH^-] = \lg K_v + pH = -14 + pH,$$

mert:

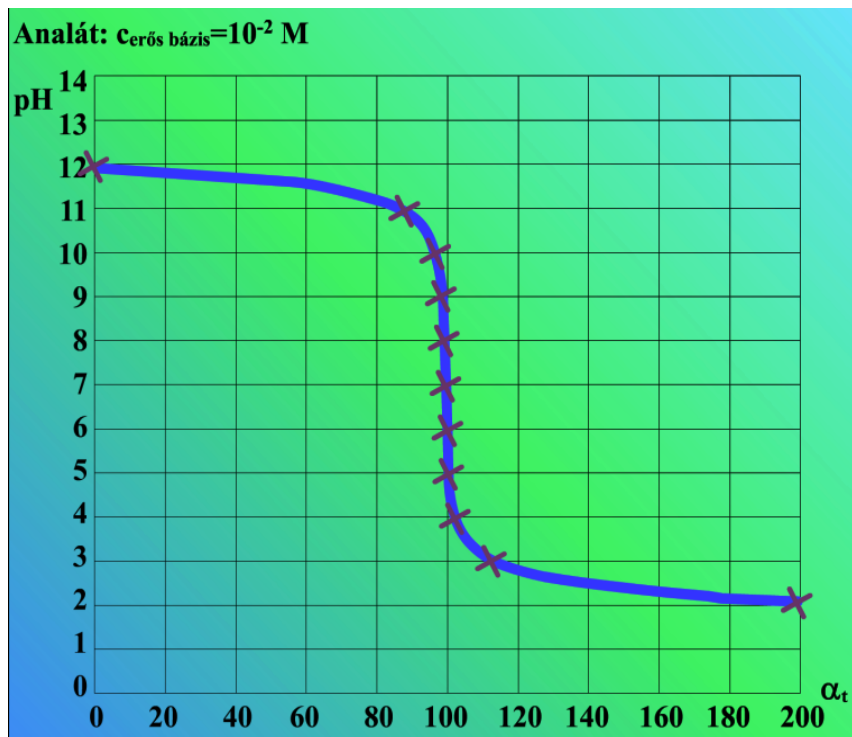
$$\lg K_v = \lg [H^+] + \lg [OH^-]$$

$$\lg K_v = -pH + \lg [OH^-]$$

2.2. A titrálási folyamat követése: titrálási görbe (2)

Fél-logaritmikus diagram: az egyenértékpont környékén a pH meredeken változik

A görbe rajzolása során a hozzáadott mérőoldat térfogatát (a hígulást) nem vesszük figyelembe, úgy számolunk, hogy az analát térfogata egyenlő a kiindulási térfogattal! Gyak. számításoknál az x tengelyen $V_{\text{mérőoldat}}$ szerepel.



	α_t (%)	Koncentráció	pOH	pH
Alutitrált	0	$[\text{OH}^-] = c_0 = 10^{-2}$ M	2	12
	90	$[\text{OH}^-] = 10^{-2} \cdot (1-0.9) = 10^{-3}$ M	3	11
	99	$[\text{OH}^-] = 10^{-2} \cdot (1-0.99) = 10^{-4}$ M	4	10
	99.9	$[\text{OH}^-] = 10^{-2} \cdot (1-0.999) = 10^{-5}$ M	5	9
e.ép.	100	$[\text{OH}^-] = [\text{H}^+] = 10^{-7}$ M	7	7
Túltrált	100.1	$[\text{H}^+]_{\text{fölös}} = 10^{-2} \cdot (1.001-1) = 10^{-5}$ M		5
	101	$[\text{H}^+]_{\text{fölös}} = 10^{-2} \cdot (1.01-1) = 10^{-4}$ M		4
	110	$[\text{H}^+]_{\text{fölös}} = 10^{-2} \cdot (1.1-1) = 10^{-3}$ M		3
	200	$[\text{H}^+]_{\text{fölös}} = 10^{-2} \cdot (2-1) = 10^{-2}$ M		2

2.3. Titráltsági fok, titrálási hiba

A titrálás előrehaladását a titráltsági fokkal (α_T , %), jóságát, pontosságát a (relatív) titrálási hibával (h_{rel} , %) jellemezzük.

Titráltsági fok:

100% alatt:
$$\alpha_T = \frac{\text{megtitr.anyagmennyiség}}{\text{kiind.anyagmennyiség}} = \frac{\text{kiind.anyagmenny.} - \text{akt.anyagmenny.}}{\text{kiind.anyagmenny.}}$$

$$\alpha_T = \frac{V_0 \cdot c_0 - V_{akt.} \cdot c_{akt.}}{V_0 \cdot c_0} = \frac{c_0 - c_{akt.}}{c_0}$$

100% fölött:
$$\alpha_T = 1 + \frac{a \cdot \text{titr.szer.fölös.mennyisége}}{\text{kiind.anyagmenny.}} = 1 + \frac{c_{fölös}}{c_0}$$

(Mivel eltekintünk a térfogatnövekedéstől : $V_0 = V_{akt.}$)

Titrálási hiba: 100 % alatt:

$$h_{rel} (\%) = \frac{\text{meg.nem.titr.anyagmenny.}}{\text{kiind.anyagmenny}} = \frac{V_{akt.} \cdot c_{akt.}}{V_0 \cdot c_0} \cdot 100\% = \frac{c_{akt.}}{c_0} \cdot 100\% \dots$$

Mivel a titrálás végén: $c_{akt.} = c_{végpont}$

$$h_{rel}(\%) = \frac{c_{végpont}}{c_0} \cdot 100\%$$

Titrlási hiba: 100 % fölött:

$$h_{\text{rel}} (\%) = \frac{a \cdot \text{titr.szer.fölös} \cdot \text{mennyisége}}{\text{kiind.anyagmenny.}} = \frac{C_{\text{fölös}}}{c_0} \cdot 100\%$$

A hiba előjele:

Alutitráltságnál: negatív (-)

Tútitráltságnál: pozitív (+)

Egyenértékpontban: az egyenértékpontban is van hiba, mivel a víz disszociációjából az oldatban 10^{-7} M koncentrációban H^+ és OH^- ionok vannak.

$$\text{Így } h_{\text{rel., eép.}} = - \frac{10^{-7} \text{ M}}{10^{-2} \text{ M}} \cdot 100\% = - 10^{-3} \% = -0.001 \%$$

Klasszikus analitikai módszereknél a megengedett hiba : ± 0.1 %

Megjegyzés : α_T és $h_{\text{rel.}}$ összefügg, előjelesen: $\alpha_T - h_{\text{rel.}} = 100 \%$

Vagy: alutitráltságnál: $\alpha_T + h_{\text{rel. abszolút}} = 100 \%$ (90% - (-10%) = 100%)

tútitráltságnál: $\alpha_T - h_{\text{rel. abszolút}} = 100 \%$ (110% - 10% = 100%)

2.4. Végpontjelzés: kémiai indikátorokkal

A kémiai indikátorok maguk is (nagyon) gyenge savak ill. gyenge bázisok, amelyek az oldat pH-jától függően disszociálnak. A disszociált (In^-) és nem disszociált (HIn) forma színe más-más.

Pl. egy gyenge sav típusú indikátor esetén: $\text{HIn} = \text{H}^+ + \text{In}^-$

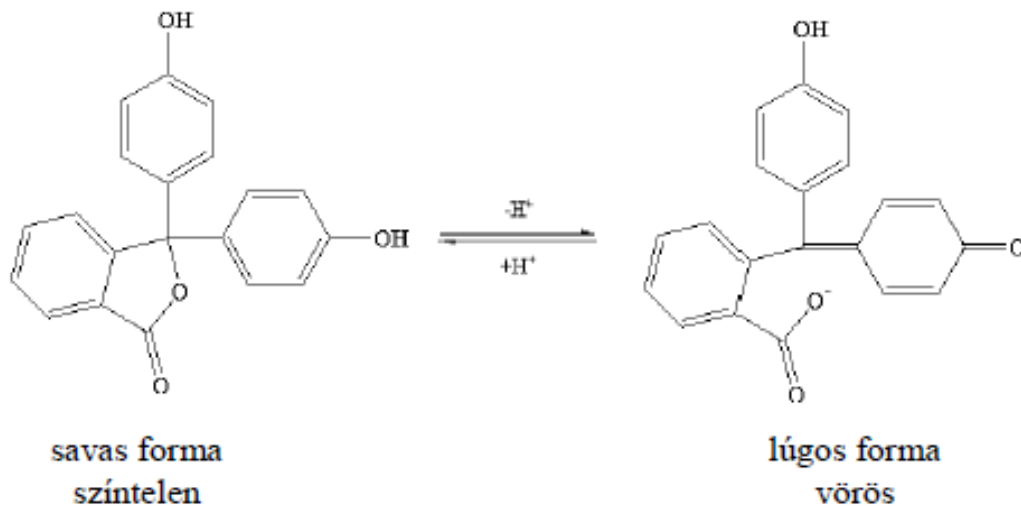
és:

$$K_I = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

Átmeneti szín: amikor $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ vagyis: $K_I = [\text{H}^+]$ ill. $\text{p}K_I = \text{pH}$

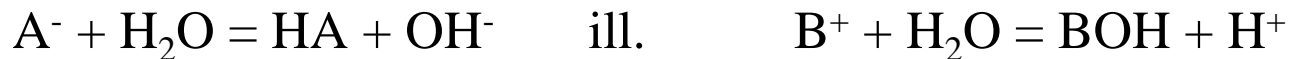
ahol $\text{p}K_I$: indikátorexponens

Átcsapási tartomány: $1/10 \leq \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \leq 10$, vagyis $\Delta\text{pH} = 2$ (a szemünk hibája miatt)

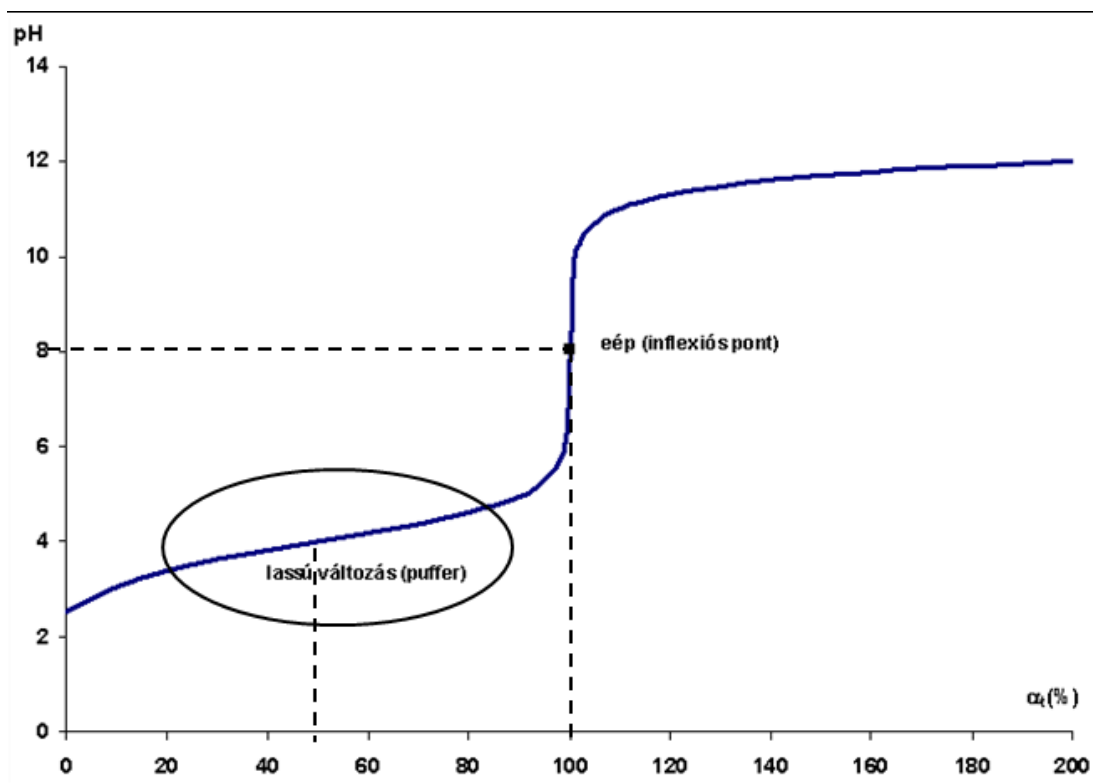


3. Gyenge savak (bázisok) titrálása. Titrálási görbe

- a görbe meredek szakasza rövidebb, mint egy ugyanolyan konc. erős sav (bázis) esetén (savnál magasabb, bázisnál alacsonyabb pH-ról indulunk).
- az e.é.pont savak esetén mindig $\text{pH}=7$ fölött, bázisok esetén mindig alatta van (oka: a gyenge sav (ill. bázis) sója az egyenértékpontban hidrolizál:



- a görbe emelkedő szakaszán a pH igen lassan változik, a görbének itt inflexiós pontja van (pufferhatás)



4. Pufferek

A pufferek (tompító oldatok) az erős savak, ill. bázisok hatását csökkentik (tompítják): a pufferolt oldat pH-ja a hozzáadott erős sav (bázis) hatására kevésbé változik, mint egy sima vizes oldaté (pl. sóoldaté).

Pufferek összetétele:

- gyenge sav + a gyenge sav erős bázissal alkotott sója (pl. ecetsav + Na-acetát)
- gyenge bázis + a gyenge bázis erős savval alkotott sója (pl. ammónia + ammónium-klorid)

A pufferoldat működése:

1. Acetát pufferhez sósavat adunk:

Kezdetben a pufferben van : Na^+ , CH_3COO^- , H^+ , CH_3COOH

Reakció a sósavval: az erős sav kiszorítja sójából a gyengét (a sok H^+ hatására a gyenge sav disszociációja visszaszorul):



Végeredmény: az eredeti H^+ konc. (így a pH) csak kis mértékben nő.

2. Acetát pufferhez NaOH-t adunk:

Reakció a NaOH-val : az erős bázis a gyenge savval sót képez

Végeredmény: a nem disszociált sav koncentrációja csökken, az acetát ionoké nő, így a disszociációs egyensúlynak megfelelően az eredeti H^+ koncentráció csökken, így a pH kis mértékben nő.

Csapadékos titrálások (argentometria)

Alapjuk: a mérendő ion (X^-) rosszul oldódó csapadékot képez az Ag^+ ionnal:

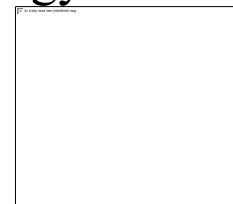


A csapadékképzési reakció gyors és sztöchiometrikus. Az egyenértékpontot a keletkező csapadék oldhatósági szorzata határozza meg.

Híg oldatokban:

$$L_{AgX} = [Ag^+] \cdot [X^-]$$

Az egyenértékpontban: $[Ag^+] = [X^-] = \sqrt{L_{AgX}}$



A mérőoldat:	<i>AgNO₃</i>	(ezüst-nitrát)
A segédmérőoldatok lehetnek:	<i>NH₄SCN</i> <i>KSCN</i> <i>KCl</i> <i>NaCl</i>	(ammónium-rodanid) (kálium-rodanid) (kálium-klorid) (natrium-klorid)
Az analát lehet: X^-	halogenid: <i>Cl⁻</i> ; <i>Br⁻</i> ; <i>I⁻</i>	(klorid) (bromid) (jodid)
	vagy pszeudohalogenid: <i>CN⁻</i> ; <i>SCN⁻</i>	(cianid) (tiocianát = rodanid)

1. Csapadékok oldhatósága

Jellemzése:

1.1. Oldhatósági szorzat: ha $n \cdot A^{m+} + m \cdot B^{n-} = \underline{A_n B_m}$

akkor $L_{A_n B_m} = [A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$

a konc. helyett valójában aktivitásokat kellene írunk, de híg oldatokban a kettő u.az.

1.2. Oldhatóság, oldékonyság (solubility):

$$S_{A_n B_m} = \frac{1}{n} [A^{m+}]^n = \frac{1}{m} [B^{n-}]^m$$

Példa: $L_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-] = 10^{-10} M^2$

és $S_{AgCl} = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{L_{AgCl}} = 10^{-5} M$

$$L_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{4-}] = 10^{-12} M^3$$

és $S_{Ag_2CrO_4} = \frac{1}{2} [Ag^+] = [CrO_4^{4-}] = 6,3 \cdot 10^{-5} M$

mivel $L_{Ag_2CrO_4} = [2x]^2 \cdot [x] = 4x^3 = 10^{-12} M^3$

$$x = \sqrt[3]{\frac{10^{-12}}{4}} = 6,3 \cdot 10^{-5} M$$

2. Végpontjelzési módszerek

Csoportosítás: az indikátor működése alapján

1. csapadékos indikálás (**Mohr**-féle módszer)
2. komplexometriás indikálás (**Volhard**-féle módszer)

2.1. Csapadékos indikálás (Mohr-féle módszer)

Titrálási reakció: $\text{Ag}^+ + \text{X}^- = \underline{\text{AgX}}$ $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$

Indikálási reakció: $2 \text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} = \underline{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$

Feltétel: semleges közeg, mert

savas közegben: $2 \underline{\text{CrO}_4^{2-}} + 2 \text{H}^+ = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

lúgos közegben: $2 \text{Ag}^+ + \text{OH}^- = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}^+$

A CrO_4^{2-} ion azért alkalmas indikátornak, mert az AgCl csapadék oldhatósága rosszabb, mint az Ag₂CrO₄ csapadéké, így az AgNO_3 hozzáadásakor (a titrálás során) először az AgCl csapadék válik le, majd a Cl^- ionok elfogyása után (a végpontban) kezd el leválni az Ag₂CrO₄ csapadék. Ennek feltétele a megfelelő CrO_4^{2-} koncentráció beállítása a titrálandó oldatban.

2.2. Komplexometriás indikálás (Volhard-féle módszer)

Titrálási reakció:	$\text{Ag}^+ + \text{X}^- = \underline{\text{AgX}} \quad \text{X}^- = \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CN}^-, \text{SCN}^-$
Visszatitrálás:	$\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- = \underline{\text{AgSCN}}$
Indikálási reakció:	$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{SCN}^- = \text{Fe}(\text{SCN})_3 \quad \text{- komplex}$
Közeg:	erősen savas

A visszatitrálás alkalmazásának oka: erősen savas közegben a Mohr-módszer nem működik, mert az $\underline{\text{Ag}_2\text{CrO}_4}$ csapadék feloldódik, ugyanakkor a $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ komplex erősen savas közegben is stabil.

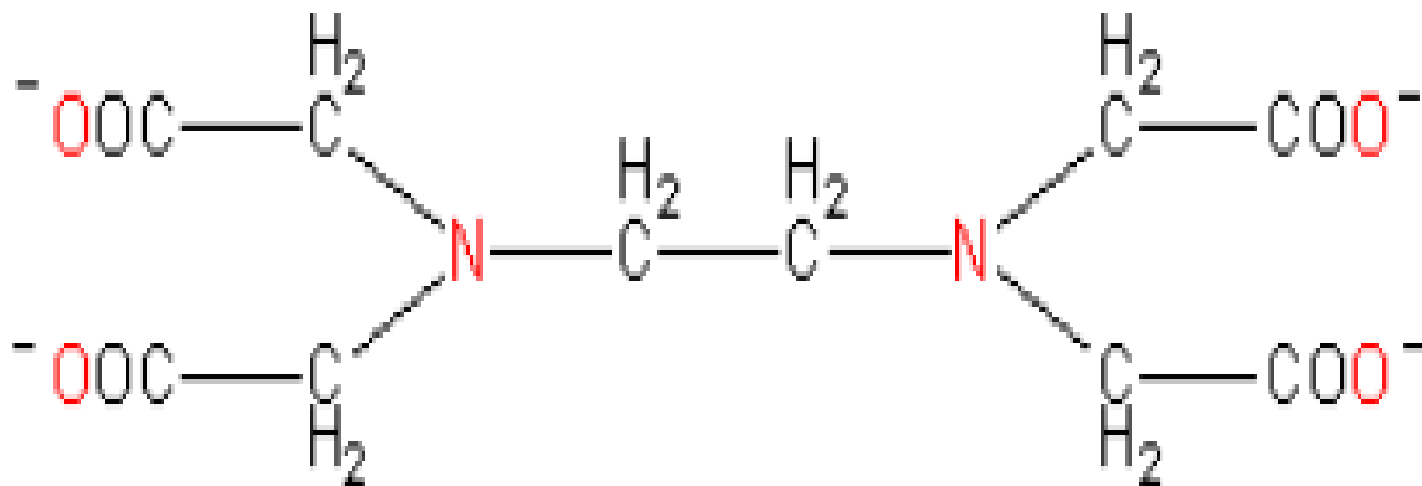
Komplexometria (kelatometria)

Fémek meghatározására alkalmas térfogatós analitikai módszer

Komplex: egy központi atomhoz (ionhoz) koordinatív (datív) kötéssel egy vagy több ligandum kapcsolódik .

Kelát: gyűrűs komplex, a ligandum több foggal (több atomja) kapcsolódik ugyanahhoz a központi atomhoz (ionhoz), ezáltal nagyon stabil több gyűrűből álló vegyület keletkezik.

Kelatometria: a leggyakrabban alkalmazott kelátképző az EDTA (etiléniamin-tetraacetát; Y, Y⁴⁻)



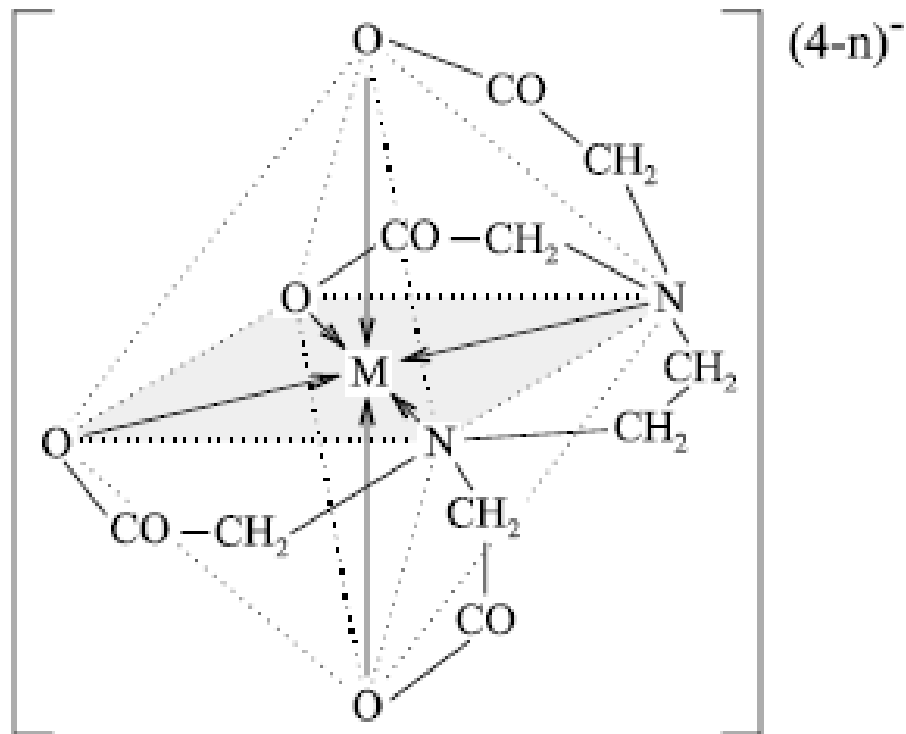
1. Kelatometriás titrálások

Mérőoldat: $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (az EDTA dinátrium sója)

Meghatározható fémionok: az összes +2, +3, +4 töltésű fémion

Központi atom-ligandum arány: 1:1 (kivéve néhány nagyobb méretű fémion, pl. Th, Zr, Mo, ahol 1:2)

A keletkező komplex anion szerkezete: a donor atomok az oktaéder csúcsain, a fémion a központban foglal helyet.



2. Az EDTA komplexek stabilitása

A komplexképzési reakció: $M^{n+} + Y^{4-} = MY^{(4-n)-}$ (röviden: $M + Y = MY$)

Az egyensúlyi (stabilitási) állandó: $K_{st} = \frac{[MY]}{[M] \cdot [Y]}$

ahol: M a meghatározandó fémion szabad formája
Y az EDTA teljesen disszociált formája *
MY a keletkező 1:1 arányú komplex

* csak a teljesen disszociált anion alkot komplexet a fémionokkal!

Néhány fémkomplex stabilitási állandójának logaritmusa:

	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
lgK_{st}	21,5	18,8	10,7	8,7

A látszólagos stabilitási állandó (K'_{st})

A stabilitási állandó (K_{st}) nem fejezi ki a valóságos állapotot, mert az oldatban nemcsak komplex ($MY^{(4-n)-}$), szabad fémion (M^{n+}), valamint teljesen disszociált anion (Y^{4-}) van, hanem:

ML: a fémion más ligandummal alkotott komplexe

HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- , H_4Y : az EDTE, mint négyértékű gyenge sav különböző formái

Ezek koncentrációi csökkentik az ML komplex koncentrációját, így a stabilitási állandó értékét, ezért figyelembe veendő:

M': az összes fémion, ami nem MY komplexben van (**M**, **ML**)

és $[M'] = \alpha_L \cdot [M]$, ahol $\alpha_L \geq 1$

Y': az összes EDTA forma, ami nem MY komplexben van (**Y^{4-} , HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^- , H_4Y**)

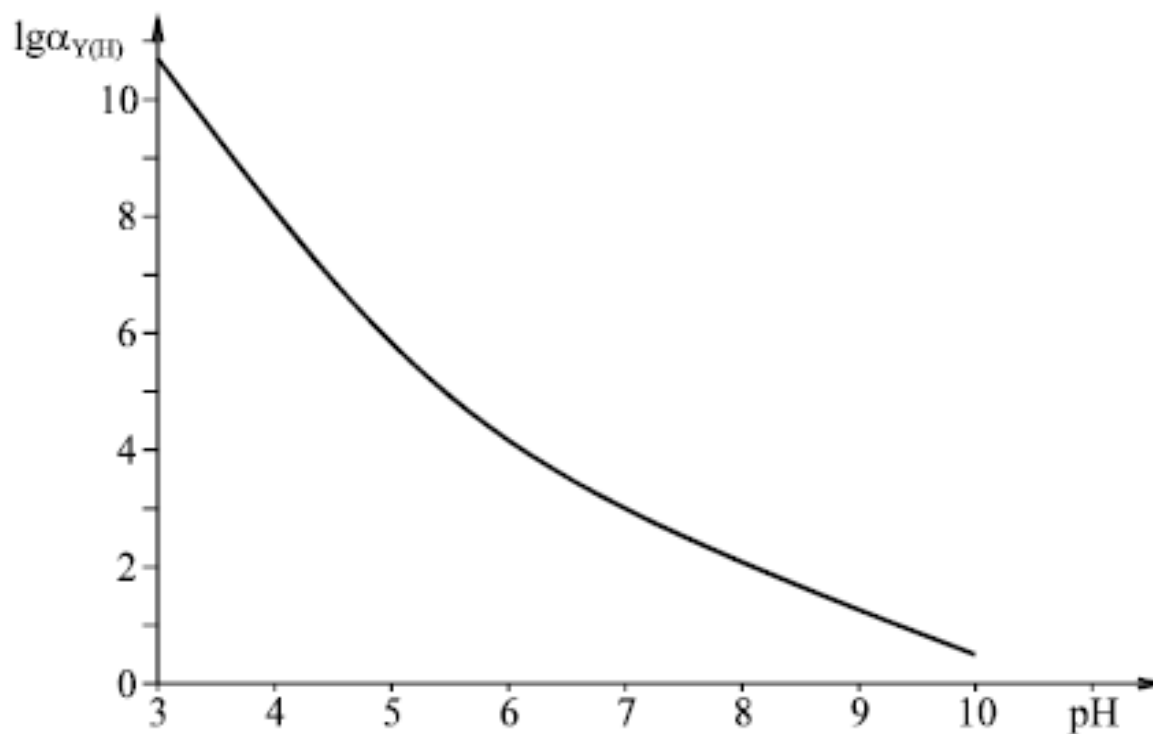
és $[Y'] = \alpha_H \cdot [Y]$, ahol $\alpha_H \geq 1$

Így a látszólagos stabilitási állandó:

$$K'_{st} = \frac{[MY]}{[M'] \cdot [Y']} = \frac{[MY]}{\alpha_M \cdot [M] \cdot \alpha_H \cdot [Y]}$$

2. A pH hatása a komplexek stabilitására

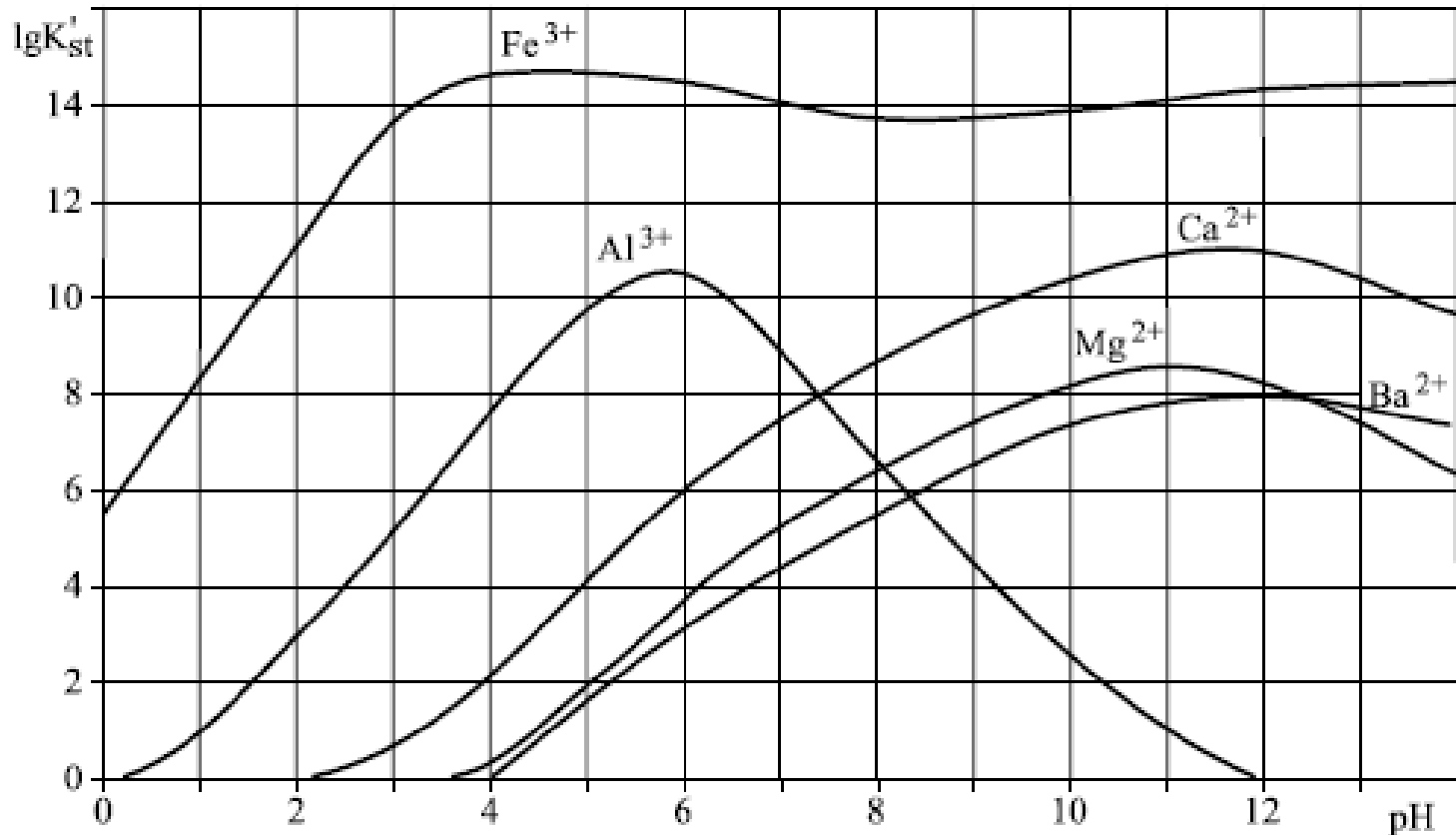
Mivel az EDTA egy négyértékű gyenge sav, disszociációja, így a különböző protonált formák (Y^{4-} , HY^{3-} , H_2Y^{2-} , H_3Y^{-} , H_4Y) koncentrációja a pH függvénye. Ezáltal az oldat pH-ja (az α_H -n keresztül) jelentősen befolyásolja a komplexek stabilitását. A diagramból látható, hogy α_H csak a nagyon lúgos tartományban (kb. pH = 12 fölött) csökken 1-re, vagyis ennél kisebb pH-kon a komplexek stabilitása jelentősen csökken. (pl. pH= 3-nál kb. 11 nagyságrenddel).



3. A látszólagos stabilitási állandó pH függése

- mivel α_H csak a pH függvénye, a pH csökkentése ugyanolyan mértékben csökkenti, növelése ugyanolyan mértékben növeli mindegyik fémkomplex látszólagos stabilitási állandóját. Az ábrából látható:

- a Fe^{3+} EDTA komplexe már $\text{pH}=1$ -nél is stabil ($K'_{st} = 10^8$)
- az Al^{3+} amfoter lévén csak szűk pH-tartományban (4-7.5) stabil
- a Ca és Mg EDTA komplexének stabilitása csak lúgos tartományban megfelelő, de erősen lúgos pH-n újra csökken (oka: hidroxidok képződnek).



4. Kelatometriás indikátorok

Maguk is komplexképző ligandumok, a szabad ligandum ill. a fémmel képzett komplex színe más-más. Működésük feltétele, hogy a meghatározandó fémmel képzett komplexük stabilitási állandója kisebb legyen, mint a fém-EDTA komplexé.

Működési mechanizmusukból következik, hogy nem átmeneti színig, hanem a szabad ligandum (indikátor) teljes színének megjelenéséig kell titrálnunk.

	Az oldatban jelenlévő formák			
$\alpha_t = 0$	<i>M</i>	<i>+ MInd</i>	<i>(+ kevés Ind)</i>	
$\alpha_t < 1$	<i>M</i>	<i>+ MInd</i>	<i>(+ kevés Ind)</i>	<i>+ MY</i>
$\alpha_t < 1$ de közel 1 <i>(átmeneti szín)</i>		<i>MInd</i>	<i>+ Ind</i>	<i>+ MY</i>
$\alpha_t = 1$ <i>(átcsapás)</i>			<i>Ind</i>	<i>+ MY</i>

5. A titrálás szelektivitását befolyásoló tényezők

1. pH

példa: Fe^{3+} és Ca^{2+} egymás melletti meghatározása

$$\text{pH} = 10 \rightarrow K'_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{14} \qquad K'_{\text{Ca}} = 10^{10}$$

$$\text{pH} = 2 \rightarrow K'_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{14} \qquad K'_{\text{Ca}} = 10^1$$

2. segédkomplekxképző alkalmazása

példa: Fe^{3+} meghat. Ca^{2+} mellett lúgos közegben)

erősen lúgos közegben a Ca^{2+} hidroxidot képez, így $K'_{\text{Ca}^{2+}}$ csökken, viszont $K'_{\text{Fe}^{3+}}$ nem.

3. oxidációfok megváltoztatása

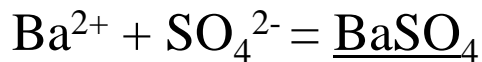
példa: $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

$$K_{\text{Fe}^{3+}} = 10^{25} \qquad K_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{14}$$

(általában a nagyobb ox.fokú fémionok EDTA komplexe a stabilabb)

4. zavaró ionok lecsapása

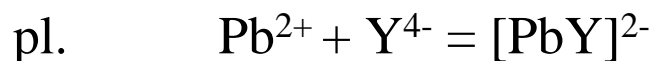
példa: a Ba^{2+} ion zavaró hatása megszüntethető, ha szulfát formában lecsapjuk:



A segéd komplexképző-, oxidáló-, redukáló-, ill. lecsapószeret **maszkírozószereknek** nevezzük.

6. A komplexometriás titrálások kivitelezése

1. **Közvetlen titrálás:** ha gyors a reakció és van indikátor

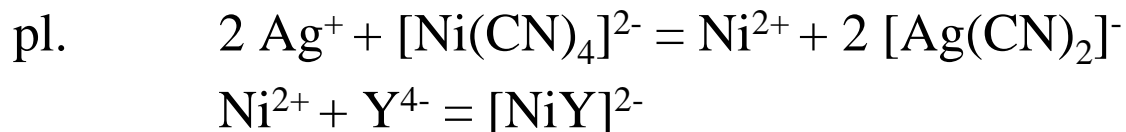


2. **Visszatitrálás:** ha lassú a reakció és van indikátor



A mérőoldatot ismert feleslegben adjuk az analáthoz, majd a felesleget cink ionokkal (Zn^{2+} segédmérőoldattal) visszatitráljuk.

3. **Kiszorításos titrálás:** ha nincs indikátor, vagy kicsi a keletkező komplex stabilitása



Az Ag^{+} nem alkot stabil komplexet az EDTA-val, de erős a ciano-komplexe, így a fölöslegben adott Ni-ciano komplexből kiszorítja a Ni^{2+} -t, ami EDTA-val mérhető.

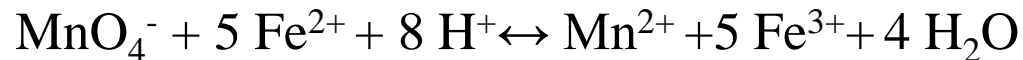
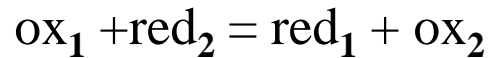
4. **Közvetett titrálás :** az EDTA-val közvetlenül nem reagáló anyagok (anionok, szerves vegyületek) mérése



A mérendő szulfáthoz ismert fölöslegben Ba^{2+} -t adunk, majd a Ba^{2+} fölöslegét EDTA-val visszamérjük.

7. Redoxi titrálások

A titrálási reakció során két redoxi rendszer lép kölcsönhatásba egymással: az egyik (**1**: oxidáló) rendszer oxidált formája oxidálja a másik (**2**: redukáló) rendszer redukált formáját:



A reakció akkor alkalmas titrálásra, ha a két rendszer oxidáló ill. redukáló képessége jelentősen eltér egymástól, vagyis a reakció a kívánt irányban (itt balról jobbra) jelentősen el van tolva.

7.1. Alapfogalmak

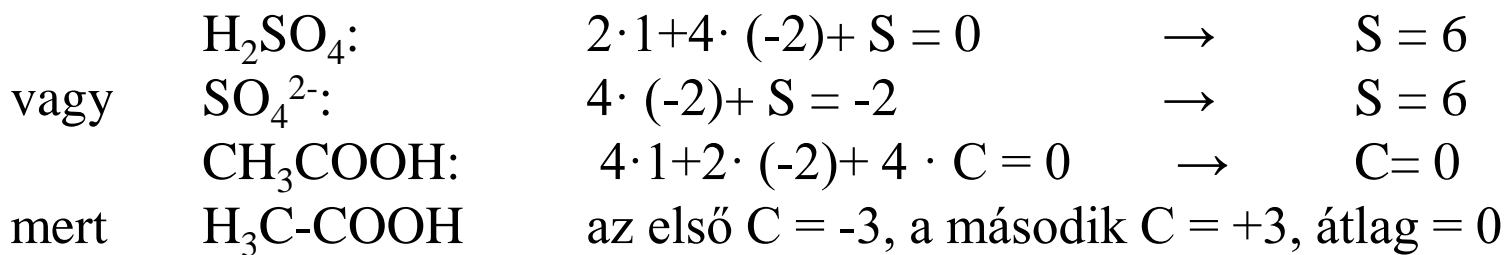
oxidációfok: megadja, hogy a kérdéses atom hány elektront adott le (oxidáció) vagy vett fel (redukció)

Bizonyos elemek oxidációfoka mindig ugyanaz:

alkáli fémek:	+1
alkáli földfémek:	+2
hidrogén:	+1 (hidridekben -1)
oxigén:	-2 (peroxidokban -1)

Elemi állapot ill. az azonos atomok összekapcsolódása: 0

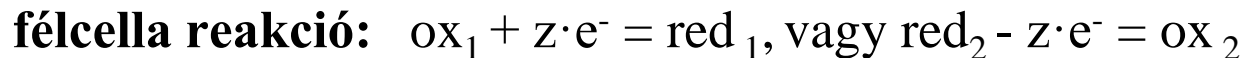
oxidációs szám: egy molekulán belüli azonos atomok átlagos oxidációfoka



redoxi egyenlet rendezése:

- az egyenlet két oldalán az egyes atomfajták száma azonos
- az egyenlet két oldalán az előjeles töltésösszeg azonos
- amennyi elektront az oxidálódó atomok leadnak, annyi elektront a redukálódó atomok felvesznek

7.2. Redoxi rendszerek jellemzése:



Redoxi potenciál: kifejezi egy redoxi rendszer oxidáló ill. redukáló képességét.

A félcella reakció alapján írjuk fel!

$$E = E_{\text{ox/red}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{oxidált forma aktivitása (koncentrációja)}]}{[\text{redukált forma aktivitása (koncentrációja)}]}$$

Ahol: E^0 : normálpotenciál,

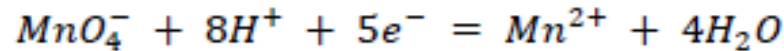
R : egyetemes gázállandó ($8,314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$),

T : hőmérséklet (K),

z : töltés (e^- szám) változás,

F : Faraday-állandó (96486 C/mol).

7.2.1. A redoxpotenciál felírása (Nernst- egyenlet), formálpotenciál



$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} \quad (z = 5)$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{RT}{5F} \ln 10 * \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Szobahőmérsékleten (T=22°C=295K)

$$\frac{RT}{F} \ln 10 = 0,059\text{V}$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059\text{V}}{5} (\lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + \lg[\text{H}^+]^8)$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059\text{V}}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} + \frac{0,059\text{V}}{5} 8 * \lg[\text{H}^+]$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,059\text{V}}{5} 8 * \text{pH} + \frac{0,059\text{V}}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{0'} + \frac{0,059\text{V}}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

7.2. 2. A redoxpotenciál mérése, elektródpotenciál

Ha egy redoxi rendszer mindkét ionját tartalmazó oldatba (pl. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ vagy $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$) redoxi elektródot (Pt-, Au- szál) teszünk, az elektród és az oldat határfelületén potenciálkülönbség alakul ki, amelynek nagysága a két forma koncentráció-arányától függően változik (lásd. Nernst-egyenlet).

Egy elektródpotenciál önmagában nem mérhető, csak egy másik ún. **referenciaelektróddal** (pl. normál hidrogénelektród) szemben.

A két elektródból, a mérendő oldatból, ill. a mérőműszerből (voltmérő) összeállított cella (**galváncella**) feszültsége (a két elektród potenciáljának különbsége) a galváncella **elektromotoros ereje**.

Megállapodás szerint:

$$E_{\text{cella}} = E_{\text{katód}} - E_{\text{anód}}$$

A katódon mindig redukció, az anódon mindig oxidáció játszódik le.

Analitikai galváncellában:

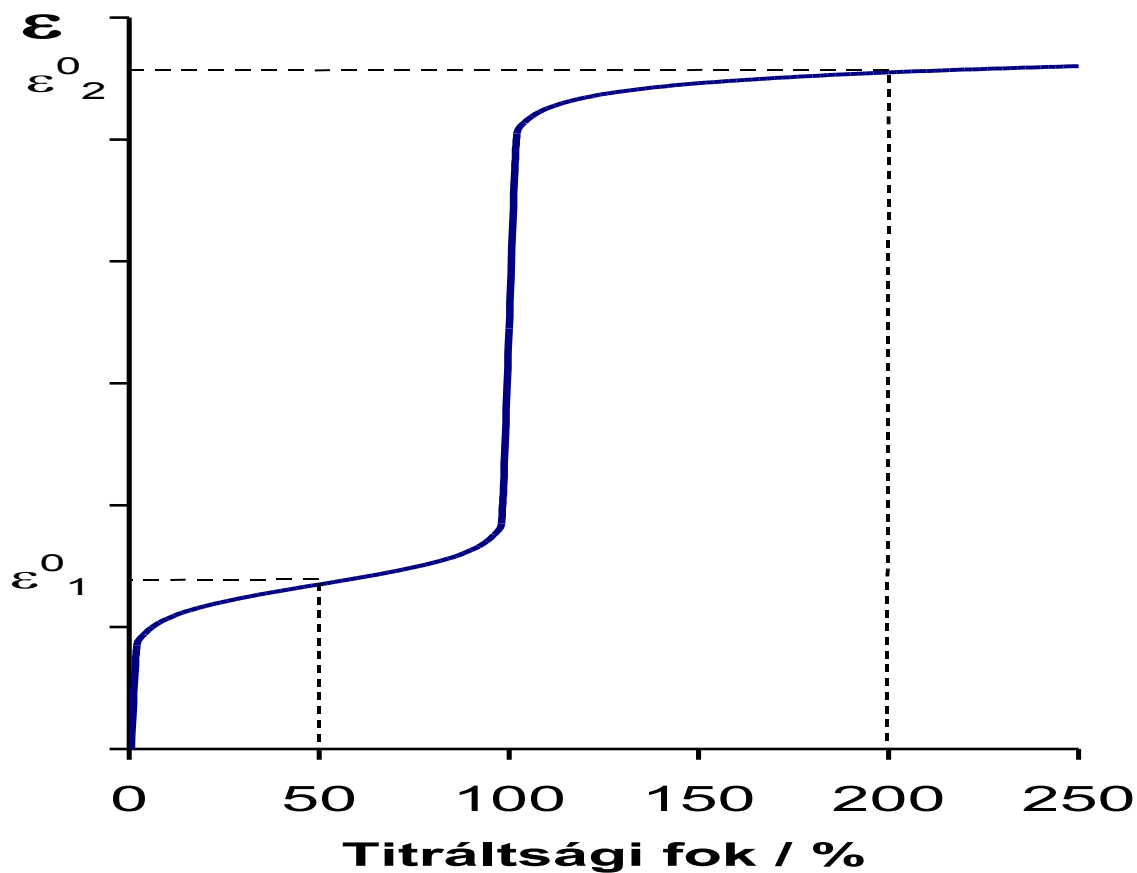
$$E_{\text{cella}} = E_{\text{indikátor}} - E_{\text{referencia}}$$

Ahol: az indikátorelektród potenciálja (a Nernst-egyenlet szerint) a mérendő ion(ok) koncentrációjának függvénye, **míg a referenciaelektród** (pl. normál hidrogén elektród) **potenciálja a mérés során állandó** (nem függ a mérendő ionok koncentrációjától).

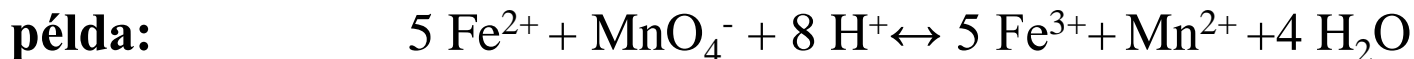
7.3. A redoxi titrálók követése: redoxi tirtálási görbe

y tengely: redoxpotenciál (E_{ind.}), vagy elektromotoros erő (EME= E_{ind.}-E_{ref})

x tengely: titráltsági fok (α_T , %), vagy mérőoldat fogyás (V_{mérőoldat}, ml)



A redoxpotenciál változása a titrálás során



Az oldatban miután beáll az egyensúly az egyensúlyi elektród-potenciál (E_{es}) mérhető (amit az indikátorelektrod mutat), vagyis egyensúlyban a két redoxi rendszer elektródpotenciálja kiegyenlítődik!

az egyenértékpont előtt: az oldatban Fe^{2+} és Fe^{3+} és Mn^{2+} ionok (nagyon kis mennyiségben MnO_4^- ionok is!) vannak, E_{es} a titrált rendszer elektródpotenciáljából számítható.

50 %-os titráltságnál: $[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] \rightarrow E_{ac} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0$

Alutitráltság: $\alpha_t < 1$	$E_{es} = E_{\text{Fe}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$ $\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = \frac{\text{titrált}}{\text{titráló}} = \frac{\alpha_t}{1 - \alpha_t}$
Tútitráltság: $\alpha_t > 1$	$E = E_{\text{Mn}}^{0'} + \frac{RT}{5F} \ln \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$ $\frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]} = \frac{\text{felesleg}}{\text{szükséges}} = \frac{\alpha_t - 1}{1}$
eép:	$E_{eépes} = \frac{z_1 E_1^{0'} + z_2 E_2^{0'}}{z_1 + z_2}$

A redoxpotenciál változása a titrálás során

az egyenértékpont után: az oldatban Mn^{2+} , MnO_4^- és Fe^{3+} ionok (nagyon kis mennyiségben Fe^{2+} ionok is!) vannak, E_{es} a titráló rendszer redoxpotenciáljából számítható ($E_{\text{es}} = E_{\text{Mn}}$)

200 %-os (100 %-os túl-)titráltságnál: $[\text{MnO}_4^-] = [\text{Mn}^{2+}] \rightarrow E_{\text{es}} = E^{\circ}_{\text{Mn}}$

az egyenértékpontban: levezethető, hogy az elektródpotenciál a két rendszer formálpotenciáljának (standardpotenciáljának) az elektronátmenetekkel (z_1 , z_2) súlyozott átlaga.

Pl. a Fe^{2+} meghatározásnál, ha oldatban a $\text{pH}=0$ (ekkor $E^{\circ}_{\text{Mn}} = E^{\circ}_{\text{Mn}}$):

$$E_{\text{eép.}} = \frac{E_{\text{Fe}}^0 + 5 \cdot E_{\text{Mn}}^0}{1 + 5}$$

7.4. Permanganometria

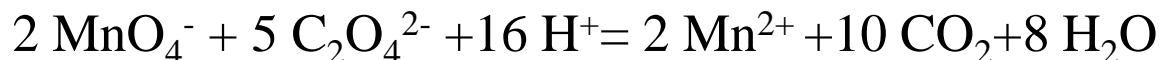
A módszer: oxidimetria (mivel a mérőoldat reagense oxidálószer)

Mérőoldat: KMnO_4 (kálium-permanganát)

Segédmérőoldat: oxálsav ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)

Indikátor: maga a permanganát oldat lila színe, ill. annak eltűnése

A mérőoldat faktorozása:



A KMnO_4 a közeg pH-jától függően másképpen reagál. **Leggyakrabban erősen savas közegben használjuk**, itt oxidál a legerősebben.

Erősen savas közegben:	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	$E^0 = 1,51 \text{ V}$
Gyengén savas, semleges közegben:	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ barna csapadék	$E^0 = 1,69 \text{ V}$
Erősen lúgos közegben:	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$ (manganát)	$E^0 = 0,54 \text{ V}$

A redoxpotenciál erősen savas közegben:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - \frac{0,059V}{5} 8 * pH + \frac{0,059V}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

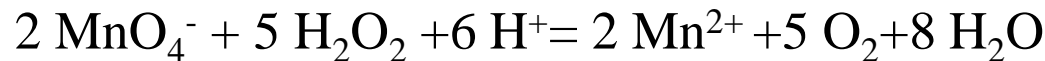
$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{0'} + \frac{0,059V}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

7.4.1. Permanganometriás titrálások:

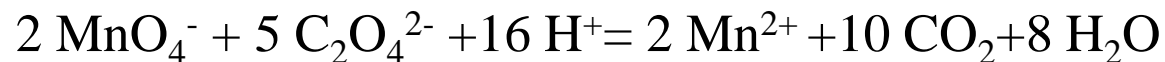
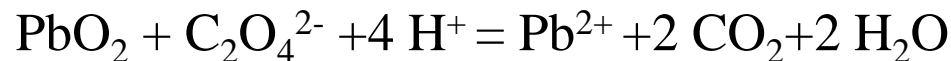
a. Közvetlen meghatározások: a mérendő vegyület erősen savas közegben gyors reakcióban, bomlás nélkül oxidálható a permanganáttal (pl. Fe^{2+} meghat., H_2O_2 meghat.)

Bár a H_2O_2 is erős oxidálószer permanganáttal közvetlenül titrálható, mert :

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1,52 \text{ V}, \quad E_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2}^0 = 0,68 \text{ V}$$



b. Visszatitrációs meghatározások (enyhe oxidálószer mérés: MnO_2 , PbO_2): az oxidálószerhez fölöslegben oxálsavat adunk, majd az oxálsav fölöslegét permanganáttal visszatitráljuk:



8. Jodometria

A módszer: oxidimetria ill. reduktometria is lehet

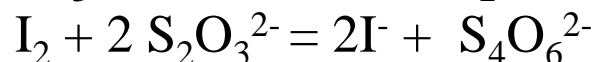
Mérőoldatok: KI_3 (kálium-jodidos jód oldat), KIO_3 (kálium-jodát),

Segédmérőoldat: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (nátrium-tioszulfát)

Indikátor: a jód sárga színe, ill. keményítővel alkotott komplexének lila színe

A redoxi félreakció : $\text{I}_2 + 2 e^- \leftrightarrow 2 \text{I}^-$ $E^0 = 0.63 \text{ V}$

A $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ faktorozása : $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ = 3 \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$



8.1. Oxidimetriás mérések: jóddal oxidálunk (redukáló anyagok meghatározása)

Jód mérőoldat készítése:

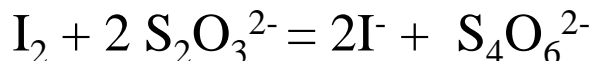
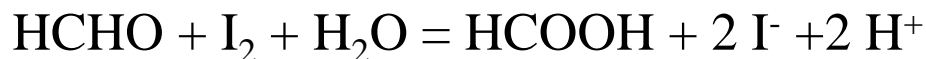
a. Kálium-jodidos jód oldat: $\text{KI} + \text{I}_2 = \text{KI}_3 = \text{K}^+ + \text{I}_3^-$

b. Kálium-jodátból jodid felesleggel: $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ = 3 \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Titrálás:

a. ha gyors a reakció, közvetlenül: $\text{Sn}^{2+} + \text{I}_3^- = \text{Sn}^{4+} + 3 \text{I}^-$

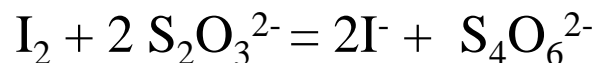
b. ha lassú a reakció, visszatitrálás: $\text{IO}_3^- + 5 \text{I}^- + 6 \text{H}^+ = 3 \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$



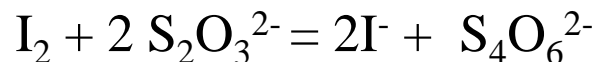
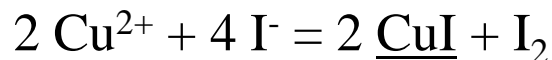
8.2. Reduktometriás mérések:

A mérendő anyaghoz (ami oxidálószer) főlegben kálium-jodidot adunk, majd a keletkező jódot Na-tioszulfáttal visszatitráljuk:

a. Hypo (nátrium-hipoklorit, NaClO) hatóanyagtartalmának mérése:



b. Réz(II) ionok meghatározása:



A mérés érdekessége: mivel $E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} = 0.16 \text{ V} < E^0_{\text{I}_2/2\text{I}^-} = 0.63 \text{ V}$,

a Cu^{2+} a standardpotenciálok alapján nem lenne képes oxidálni a jodidot.

Megoldás: a nagy jodidion-felesleget alkalmazva, ill. a Cu^+ lecsapásával (CuI csapadék keletkezik belőle) eltoljuk az egyensúlyt, így már

