

A klasszikus mennyiségi kémiai analízis

A klasszikus kvantitatív kémiai analízis módszerei közvetlenül, vagy közvetve, de mindig **tömegmérésre** vezethetők vissza. Tömegméréssel készülnek az analitikai minták, az összehasonlító- és a mérő-oldatok, tömegmérés szolgál ezek pontos koncentrációjának meghatározásához. A pontos **térfogatmérésre** az analitikai kémiában speciális eszközöket: *mérő lombikot, pipettát, bürettát* használunk.

A **titrimetriás analízisben** a meghatározandó komponenst tartalmazó oldathoz, olyan **ismert koncentrációjú mérőoldatot** adagolunk, amely azzal sztöchiometriásan egyértelmű, nagy reakciósebességű folyamatban reagál, és a reakció végpontja jelezhető. A vizsgált alkotórész mennyiségét a reakcióban **felhasznált mérőoldat térfogatának mérése** útján számítjuk.

Térfogatos analízis, titrimetria

A térfogatos analízis céljára **azok a kémiai reakciók használhatók**, amelyek

1. a reakciópartnerek ekvivalens mennyiségének egymásra hatása során **kvantitatívan végbemennek** (nincs reagens feleslegre szükség a reakció teljes lezajlásához)
2. **egyértelműek**, adott reakcióegyenlet értelmében a sztöchiometria szabályai szerint zajlanak le (nincsenek mellékreakciók)
3. **gyorsak** (a titrálás időtartama alatt teljesen végbemennek)
4. **a végpontjuk indikálható**.

A titrimetriában használatos reakciók két fő csoportba oszthatók:

1. **Az ionok egyesülésén** (asszociációján) alapuló reakciók:
 - a. semlegesítési reakciók (amelyek a **neutralizációs analízis** alapját képezik)
 - b. komplexképződési reakciók (amelyeket a **komplexometriában** hasznosítunk)
 - c. csapadékképződési reakciók (amelyek a **csapadékos titrálás** alapjául szolgálnak).
2. **Az elektronátmenettel járó reakciók** (redoxireakciók), amelyen belül a mérőoldat jellegétől függően megkülönböztetjük:
 - a. az **oxidimetriát** (titrálás oxidáló mérőoldattal, pl. KMnO_4) és
 - b. a **reduktometriát** (titrálás redukáló mérőoldattal, pl. aszkorbinsav),
illetve analitikai kémiai szempontból külön szokás kezelni a
 - c. **jodometriát** (a jód-jodid-rendszer egyaránt alkalmas oxidáló és redukáló anyagok mérésére).

A térfogatos analízis mérőoldatai

A térfogatos analízis mérőoldatai olyan reagens oldatok, amelyek koncentrációját pontosan ismerjük.

Az első titrimetriás analitikai eljárásoknál ún. *empirikus* koncentrációjú oldatokat használtak. Ezeknél a mérőoldat koncentrációját úgy méretezték, hogy a mérőoldat fogyás cm^3 -einek száma közvetlenül %-ban adta meg a hatóanyag-tartalmat. Ennek hátránya, hogy ekkor minden meghatározandó anyagnál más, eltérő koncentrációjú mérőoldatot kell használni.

Ennek kiküszöbölésére vezették be az **anyagmennyiség koncentrációjú mérőoldatok** használatát

$$(\text{mol/dm}^3). \quad c = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \cdot V}$$

A mérőoldat készítésénél a gondosan előkészített hatóanyag **analitikai pontossággal lemért, számított mennyiségét** oldjuk fel, és ismert térfogatra egészítjük ki. Az oldást ismert térfogatú mérőlombikban 20 °C hőmérsékletű vízben végezzük. Az olyan mérőoldatoknál, amelyek hatóanyaga nem tökéletesen sztöchiometrikus összetételű, vagy állás közben bomlik, közelítő pontosságú mérőoldatot készítünk.

A mérőoldatnak pontos koncentrációját utólag határozzuk meg. Ellenőrzésére ún. **faktor-alapanyagokat** használunk, amelyekkel szemben az alábbi általános követelményeket támasztjuk:

- sztochiometrikus legyen az összetételük,
- könnyen tisztíthatók és
- jól tárolhatók legyenek (ne legyenek érzékenyek a levegő nedvességtartalmára, oxigénre, széndioxidra, stb.),
- elég nagy legyen a móltömegük ahhoz, hogy a koncentráció meghatározáshoz szükséges mennyiséget közönséges analitikai mérlegen megfelelő pontossággal lehessen lemérni.

A térfogatos analízis végpontjelzési módszerei

A titrálások során a titrált **oldat összetétele folyamatosan változik**. A meghatározandó (**mérendő**) komponens koncentrációja fokozatosan, majd a végpontban ugrásszerűen **csökken**. A **mérőoldat hatóanyagának koncentrációja** az ekvivalenciapontban ugrásszerűen **megnő**, tovább folytatva a titrálást, fokozatosan növekszik.

Az ekvivalenciapont észlelése, a titrálás végpontjának jelzése többféle vizuális és műszeres módszerrel történhet:

- A titrálendő vegyület, vagy a titráló reagens **koncentráció-változásának követése útján**. Erre szolgálnak az ún. **specifikus indikátorok**, amelyek egy adott ion vagy molekula koncentráció-változásának jelzésére alkalmasak. Ilyen pl. a jód kimutatására szolgáló jódkeményítő reakció, amely a jodometria általános indikátora; a komplexometria fémindikátorai; tágabb értelemben a neutralizációs analízis pH-érzékeny sav-bázis indikátorai. A koncentráció-változást egyes komponensekre **szelektív műszeres módszerekkel** is követhetjük. Pl. az ezüst-ion titrálása követhető ezüstelektróddal, vagy a hidrogén-ioné üvegelektróddal stb.
- A titrálás során az oldat koncentráció-változásának hatására a rendszer különböző **fizikai-kémiai tulajdonságai is megváltozhatnak**. Ekkor a reakció lefolyását e fizikai-kémiai változások alapján követhetjük. Az ionok egyesülésén alapuló módszereknél a rendszer vezetőképesség-változásának mérésével; a redoxi-titrálásoknál az oldat redoxpotenciál-változásának jelzésére szolgáló indikátorral vagy elektróddal; színes anyagok mérésénél vagy színes mérőoldat alkalmazásánál a rendszer színváltozásának a követésével stb.

Mindkét csoportba tartozó végpontjelzés megoldható **vizuálisan** vagy **műszeres módszerrel**.

Vizuális végpontjelzés

Vizuális végpontjelzés használható, ha a titrálás végpontjában a titrált oldat szemmel láthatóan megváltozik (színváltozás, csapadék kiválás, a kolloid oldat flokulálása stb.). Az ilyen változások létrehozására gyakran külön reagenseket, ún. **indikátorokat** adunk a rendszerhez.

Az indikátorok - működésüket tekintve - több csoportba oszthatók:

- A meghatározandó komponenssel, vagy a mérőoldat hatóanyagával reagáló**, és így szemmel észlelhető változást okozó anyagok. Ilyenek pl. a fémionokkal színes komplexet képező **fém-indikátorok**, amelyek - ha a hozzájuk kötött fémet komplexon-mérőoldat segítségével erősebb komplexbe visszük - megváltoztatják színüket.
- Olyan **gyenge elektrolitok** (savak, vagy bázisok), amelyeknek **disszociálatlan alakban más a szerkezetük és így a színük, mint disszociált formában**. Pl. a neutralizációs analízis indikátorai, amelyek disszociációját a rendszer pH-ja szabja meg.

3. Olyan *redoxirendszerek, amelyek redukált formájában más a színe, mint az oxidált formának*. Pl. az oxidimetria indikátorai, amelyek oxidációját, illetve redukcióját a rendszer redoxipotenciálja szabja meg.

A vizuális végpontjelző módszerek *előnye* a műszeres eljárásokkal szemben, hogy olcsóbbak (nem igényelnek műszert, annak karbantartását stb.), egyszerűbbek, rendszerint kisebb elméleti felkészülést igényelnek. *Hátrányuk* általában a kisebb teljesítőképesség (nagyobb koncentrációjú oldatokban használhatók, kisebb szelektivitásúak, mint a műszeres módszerek) és egyes esetekben az indikátorhibára visszavezethető kisebb pontosság.

Műszeres végpontjelzés

A műszeres végpontjelző módszerek többsége *elektroanalitikai eljáráson alapul*. Az oldatban levő részecskék, ionok vagy molekulák kétféle tulajdonságát használhatjuk elektroanalitikai célra. A *potenciometriás módszerek* az ionok, atomok vagy molekulák *elektronfelvételét vagy leadását az elektródon*, a *konduktometria* pedig az ionoknak az *elektromos térben történő mozgását* hasznosítják analitikai célra.

A műszeres végpontjelző módszerek legfontosabb *előnye*, hogy feleslegessé teszik külön indikátornak a rendszerhez adását. Ezzel *kiküszöbölik az indikátorhibát*, amely különösen híg oldatokban igen jelentős lehet. A műszeres módszerekkel olyan esetekben is megvalósítható több hasonló kémiai tulajdonságú anyag egymás melletti meghatározása, amikor az vizuális végpontjelzéssel lehetetlen. A mérőműszert megfelelő *regisztráló berendezéssel* (írószerkezettel) összekötve kiküszöbölhető az analízis szubjektív hibája. A műszeres analízis *automatizálható*, ennek különösen az üzemi sorozat-analízisek területén és a gyártásközi ellenőrzésben nagy a jelentősége.

A titrálás és a titrálási eredmények kiszámítása

A **titrálást**, attól függően, hogy mekkora anyagmennyiség áll rendelkezésre, és milyen koncentráció-viszonyok között megy a reakció kvantitatíven végbe $1,000 \cdot 10^{-3} - 1,000 \cdot 10^{-1} \text{ mol/dm}^3$ **koncentrációjú mérőoldattal végezzük**.

Az analizálandó anyagból annyit mérünk le, hogy félmikro-büretta (10 cm³-es) alkalmazása esetén kb. 7-8 cm³, mikrobüretta (2-3 cm³-es) használatánál kb. 1,5-2,5 cm³ mérőoldat fogyjon. **Túlságosan kis mérőoldat-fogyásnál a titrálás hibája** (a büretta leolvasásának hibája és a csepphiba) **viszonylag nagy lesz**. Ha a titrálás befejezéséhez többször is fel kell töltenünk a bürettát, akkor a meniszkusz-beállítás többször jelentkező hibája összeadódik.

A titrálást - néhány speciális esettől eltekintve - 25-50 cm³ oldattérfogatban végezzük.

Megbízható eredmény eléréséhez legalább három párhuzamos mérést kell elvégeznünk. Az első titrálás rendszerint csak tájékoztatásul szolgál. Megállapítjuk kb. 0,5-1,0 cm³ pontossággal az ekvivalenciapont helyét. A következő titrálásnál kb. 1-2 cm³-rel a várt végpont előttig viszonylag gyorsan adagolhatjuk a mérőoldatot. Onnan kezdve óvatosan, cseppenként titrálunk tovább, az oldatot közben a lombik mozgásával kevergetve. A titrálás vége felé a büretta csapjának hegyét a lombik falához érintve, tört cseppeket is adagolhatunk a mérőoldatból. Az így meghatározott végpont helyességét legalább még egy titrálással ellenőrizzük.

A titrálási eredmények kiszámításához ismernünk kell a mérendő anyag és a mérőoldat közötti reakcióegyenlet sztöchiometriai paramétereit, a mérőoldat pontos koncentrációját, a minta bemért mennyiségét és a mérőoldat fogyását. A reakcióegyenletből a LEGO[®]-elv (3) alappanelje segítségével egyszerűen tudjuk a minta keresett mennyiségét számítani (ld. gyakorló feladatok).

A számításokat olyan pontosságig végezzük el, és az eredményt úgy adjuk meg, **hogy az utolsó előtti számjegy értéke még pontos adat legyen**. Ha pl. mérésünkben a mért adatok négy értékes jegyet tartalmaznak, akkor az analízis eredményét is négy értékes jeggyel adjuk meg. Több értékes jegy megadása éppúgy hibás, mint kevesebbé.