

ANALITIKAI KÉMIA I. ANALITIKAI KÉMIA KÖRNYEZETMÉRNÖKÖKNEK

2. TITRIMETRIA BEVEZETÉS, SAV-BÁZIS TITRÁLÁSOK



2.1. TITRÁLÁS: ALAPFOGALMAK

- **Mérendő komponens, analát** (az előkészített mintaoldatban): amelynek pontos koncentrációjára, vagy mennyiségére kíváncsiak vagyunk.
- **Reagens** (mérőoldatban): a titrálás során pontosan ismert koncentrációjú oldatának fogyásából számítjuk ki az analát ismeretlen koncentrációját.

A titrálási reakció:

- **mennyiségi (kvantitatív)**: a mérendő komponens teljesen elreagál (általában $\pm 0,1\%$ nagyságrendű lehet a hiba a klasszikus analitikában)
- **gyors**
- **sztöchiometrikus**
- Az eredmény a felhasznált **mérőoldat térfogatából** számítható
- **Egyenértékpont**: ahol éppen a sztöchiometria szerinti egyenértékű mennyiségek reagálnak.

2.1.1. TITRÁLÁSI REAKCIÓK

A titrimetriás eljárás alapulhat:

- **sav-bázis** reakción
 - **komplexbépzésen**
 - **csapadékbépzésen**
 - **redoxi** reakción
-
- **Egyenértékpont (ekvivalenciapont):** – elméleti érték, ennek az elérése a cél.
 - **Végpont** – gyakorlati (kísérleti) érték, a végpontig felhasznált mérőoldat-térfogatból számítjuk az eredményt.
 - **A végpont megállapítása (végpontjelzés):**
 - kémiai – indikátorral (klasszikus elemzéseknél)
 - műszeres (potenciometriás, konduktometriás, fotometriás)

2.1.2. MÉRŐOLDATOK

- **Pontosan ismert koncentrációban tartalmazzák a reagenst!**
- Titrimetria: *általában 0,1 % megbízhatóságra törekszünk.*
- **Mérőoldat készítése:**
- Tiszta, sztöchiometrikus összetételű, stabil szilárd reagens (**titer alapanyag**) pontos bemérésével (analitikai mérleg!), pl. KHCO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (oxálsav-dihidrát).
- A szükséges mennyiség *közelítő bemérésével* (szilárd, folyadék), majd a pontos koncentráció titrálással történő meghatározásával (**faktorozás**).
- Pl. sósav (faktorozás KHCO_3 -tal), nátrium-hidroxid (faktorozás oxálsavval, vagy már megfaktorozott sósavval),
- A mérőoldat **faktora**:
a pontos és a névleges koncentráció hányadosa

$$\blacksquare f = \frac{c_{\text{pontos}}}{c_{\text{névleges}}}$$

2.1.3. A TITRÁLÁS KÖVETÉSE (TITRÁLTSÁGI FOK)

$$\alpha_t = \frac{\text{a hozzáadott reagens mennyisége}}{\text{a mérendővel egyenértékű reagens mennyisége}} \cdot 100 \%$$

□ Vagy ezzel egyenértékű: $\alpha_t = \frac{\text{megtitr.anyagmennyiség}}{\text{kiind.anyagmennyiség}} \cdot 100\%$

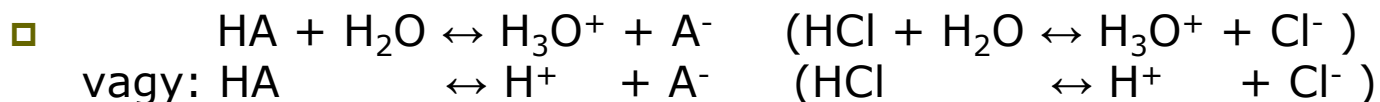
- **Alutitráltság:** $\alpha_t < 100\%$: az egyenértékűnél kevesebb a hozzáadott reagens,
- **Egyenértékpont (eép.):** $\alpha_t = 100\%$: a hozzáadott reagens mennyisége egyenértékű a mérendő komponens kezdeti mennyiségével,
- **Túlititráltság:** $\alpha_t > 100\%$: a hozzáadott reagens több, mint a mérendő kezdeti mennyiségével egyenértékű mennyiség.

2.2. SAV-BÁZIS FOGALMAK

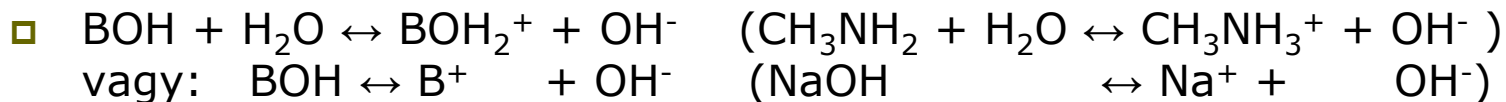
2.2.1. Arrhenius sav-bázis elmélet

- **Arrhenius szerint (vizes oldatokban):**

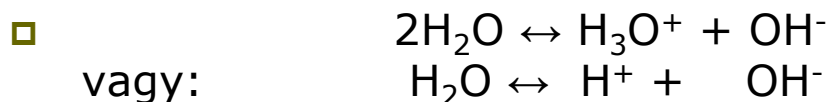
- **sav:** disszociáció során az oldószer (víz) hidroxónium ion koncentrációját növeli:



bázis: disszociáció során az oldószer (víz) hidroxidion koncentrációját növeli:

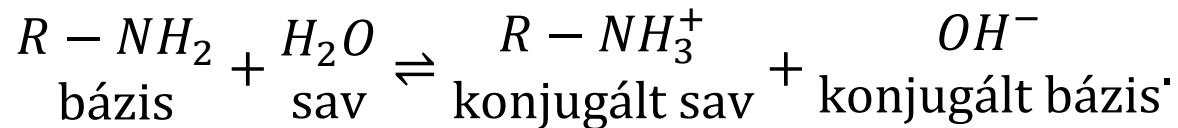
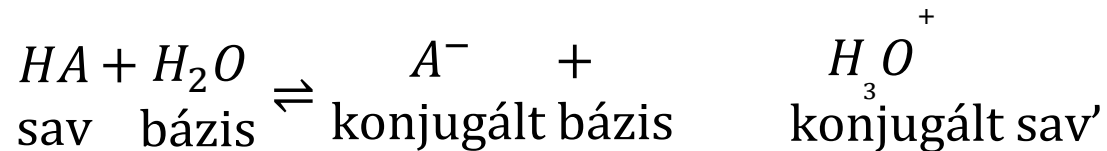


- **A víz, mint oldószer:** sav és bázis egyaránt:



2.2.2. Brønsted-Lowry sav-bázis elmélet (konjugált sav-bázis párok)

- **Savak:** H^+ leadására képes anyagok (**protondonorok**),
- **Bázisok:** H^+ felvételére képes anyagok (**protonakceptorok**).
- **Az egymással átalakuló sav és bázis konjugált* sav-bázis párt alkot.**



- A **vízmolekula** savakkal szemben bázisként, míg bázisokkal szemben savként viselkedik (**amfoter jelleg**).
- (* *Konjugált: egymáshoz rendelt, összetartozó*)

2.2.3. Savak, bázisok erőssége

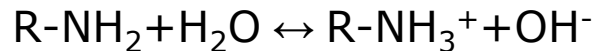
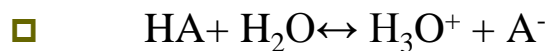
□ **Erős sav (bázis):** vízben (**csaknem**) teljes mértékben disszociál, így:

□ $[H_3O^+] = c_{\text{sav}}$ vagy $[OH^-] = c_{\text{bázis}}$

□ **Gyenge sav (bázis):** vízben **részlegesen** disszociál, így:

□ $[H_3O^+] \neq c_{\text{sav}}$ vagy $[OH^-] \neq c_{\text{bázis}}$

□ **A disszociációs egyensúly jellemzése:** disszociációs egyensúlyi állandó



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

$$K_b = \frac{[B^+] \cdot [OH^-]}{[BOH]}$$

Erő sav: $K_{HCl} \sim 10^7 \text{ M}$,

Gyenge sav, bázis: $K_{CH_3COOH} \sim 10^{-5} \text{ M}$, $K_{NH_4OH} \sim 10^{-5} \text{ M}$

2.2.4. A víz disszociációs egyensúlya

A víz, mint oldószer: gyenge sav és bázis egyaránt:



A disszociációs állandó (25 °C): $K'_v = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$

Az ionszorzat: $K_v = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$

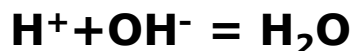
mivel $[\text{H}_2\text{O}] = \frac{1000\text{g/l}}{18\text{g/mol}} = 55,5\text{mol/l}$, állandónak tekinthető a nagyon kicsi $[\text{H}_3\text{O}^+]$ és $[\text{OH}^-]$ mellett, bevihető a K'_v állandóba.

neg. logaritmusát véve ($\text{pX} = -\lg X$): **$\text{p}K_v = \text{pH} + \text{pOH} = 14$**

2.3. ERŐS SAVAK(BÁZISOK) TITRÁLÁSA

Mivel az erős sav (bázis) teljes mértékben disszociál, a titrálás menetét (amit a pH változásával követünk) csak a H^+ ill. OH^- ionok koncentrációja befolyásolja.

Így a titrálási reakció leegyszerűsíthető a víz keletkezésére:



Ennek megfelelően az egyenértékpontban a víz disszociációja szabja meg az egyensúlyi viszonyokat:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M} \rightarrow \text{pH} = 7$$

A leggyakrabban előforduló erős savak: HCl , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 (a második disszociációja nem teljes!)

A leggyakrabban előforduló erős bázisok: NaOH , KOH

A leggyakrabban előforduló sav mérőoldatok: HCl , H_2SO_4

A leggyakrabban előforduló lúg mérőoldatok: NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$

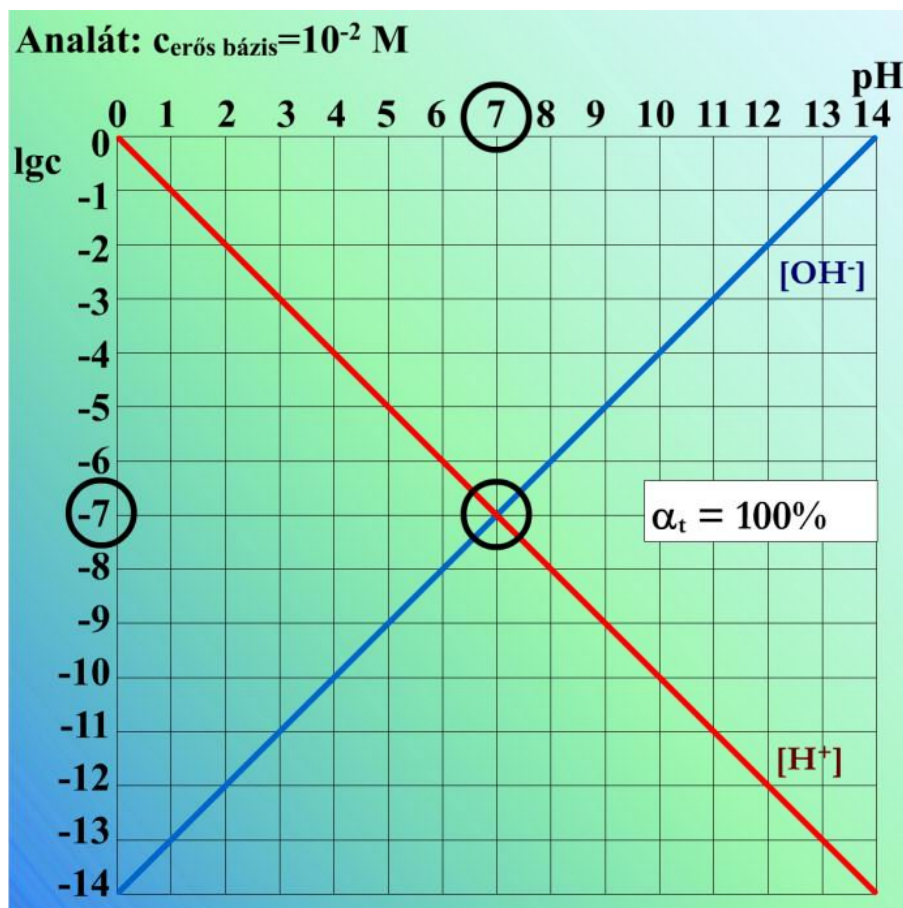
A legfontosabb titeralapanyagok (faktorozáshoz):

Savakra: KHCO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Na-oxalát), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ (bórax)

Lúgokra: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (oxálsav-dihidrát), HCl (faktorozott!)

2.3.1. A TITRÁLÁSI FOLYAMAT KÖVETÉSE

a. Logaritmikusan egyensúlyi diagram



**A logc-pH koordináta rendszer
jobb alsó negyedében
vagyunk!**

Az egyenes ált. egyenlete: $y = a \cdot x + b$

Esetünkben: $x \rightarrow \text{pH}$

$y \rightarrow \log c,$

ahol $c = [\text{H}^+]$, vagy $[\text{OH}^-]$

Az egyenesek egyenlete:

$$\log [\text{H}^+] = -\text{pH},$$

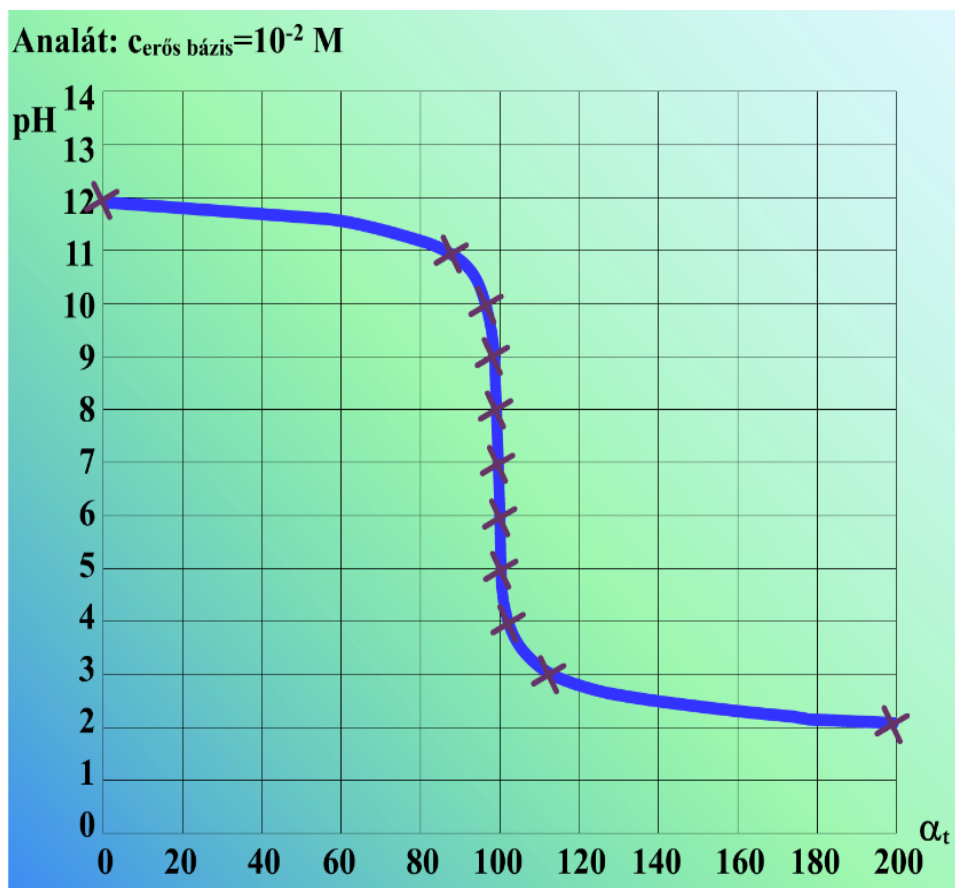
$$\log [\text{OH}^-] = \log K_v + \text{pH},$$

mert:

$$\log K_v = \log [\text{H}^+] + \log [\text{OH}^-]$$

$$\log K_v = -\text{pH} + \log [\text{OH}^-]$$

b. Titrálási görbe



- Fél-logaritmikus diagram
- $x \rightarrow \alpha_T(\%)$, vagy $V_{\text{mérőoldat}} \text{ (ml)}$
- $y \rightarrow \text{pH}$
- Eé.pont: $\text{pH} = 7$ (inflexiós pont)
- Egyszerűsítés (elhanyagolás): A reakcióelegy térfogata a titr. során állandó.

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

2.3.2. A TITRÁLTSÁGI FOK SZÁMÍTÁSA

Titráltsági fok: a titrálási folyamat előrehaladását jelzi

Alutitráltság ($\alpha_T < 1$, vagy $\alpha_T < 100\%$)

$$\alpha_T = \frac{\text{megtitr. anyagmennyiség}}{\text{kiind. anyagmennyiség}} = \frac{\text{kiind. anyagmenny.} - \text{aktuális anyagmenny.}}{\text{kiind. anyagmenny.}}$$

$$\alpha_T = \frac{V_0 \cdot c_0 - V_{akt.} \cdot c_{akt.}}{V_0 \cdot c_0} = \frac{c_0 - c_{akt.}}{c_0} = 1 - \frac{c_{akt.}}{c_0}$$

Túlititráltság ($\alpha_T > 1$, vagy $\alpha_T > 100\%$)

$$\alpha_T = 1 + \frac{\text{a titrálószer (reagens) fölös mennyisége}}{\text{kiind. anyagmennyiség}} = 1 + \frac{c_{fölös}}{c_0}$$

(Egyszerűsítés a számolásnál: eltekintünk a térfogatnövekedéstől,

$$\text{így : } V_0 = V_{akt.})$$

2.3.3. A TITRÁLÁSI HIBA SZÁMÍTÁSA

Titrálási hiba: a titrálás jóságát jelzi (relatív hiba:%-os formában adjuk meg, a cél, hogy kisebb legyen, mint **0,1 %**.)

Alutitráltság ($\alpha_T < 1$, vagy $\alpha_T < 100\%$)

$$h_{\text{rel.}} = \frac{\text{meg nem titr. (aktuális) anyagmenny.}}{\text{kiind. anyagmenny.}} = \frac{V_{\text{akt.}} \cdot C_{\text{akt.}}}{V_0 \cdot C_0} = \frac{C_{\text{akt.}}}{C_0}$$

Tútitráltság ($\alpha_T > 1$, vagy $\alpha_T > 100\%$)

$$h_{\text{rel.}} = \frac{\text{a titr. szer (reagens) fölös mennyisége}}{\text{kiind. anyagmennyiség}} = \frac{C_{\text{fölös}}}{C_0}$$

A hiba előjele: alutitráltságnál negatív (-), tútitráltságnál: pozitív (+)

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

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

Pl. $\alpha_T = 90\% \rightarrow h_{\text{rel.}} = -10\% \rightarrow 90\% - (-10\%) = 100\%$

$\alpha_T = 110\% \rightarrow h_{\text{rel.}} = +10\% \rightarrow 110\% - 10\% = 100\%$

2.3.4. VÉGPONTJELZÉS KÉMIAI INDIKÁTOROKKAL

Az indikátorok működése:

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

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

és:

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

Átmeneti szín: amikor $[HIn] = [In^-]$ ekkor: $K_I = [H^+]$, ill. $pK_I = pH$
ahol pK_I : indikátorexponens

Fentiek alapján az indikátor kiválasztásának kritériuma:

$$pK_I = pH_{e.ép}$$

Az indikátoroknál szokás egy ún. **átcsapási tartományt** is megadni, amely kb. $\Delta pH = 2$ szélességű*, melyben így a két forma aránya

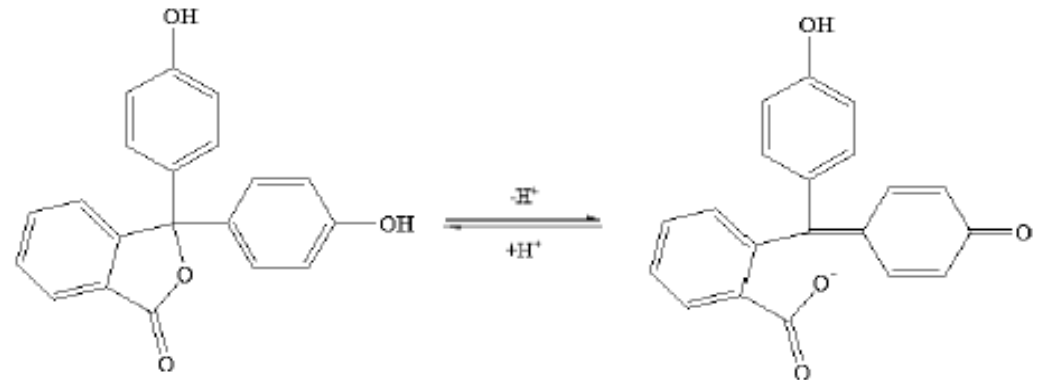
$$1/10 \leq \frac{[In^-]}{[HIn]} \leq 10, \text{ között változik.}$$

(*a szemünk ilyen széles pH-tartományban észleli csak az átcsapást)

2.3.4. KÉMIAI INDIKÁTOROK

Fenolftalein: gyenge sav típusú indikátor

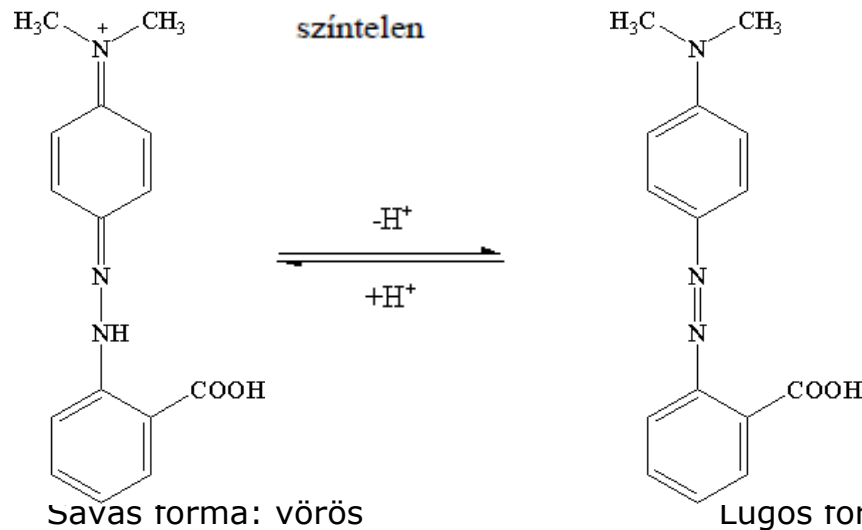
$pK_i = 8,8$, $\Delta pH = 8,0-10,0$



savas forma
színtelen

lúgos forma
vörös

- **Metilvörös:**
- $pK_i = 5,4$
- $\Delta pH = 4,4-6,2$



Savas forma: vörös

Lugos forma: sárga

2.4. GYENGE SAVAK(BÁZISOK) TITRÁLÁSA

A gyenge savak (bázisok) disszociációja nem teljes, az oldatban (a pH-tól függő arányban) mindig jelen van a mérendő anyag disszociált, ill. nem disszociált formája:



A titrálás során ezek együttes mennyiségét határozzuk meg, ui. azáltal, hogy a titrálás során fogyasztjuk a disszociált forma (H^+ vagy OH^-) mennyiségét, a disszociálatlan formából (az egyensúlyi állandónak megfelelő mértékben) mindig újak keletkeznek mindaddig, amíg a disszociálatlan forma elfogy és koncentrációja gyakorlatilag 0 lesz!

□ a. A logaritmikus egyensúlyi diagram szerkesztése

□ A vizes oldatokban mindig jelenlévő H^+ és OH^- ionok koncentrációja mellett ábrázolni kell a sav ill. bázis disszociált (A^- , vagy B^+), valamint nem disszociált (HA , vagy BOH) formájának a koncentrációját is!

□ **Egy gyenge sav esetén:** $\text{HA} = \text{H}^+ + \text{A}^-$

□ A szerkesztéshez használt összefüggések:

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

□ $c_s = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$

2.4.1. GYENGE SAV LOG EGYENSÚLYI DIAGRAMJA

2.4.1.1. A log [A⁻]- pH függvény:

A mérendő sav kétféle formában van jelen az oldatban:	$c_{sav} = [HA] + [A^-]$ $c_{sav} - [A^-] = [HA]$	/ -[A ⁻]
Az egyensúlyi állandó képletébe [HA]-t behelyettesítve:	$K_s = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+][A^-]}{c_{sav} - [A^-]}$ $K_s c_{sav} - K_s [A^-] = [H^+][A^-]$ $K_s c_{sav} = [H^+][A^-] + K_s [A^-]$ $K_s c_{sav} = ([H^+] + K_s) * [A^-]$	/ * (c _{sav} - [A ⁻]) / +(K _s [A ⁻]) / : ([H ⁺] + K _s)
A disszociált forma – vagyis a konjugált bázis – mennyisége kifejezve:	$\frac{K_s c_{sav}}{[H^+] + K_s} = [A^-]$	
	[H ⁺] >> K _s esetén: K _s elhanyagolható $[A^-] \cong \frac{K_s c_{sav}}{[H^+]}$	[H ⁺] << K _s esetén: [H ⁺] elhanyagolható $[A^-] \cong c_{sav}$
	$\lg[A^-] \cong \lg K_s + \lg c_{sav} - \lg[H^+]$ $\lg[A^-] \cong pH + \lg K_s + \lg c_{sav}$	$\lg[A^-] \cong \lg c_{sav}$

2.4.1.2. A log [HA]- pH függvény:

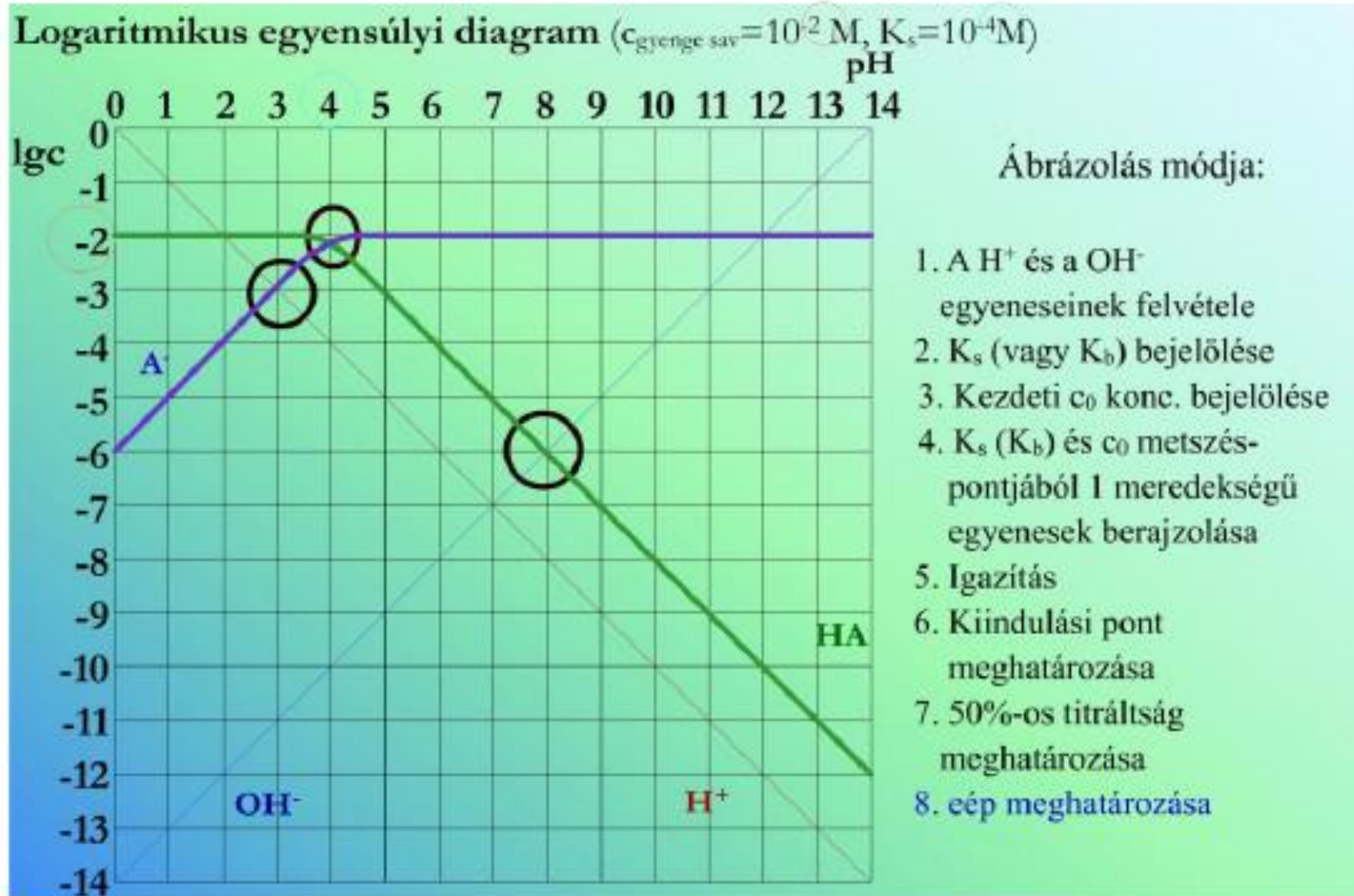
A szerkesztés menete hasonló az **lg [A⁻] – pH** függvényhez:
a nevezőben a [H⁺] és a K_s nagy különbsége esetén az egyik elhanyagolható és ekkor itt is két egyenes egyenletét kapjuk:

$\frac{[H^+]c_{sav}}{[H^+] + K_s} = [HA]$	
$[H^+] \gg K_s$ esetén: K _s elhanyagolható $lg[HA] \cong lgc_{sav}$	$[H^+] \ll K_s$ esetén: H ⁺ elhanyagolható $lg[HA] \cong -pH - lgK_s + lgc_{sav}$

Az **[A⁻]**, **iii. [HA]** változását leíró 2-2 egyenes közül 1-1 vízszintes (éppen a log c magasságában), vagyis:

- alacsony pH-nál (erősen savas közeg) : a gyenge sav szinte teljes egészében disszociálatlan formában,
- magas pH-nál (erősen lúgos közeg): a gyenge sav szinte teljes egészében disszociált formában van jelen.
- a **pH = pK_s** körüli tartományban az egyenesek nem érvényesek (itt nem lehet elhanyagolni), a két egyenes szakaszt egy görbe köti össze.

2.4.1.3. A logaritmusos egyensúlyi diagram szerkesztése:



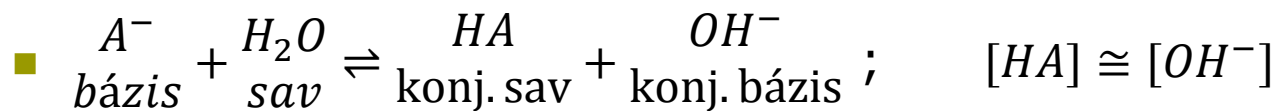
2.4.1.4. Kitüntetett pontok a logaritmikus egyensúlyi diagramon :

$\alpha_t = 0\%$; $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$; Ha elhanyagoljuk a víz disszociációját:
 $[H^+] \cong [A^-]$

$\alpha_t = 50\%$; $[HA] \cong [A^-]$; $K_s = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \Rightarrow pH = pK_s$

$\alpha_t = 100\%$

Tiszta sóoldat van, ami lúgosan hidrolizál:



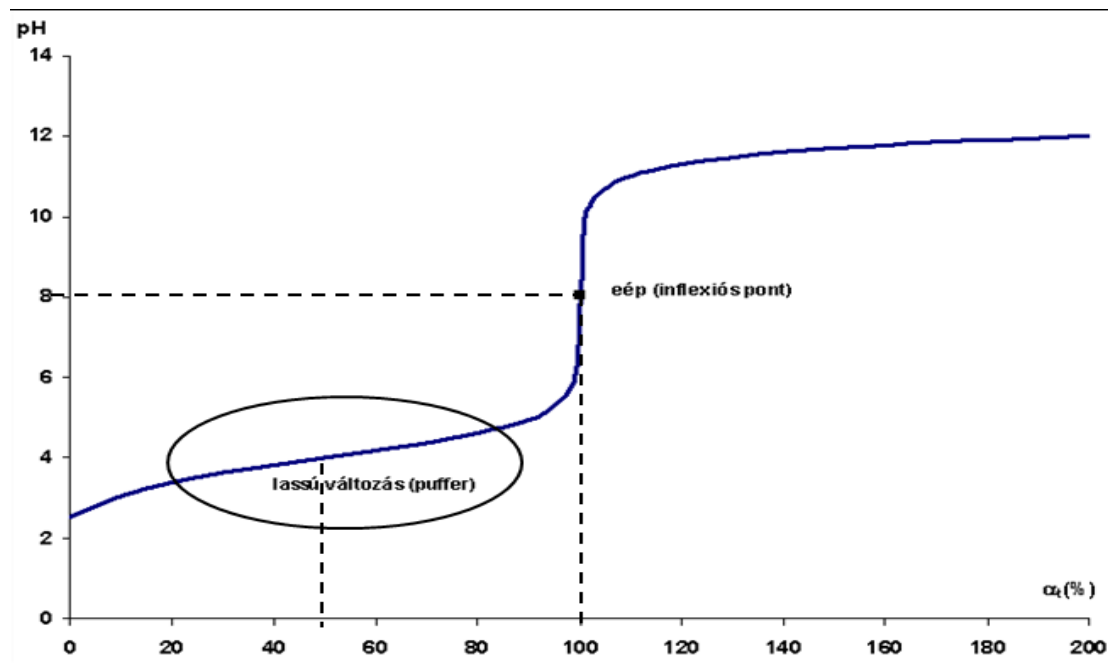
■ **A konjugált bázis disszociációs állandója = hidrolízis állandó:**

■ $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = \frac{[BH^+][OH^-][H^+]}{[B][H^+]} = \frac{[BH^+]K_v}{[B][H^+]} = K_v * \frac{1}{K_s}$

■ $K_b = K_h = \frac{K_v}{K_s} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]} = \frac{[OH^-]^2}{c_0 - [OH^-]}$

2.4.2. GYENGE SAV TITRÁLÁSI GÖRBÉJE

- a görbe meredek szakasza rövidebb, mint egy ugyanolyan konc. erős sav (bázis) esetén (savnál nagyobb, bázisnál kisebb pH-ról indulunk).
- az e.é.pont savak esetén mindig $\text{pH}=7$ fölött, bázisok esetén mindig alatta van (a gyenge sav, ill. bázis sója az egyenértékpontban hidrolizál (lásd log diagram)):
- a görbe emelkedő szakaszán a pH igen lassan változik, a görbének itt inflexiós pontja van (**pufferhatás**).



2.4.3. SAV-BÁZIS PUFFEROLDATOK

Az erős savak, ill. bázisok hatását csökkentik (tompítják):

a pufferoldat pH-ja a hozzáadott erős sav (bázis) hatására kevésbé változik, mintha a savat (bázist) vízhez adtuk volna.

Pufferek összetétele:

-gyenge sav + a gyenge sav erős bázissal alkotott sója (pl. acetát puffer: ecetsav és Na-acetát oldata)

-gyenge bázis + a gyenge bázis erős savval alkotott sója (pl. ammóniás puffer: ammónia (ammónium-hidroxid) és ammónium-klorid oldata)

Példa: acetát pufferoldat működése:

1. A pufferhez erős savat adunk: $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ = \text{CH}_3\text{COOH}$
Eredmény: az erős sav helyett gyenge savat kapunk (amely csak kis mértékben disszociál) → megnő a gyenge sav koncentrációja → $[\text{H}^+]$ kis mértékben nő → **a pH kis mértékben csökken.**

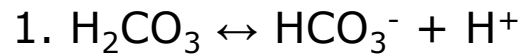
2. A pufferhez erős lúgot adunk: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

1. Eredmény: csökken a gyenge sav mennyisége → $[\text{H}^+]$ kis mértékben csökken → **a pH kis mértékben nő.**

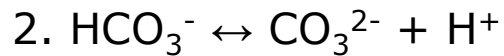
2.5. TÖBBÉRTÉKŰ SAVAK TITRÁLÁSA

2.5.1. A szén-sav-hidrogénkarbonát-karbonát rendszer

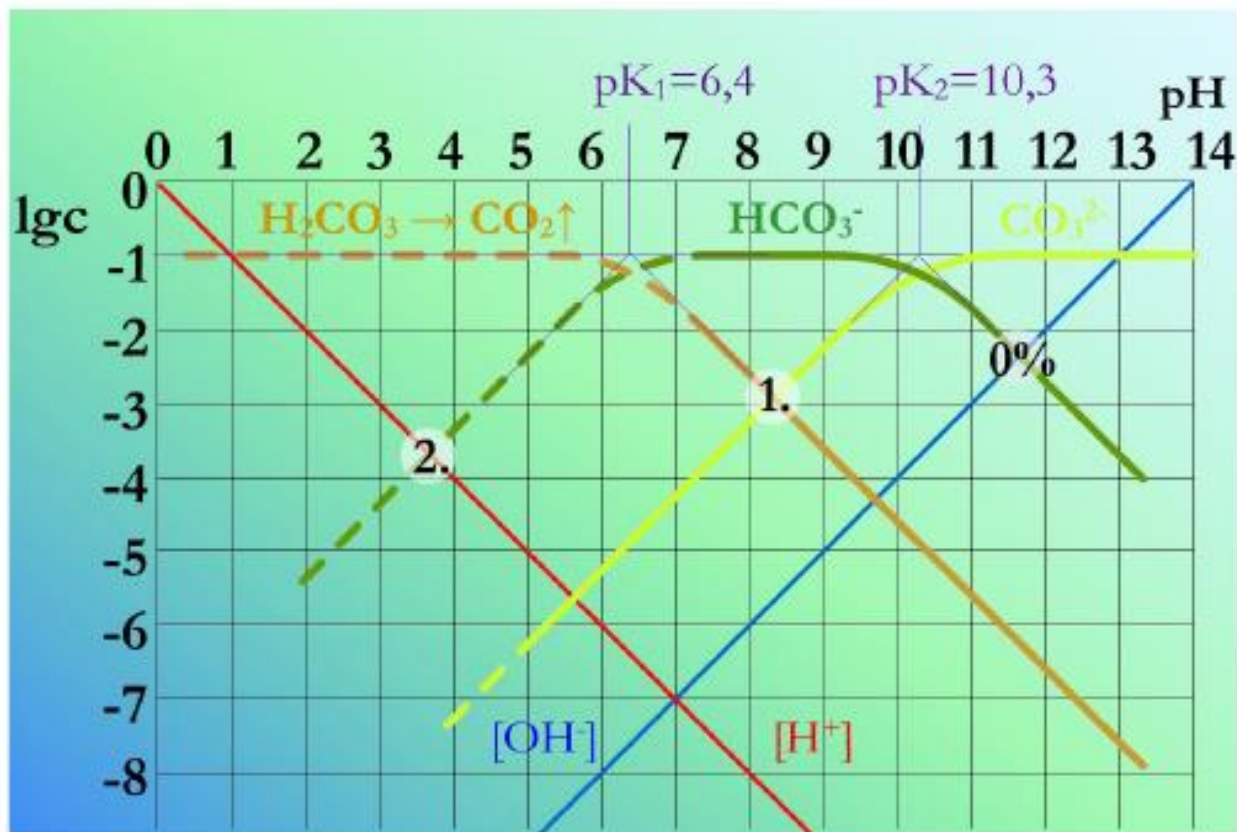
A szén-sav két lépésben disszociál:



$\text{pK}_1 = 6.4$



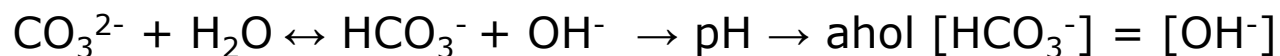
$\text{pK}_2 = 10.3$



2.5.2. Egymás melletti meghatározások

A CO_3^{2-} titrálása két lépésben, ill. Na_2CO_3 és NaHCO_3 meghatározása egymás mellett (kiszorításos titrálás, Warder módszer)

Kiindulás (0 %): a gyenge sav sója lúgosan hidrolizál



1. lépés: titrálás sósavval fenolftalein indikátor ($\text{p}K_i=8,8$) mellett:



Az 1. egyenértékpontban: $2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{H}_2\text{CO}_3]$

$$\text{pH}_{\text{HCO}_3^-} = \frac{\text{p}K_1 + \text{p}K_2}{2} = \frac{6,4 + 10,3}{2} = 8,4$$

2. lépés: a titrálás tovább sósavval metilvörös indikátor ($\text{p}K_i=5,4$) mellett:



A 2. egyenértékpontban: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$

de a szénsav bomlik ($\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$), így $\text{pH}_{\text{H}_2\text{CO}_3} \sim 7$

Kiértékelés:

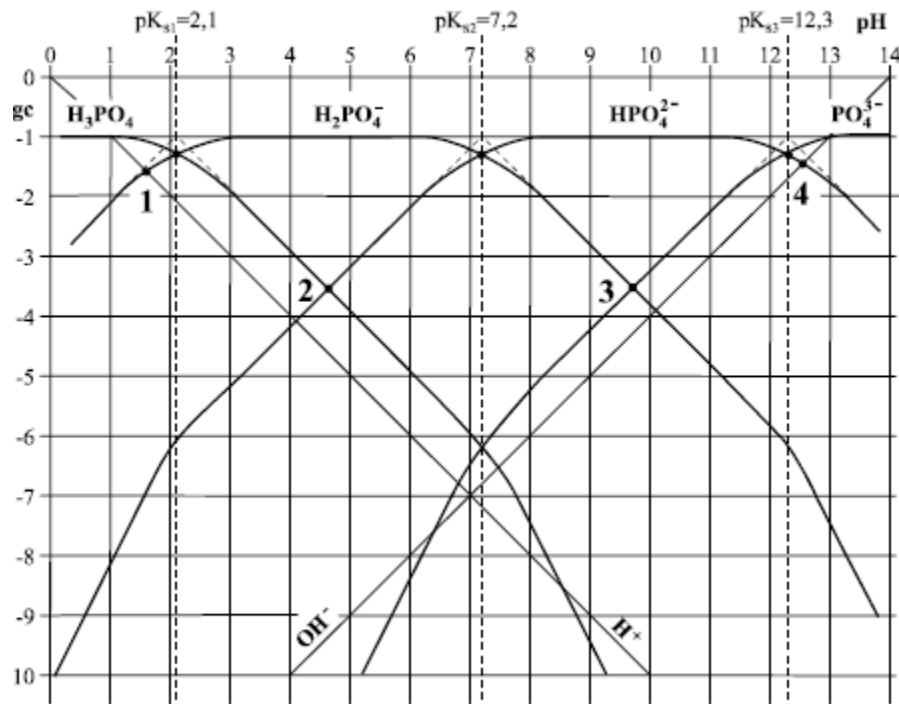
Ha $V_1 = V_2$, akkor kezdetben nem volt HCO_3^- , csak CO_3^{2-} .

Ha $V_1 < V_2$, akkor V_1 -ből a $[\text{CO}_3^{2-}]$, míg $(V_2 - V_1)$ -ből a $[\text{HCO}_3^-]$ számítható.

Ha $V_1 > V_2$, akkor karbonáton kívül van más erős lúg is az oldatban (pl. NaOH), amely az első lépésben szintén fogyaszt savat.

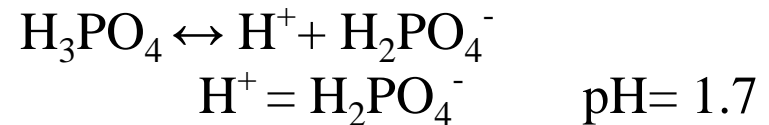
2.5.3. A foszforsav log. egyensúlyi diagramja

$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$pK_1 = 2,1$	Egyértékű savként → lehet vizsgálni
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$pK_2 = 7,2$	Kétértékű savként → lehet vizsgálni
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$pK_3 = 12,3$	Háromértékű savként → Túl gyenge a disszociáció, nem titrálható

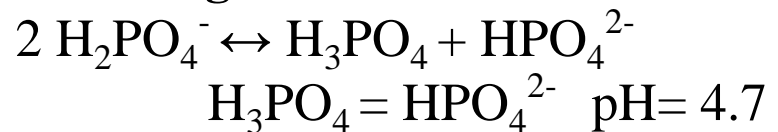


2.3.2.1. ábra. Foszforsav logaritmusos egyensúlyi diagramja
 $c_o = 0,1 M$

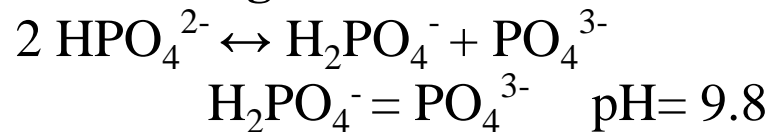
1. Foszforsav:



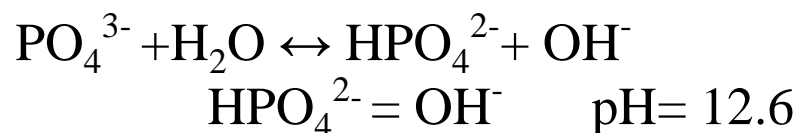
2. Hidrogénfoszfát:



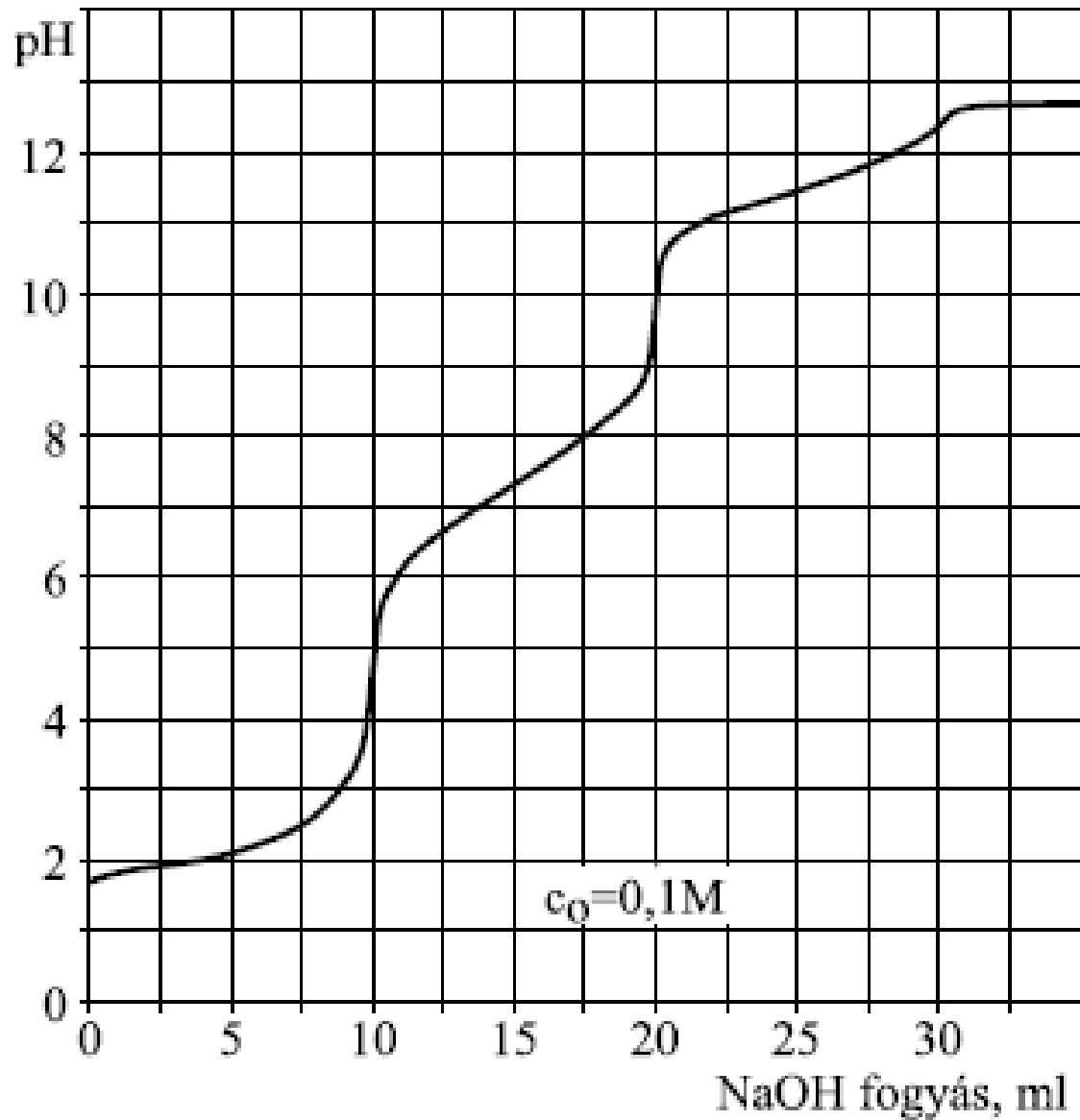
3. Dihidrogénfoszfát:



4. Foszfát:

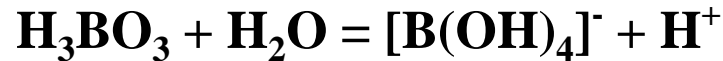


2.5.4. A foszforsav titrálási görbéje

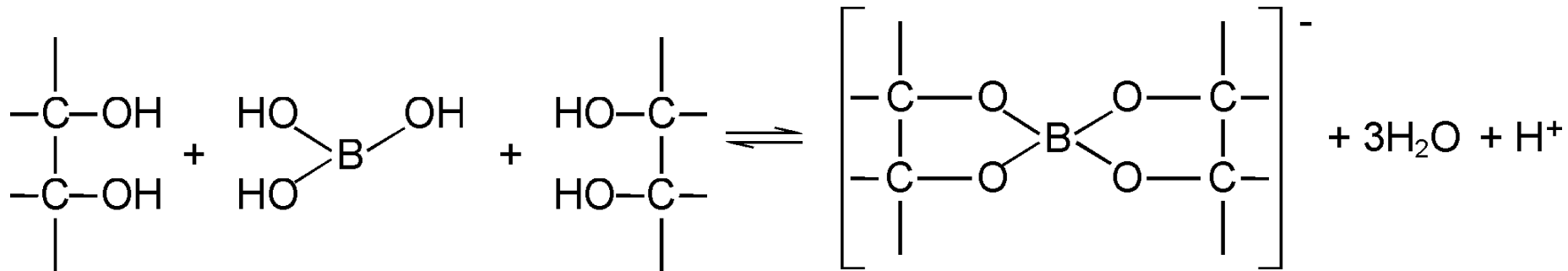


2.6. Nagyon gyenge savak (bázisok) titrálása

Pl. a bórsav ($K_s = 10^{-9,2}$) : nem is protondonor, hanem OH- akceptor, a vízben tetrahidroxo komplexet képez:



A sav erősségét komplexképzéssel, vicinális diolok (glicerín, cukrok) hozzáadásával növelhetjük:



A keletkezett sav erőssége a ligandum minőségétől függ. A K_s érték glicerín esetén $10^{-6,5}$, fruktóz esetén 10^{-4} . Az így keletkezett savak már közvetlenül titrálhatók.

2.7. SZABAD ZSÍRSAVAK MÉRÉSE OLAJOKBAN ÉS ZSIRADÉKOKBAN

Ok: A szabad zsírsavtartalom befolyásolja a felhasználhatóságot:

- a sok szabad zsírsav ehetetlenné teszi a zsírokat, olajokat,
- a keményítést (margarin gyártás) nem teszi lehetővé.

Az analitikai feladat: az összes szabad zsírsav meghatározása (*mennyiségi elemzés*)

Mérendő (analát): a különböző szabad zsírsavak mennyiségének összege

Mátrix: glicerinészterben kötött zsírsavak (maga a zsír, ill. olaj),
egyéb vegyületek (pl. aldehidek),
oldószer (etanol-víz elegy)

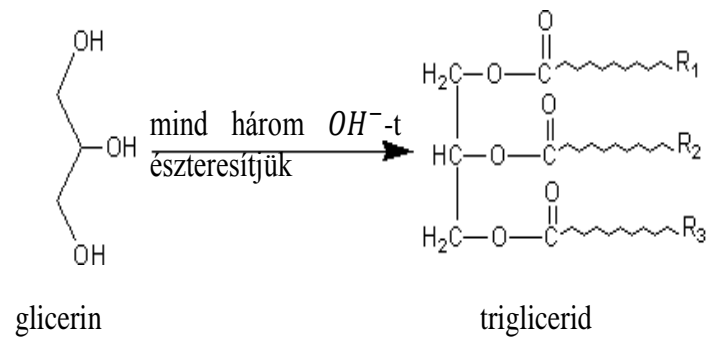
A meghatározás módszere: sav-bázis titrálás

Mérőoldat: erős bázis (KOH) alkoholos oldata

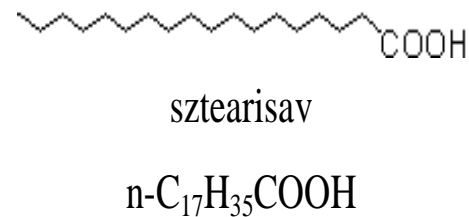
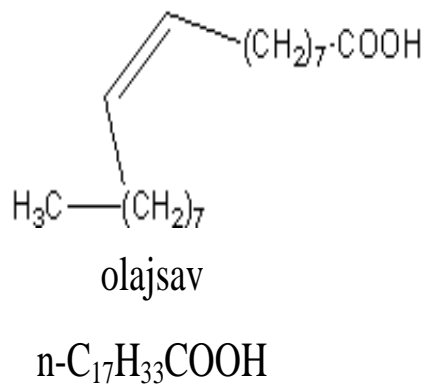
(Az etanol hatására a KOH karbonát-tartalma kicsapódik → leszűrhető, továbbá az alkohol javítja a zsírok oldhatóságát.)

2.7.1. A vizsgálati anyag és a mérendő összetevők

- **Főtömeg:** trigliceridek: egyenes szénláncú telített, vagy telítetlen monokarbonsavak glicerinszterei



- **Jellemző zsírsavak:** pl. C-18 telítetlen és telített



2.7.2. Az eljárás lépései

1. Mintavétel:

Legyen *reprezentatív*: a minta összetétele legyen azonos a vizsgálati anyag átlagos összetételével.

2. Mintaelőkészítés:

Szilárd szennyezők és víz eltávolítása → szűrőpapíron szűrés, majd dietil-éter (Et₂O) oldószerrel oldatkészítés.

3. Mérőoldatok készítése és faktorozása:

3.1 Alkoholos KOH oldat:

Szilárd KOH-t (ioncserélt) vízben feloldunk és belőle névlegesen 0,1 M koncentrációjú oldatot készítünk.

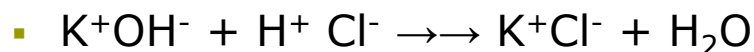
A KOH vizes oldatához etil-alkoholt adunk (ilyenkor a KOH-ban lévő K₂CO₃ lecsapódik és kiszűrhető).

3.2. Sósav oldat:

Közelítőleg ismert koncentrációjú tiszta, tömény (36-37 %-os) sósav oldatból kivett megfelelő mennyiség hígításával névlegesen 0,1 M koncentrációjú oldatot készítünk

A mérőoldatok faktorozása

A KOH mérőoldat faktorozása: titrálás ismert hatóértékű sósav mérőoldattal:



A faktor számítása:

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

ebből a faktor: $f_{\text{KOH}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{n, \text{HCl}} \cdot f_{\text{HCl}}}{V_{\text{KOH}} \cdot c_{n, \text{KOH}}}$

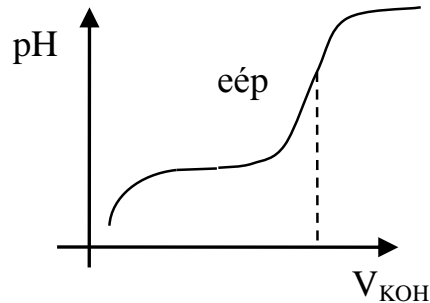
A sósav mérőoldat faktorozása: szilárd KHCO₃-tal (**titer alapanyag**, analitikai mérlegen bemérve belőle pontos koncentrációjú oldat készíthető)



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

ebből a faktor: $f_{\text{HCl}} = \frac{m_{\text{KHCO}_3}}{M_{\text{KHCO}_3} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot c_{n, \text{HCl}}}$

4. titrálás



Gyenge savat titrálunk erős bázis mérőoldattal,
éép: gyengén lúgos tartományban,
indikátor: fenolftalein

5. Az eredmény számítása

Savszám: 1 g olaj/zsír szabad zsírsavtartalmának közömbösítéséhez szükséges KOH mennyisége mg-ban.

Mértékegysége: mg KOH/g olaj(zsír)

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

- Megbízhatóság: 0,1 ... 1,0 savszám tartományban kb. 0,5 %

6. Értékelés:

Nyers növényi olajok savszáma < 10.

Fogyasztáshoz < 1.

Keményítéshez < 0,1.

7. A kísérőanyagok hatása a titrálás eredményére:

Ha a mintában az észter és a szabad zsírsavak mellett aldehidek is vannak → Cannizzaro reakció:



Ilyenkor az aldehidből keletkező savat is megtitráljuk.

A zavaró komponens ugyanúgy jelet ad, mint a mérendő →

INTERFERENCIA

7. Szappanszám (észterszám) meghatározása:

Teljes zsírsavtartalom: szabad + észterben kötött

Mivel az észterek hidrolízise lassú, ezeket nem tudjuk közvetlenül titrálni, így **visszatitrálás** alkalmazunk:

Ismert mennyiségben fölös alkoholos KOH mérőoldatot adunk hozzá, melegítjük, a forró lúg hatására az észterek lassan *elszappanosodnak* (**K-szappanok** keletkeznek: a zsírsavak só formába kerülnek).

Visszatitrálás: a reagens (KOH) fölöslegét HCl mérőoldattal történő titrálással határozzuk meg.

Eredmény:

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

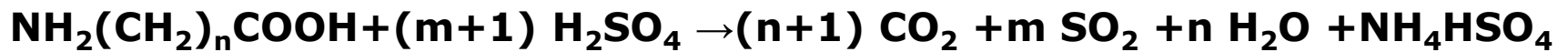
Észterszám = szappanszám - savszám

(Visszatitrálás: az analát oldatához a reagens oldatát (mérőoldat) ismert feleslegben hozzáadjuk, majd a felesleget egy másik (segéd)mérőoldattal visszatitráljuk. Akkor alkalmazzuk, ha a titrálási reakció lassú (1), a titrálási reakciót az adott körülmények között (pl. savas pH) nem kívánt mellékreakció kíséri (2), nem találunk megfelelő indikátort (3), stb.)

2.8. NITROGÉN-TARTALOM MÉRÉSE, (fehérjetartalom meghatározása)

Szerves anyagok nitrogén tartalma – Kjeldahl módszere

1. Roncsolás tömény kénsavval: A fehérjetartalmú mintát forrásban lévő kénsavban 1-2 órán keresztül főzzük (Na_2SO_4 forráspont emelő, Se, vagy Cu^{2+} katalizátor jelenlétében) : a vegyületek N(-3)-tartalma NH_4^+ ionokká alakul:



2. Lehűtés és lugosítás (NaOH-val) után, a fejlődő ammónia gázt elnyelő edénybe vezetjük át, melyben ismert mennyiségű sósav mérőoldat van, ami azt NH_4Cl formában megköti.

3. A sósav mérőoldat feleslegének **visszatitrálása** NaOH-dal.

4. A N-tartalom, majd a fehérjetartalom számítása:

A természetes fehérjék nitrogéntartalma 15-17 tömeg-%, így a fehérjetartalom közelítő értéke is számítható: 16 % átlagos N-tartalomból kiindulva a **fehérjetartalom (%) = 6,25 · N-tartalom (%)** (mivel $100/16=6.25$)

(Ha a nitro (-NO₂), nitrozo (-N=O), vagy azo (-N=N-) csoportok nitrogénjét is mérnünk kell, a Kjeldahl eljárás előtt ezeket redukálni kell!)