



# A potenciometriás titrálás

Elmélet, gyakorlat és minőségbiztosítási kérdések



# A potenciometriás titrálás

## A potenciometriás titrálás rövid elmélete

Potenciometria néven foglalhatjuk össze azokat a kémiai eljárásokat, amelyek során a meghatározandó anyag mennyiségét egy megfelelően választott elektród potenciáljának a mérésével határozzuk meg. A meghatározásokat egy galváncella elektromotoros erejének mérésével valósítjuk meg, amely a mintaoldatot tartalmazza, valamint az alkotóra érzékeny *indikátorelektrod*ot (vagy mérőelektrod) és egy állandó potenciálú *vonatkozási* (vagy *referencia*) *elektrod*ot. Elvileg az alkotó aktivitása meghatározható egyetlen potenciálmérés segítségével is a Nernst-egyenlet alapján (*direkt potenciometria*). Ezzel az eljárással főleg a pH-t, valamint egyes ionok aktivitását határozzák meg ionszelektív indikátorelektrodok segítségével.

A pontosság lényegesen növelhető, ha nem egyetlen mérést végzünk, hanem titrálás során követjük a cellafeszültség változását a beadagolt mérőoldat függvényében. Az eljárást lényegében az egyenértékpont meghatározására használjuk. Ez az analitikai eljárás a **potenciometriás titrálás**.

Indikátorelektrodoként rendszerint elsőfajú redoxi- vagy ionszelektív elektródot alkalmaznak, vonatkozási elektródoként pedig másodfajú elektródokat. A pH meghatározásokra, **sav-bázis titrálásoknál** indikátorelektrodoként elsősorban **pH-érzékeny üvegelektrod** használatos.

A pH-érzékeny üvegmembrán speciális összetételű, melynek külső (kb. 0,1 μm) rétege hidratált. A hidratált üvegréteget adott pH-jú oldatban való előkezeléssel alakítjuk ki. A pH-érzékeny üvegelektrod belsejében kloridion tartalmú pufferoldat van (a belső üvegréteg is hidratált), amelybe ezüst/ezüst-klorid másodfajú elektród merül. A mérés során egy egyensúly áll be az üvegmembrán két oldalán, melynek potenciálja:

$$E = \frac{R \cdot T}{F} \ln \frac{a_{H^+, oldat}}{a_{H^+, belsőelektrolit}}$$

Mivel a belső elektrolit hidrogénion-aktivitása nem változik a mérés során, a potenciálérték a mintaoldatban levő hidrogénion-aktivitással lesz arányos:

$$E = K + \frac{R \cdot T}{F} \ln a_{H^+, oldat}$$

Az egyenletben szereplő **K** konstans tartalmazza a belső elektrolit határfelületén kialakult fázishatár-potenciált és a belső másodfajú elektród potenciálértékét.

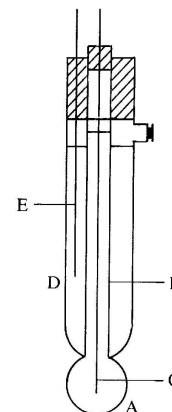
Az aktivitás = hidrogénion koncentráció egyszerűsítést alkalmazva, a mért cellafeszültség és a hidrogénion koncentráció közötti összefüggés:

$$E = K + \frac{RT}{nF} \times 2.303 \log [H^+],$$

ahol az  $E$  és  $\log [H^+]$  között lineáris az összefüggés, az egyenes meredeksége a  $2.303 \times \frac{RT}{nF} = 0,059$  V érték.

A potenciálérték függ a hőmérséklettől (lásd a korábbi egyenleteket). Az  $E$  és  $\log [H^+]$  közötti összefüggés eltérhet a lineáristól magas pH esetén (alkáli hiba).

Az üvegelektrodot – a könnyebb kezelhetőség érdekében – gyakran egybeépítik egy vonatkozási elektróddal (pl. Ag/AgCl).



1. ábra. Kombinált pH-érzékes üvegelektrod

A – érzékeny üvegmembrán; B – Belső üvegszár, klorid tartalmú puffer oldattal; C – Ag/AgCl másodfajú elektród;  
D – Külső üvegszár, kerámia csonkkal, AgCl-al telített KCl-oldattal; E – Ag/AgCl vonatkozási elektród

A **redox titrálásoknál** kialakuló potenciált az ismert Nernst-egyenlet fejezi ki:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}, \text{ ahol}$$

$E^0$  a rendszer normál redoxpotenciálja, az  $a_{ox}$  és  $a_{red}$  pedig a redoxi reakcióban részvevő anyagok oxidált és redukált aktivitásai. Az aktivitások helyett híg oldatokban - némi elhanyagolással - a koncentrációval szoktunk számolni.

A redoxpotenciál mérésre inert elektródot, leggyakrabban platinalemezt helyeznek a redoxrendszer tartalmazó oldatba, s a kialakult elektródpotenciált egy vonatkozási elektród felhasználásával mérjük.

A potenciometriás titrálások elvégezhetők  $i=0$  áramerősségnél, valamint egy, vagy két polarizált elektróddal  $i>0$  áramerősségnél.

A potenciometriás meghatározás során felvehetjük a teljes titrálási görbét, de elvégezhetjük a titrálást előre beállított végpont potenciálra is.

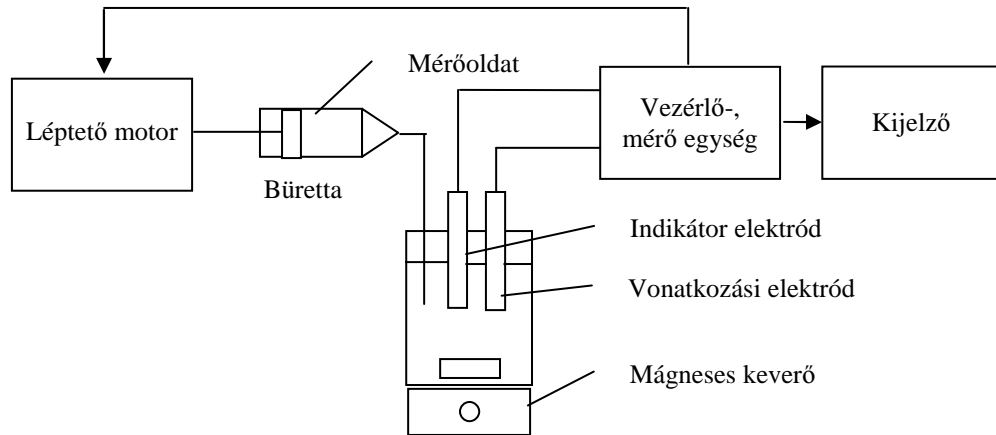
A potenciometriás titrálások végrehajtásának feltételei hasonlóak a hagyományos titráláséhoz:

- a titrálási reakció teljesen lejátsszódjék
- a reakció gyors legyen
- a reakció egyértelműen és sztöchiometrikusan játszódjék le
- a végpontjelzésre alkalmas indikátorelektrodunk legyen

## A potenciometriás titráló berendezés elvi felépítése

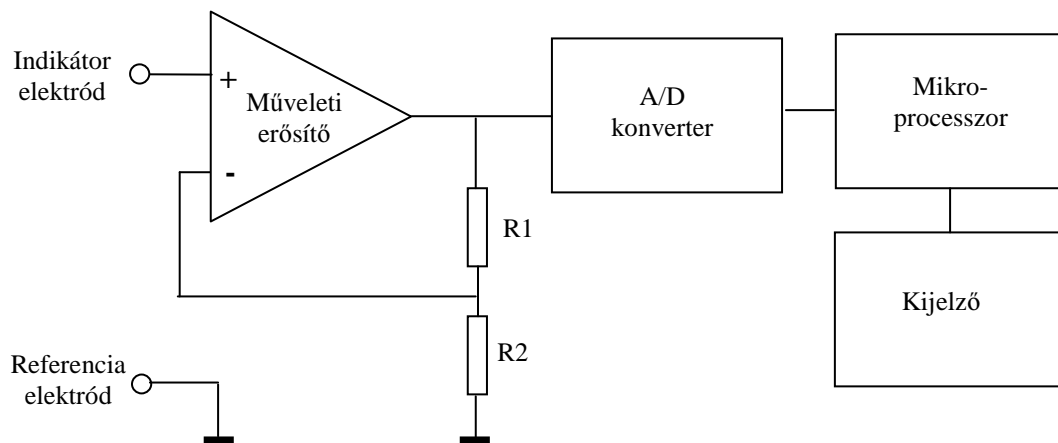
A potenciometriás titrálásokat többnyire sav-bázis, csapadék-, komplexképződési, valamint redox reakcióknál alkalmazzuk.

A potenciometriás titrálásokhoz alkalmazható berendezés elvi felépítését a 2. ábra mutatja. A buretta természetesen nem szükségszerűen automata.



2. ábra Potenciometriás automata titráló elvi felépítése

Az indikátorelektrod és a vonatkozási elektród közötti elektromotoros erőt nagy bemenő ellenállású mérőműszerrel mérjük, hogy a mérendő oldatba merülő elektródok (elektrokémiai cella) tényleges elektromotoros erejét mérjük.

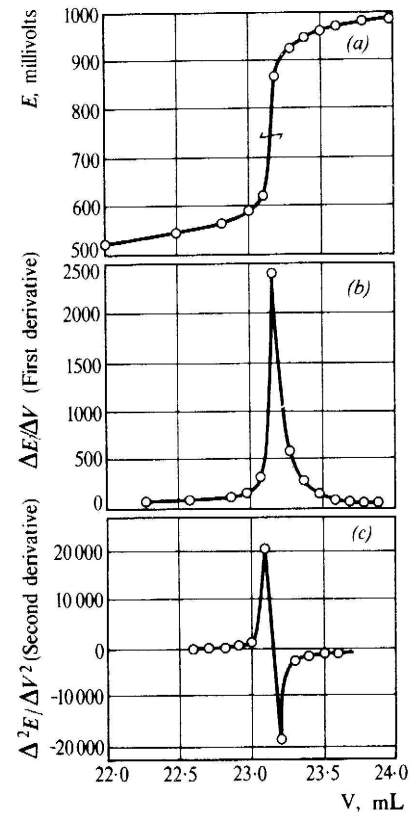


3. ábra A titráló pH/mV bemenetének egyszerűsített felépítése

A pH-méréshez használt üvegelektrodok ellenállása ( $R_G$ )  $100\text{ M}\Omega$  nagyságrendbe esik. A mérőrendszer bemenő ellenállásának ( $R_i$ ) ennél 3-4 nagyságrenddel nagyobbak kell lennie ( $1\text{-}10\text{ G}\Omega$ ). A titráló (pH-mérő) bemenetét ezért kell nagy terhelő ellenállások mellett tesztelni (a működés ellenőrzés, kalibrálás során).

A potenciometriás titrálások végpontjának a megállapításához ábrázoljuk az  $E = f(V)$  függvényt, ahol  $E$  a potenciometriás cella feszültsége;  $V$  az adagolt mérőoldat térfogata.

A mennyiségi meghatározásoknál a potenciometriás titrálási görbe inflexiós pontját kell meghatározni. Kedvező esetben, ha a titrálási görbe szimmetrikus, az inflexiós pont gyakorlatilag egybeesik a titrálás egyenértékpontjával. Az egyenérték-pont kiértékelése a titrálási görbe első (vagy második) deriváltjának meghatározásával történhet. Részletesebben lásd később. A potenciál-változás sebességének mérése egyben a mérőoldat adagolás szabályozására is felhasználható.



4. ábra Potenciometriás titrálási görbe illetve első és második deriváltja

## Az automata titrátorok „születése”

A grafikus kijelzőt is magába foglaló titrátorok gyártását a Radiometer 1981-ben kezdte meg (TT-titrálók). Ezt követte 1986-ban a VIT90-es „video-titrátort”.



5. ábra VIT90 Videotitrátor

A következő fejlesztés a TitraLab90, három fő egységből épül föl:

- TIM900 vezérlő-, és mérőegység
- ABU901 automata buretta
- SAM7 mintaállvány és mágneses keverő



6. ábra. A TitraLab90 automata titráló három fő egysége

A programozható TIM900 vezérlő-, és mérőegység alfanumerikus billentyűzettel és nyolc soros LCD kijelzővel rendelkezik, melyen mérés közben folyamatosan nyomon követhető a titrálási görbe.

A titrátorok alkalmasak az összes általánosan használt titrálási módszer (sav-bázis, redox, csapadékos, komplexometriás titrálás és Karl Fischer vízmeghatározás) elvégzésére valamint pH/mV mérésre is. A felhasználó 40-féle titrálási módszert állíthat be, ezeknek a billentyűzetről nevet adhat, és eltávolíthatja. A tárolt módszerek összefűzhetők, tehát többféle titrálást, illetve mérést is végrehajthatunk egymás után, külön kezelői beavatkozás nélkül. Ezen összefűzéseknek főleg automata mintaváltó használata esetén van jelentősége.

A rendszer RS232-es soros porton keresztül nyomtatóhoz vagy számítógéphez csatlakoztatható. A titrálási görbe, valamint a mérési eredmények közvetlenül kinyomtathatók vagy a számítógép képernyőjén megjeleníthetők (TimTalk9 számítógépes szoftver segítségével). A GLP naplózás mellett a vezérlő-, és mérőegység számos speciális szolgáltatással rendelkezik, pl. derivált görbe megjelenítés, a végeredmény kiszámításhoz képletek vihetők be, néhány paraméter megváltoztatása után újra lehet számoltatni, illetve rajzoltatni a titrálási görbét – a titrálás megismétlése nélkül.

2001-ben került piacra a TitrLab8XX műszercsalád első tagja, melyben a potenciometriás titrálás minden egységét egy készülékbe integrálták.



7. ábra TitrLab850 végponttitráló munkaállomás

Mára már a TitrLab8XX sorozatnak már számos tagja van. Külső megjelenésre a TitrLab8XX készülékek hasonlóak (7. ábra)

- TitrLab 550 Karl Fischer titráló (vízmeghatározás)
- TitrLab 850/855 pH/mV/EP egy és kétbürettás végponttitráló (gyártása 2005-ben megszűnt).
- TitrLab840/845 pH/mV/IP egy és kétbürettás titráló .
- TitrLab 860/865 pH/mV/EP/IP\* egy és kétbürettás univerzális titráló
- TitrLab 854/856 pH/mV/EP/Stat egy és kétbürettás titráló
- TitrLab 870 pH/mV/EP/IP titráló + konduktivitásmérő
- TitrLab 880 pH/mV/EP/IP/KF univerzális titráló (Karl Fischer vízmeghatározás is)
- ABU52 kettős automata büretta bővítés

\*EP= End point: végponttitráló

IP= Inflection point: inflexióspont-titráló

**A TitraLab840/845 főbb paramétereinek összehasonlítása a TitraLab860/65-tel**

	<b>TIM840/45</b>	<b>TIM860/65</b>
Programozható módszerek száma	10	50
Elektród és mérőold. könyvtár	15	30
Tárolt eredmény	utolsó 60	utolsó 200
Elektród bemenet	1	2
Archivált elektród/mérőoldat kalibráció	utolsó	utolsó 100
Végpont/inflexió pont	2/4	4/8

**További eltérések**

	TIM840/45	TIM860/65
Bővítés ABU52-vel	Nem	Igen
Elfogadási kritériumok megadása	Nem	Igen
Reagens adagolás	Nem	Igen
TitraMaster85	Csak az adatgyűjtő	Bidirectional verzió is

**TitraLab860 és 865 univerzális egy ill. két bürettás titráló munkaállomás főbb jellemzői**

pH/mV/EP/IP módszerek; 1-4 előre beállítható végpont; 1-8 inflexióspont meghatározás; a mérőoldat adagolási sebessége beállítható vagy egy gombnyomással optimalizálható; GLP naplózás és nyomtatás; beépített statisztikai számítások;

*Inflexió pont meghatározás* az első és második derivált alapján; Dinamikus; monoton valamint folyamatos-dinamikus mérőoldat adagolási algoritmus

*Méréstartomány:* -9 ÷ 23 pH (Pontosság: 0.001 pH);  
± 2000 mV (Pontosság: 0.1 mV);

*Input/output:* 2 indikátor elektród bemenet + 1 ref. elektród bemenet

1 polarizálható Pt-Pt bemenet

1 hőszenzor bement

RS232-es porton keresztül nyomtató/PC; mérleg, automata mintaváltó

PC-billentyűzet, barkód-leolvasó

50 programozható mérési módszer; az utolsó 200 mérési és 100 kalibrálási eredmény tárolása; mágneses (vagy propeller keverő); nagyméretű LCD kijelző; „élőben” követhető titrálási görbe;

**Büretta jellemzők**

A büretta léptető motorja 18 000 lépésben képes mérőoldat adagolásra. A büretta feltétek 1, 5, 10, 25, 50 ml-es méretben választhatók (és cserélhetők).

A büretta feltét egyetlen mozdulattal levehető és cserélhető. A TIM8XX sorozat készülékeinél ezt a cserét manuálisan (billentyűzetről) programozással „tudatni” kell a titráló berendezéssel. Ezt a kényelmetlenséget küszöböli ki a következőkben bemutatandó TitrLab9XX sorozat

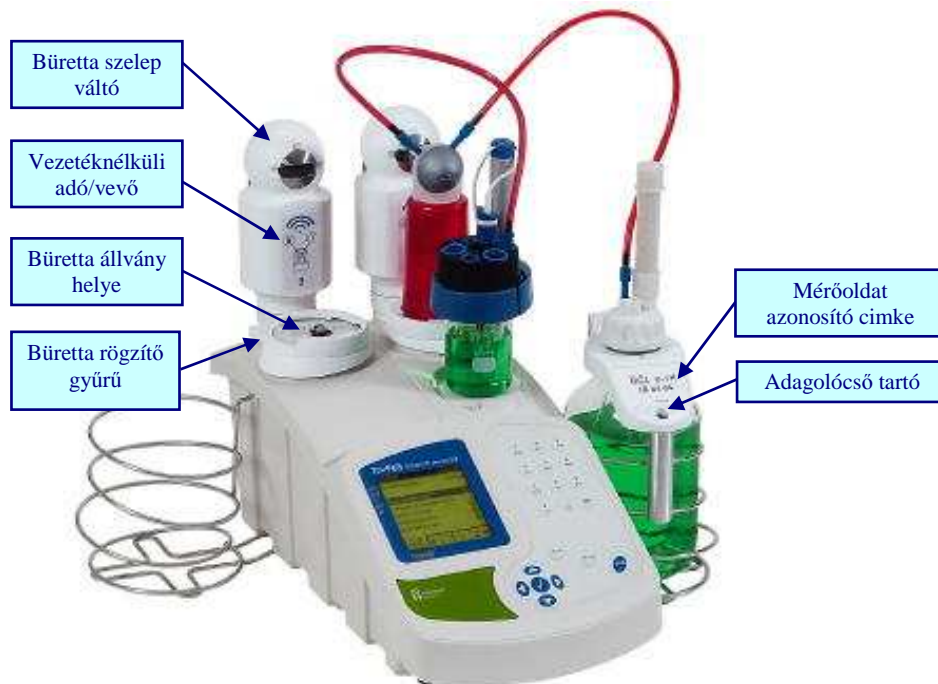


A következő buretta funkciók állnak rendelkezésre:

- Öblítés (Flush) – Pl. mérőoldatot cserélünk. Az öblítés funkciót választva, egy kb. két perces művelet sor következik, melynek során a bürettában maradt mérőoldat a titráló pohárba ürül, majd az új mérőoldattal a buretta háromszori átöblítése következik.
- Ürítés a titráló pohárba (Empty in beaker) – A művelet során maximális térfogati sebességgel a mérőoldat a titráló pohárba ürül.
- Ürítés a mérőoldatos üvegbe (Empty in bottle) – A bürettában maradt mérőoldatot visszajuttatjuk az eredeti reagens üvegbe.
- Feltöltés (Fill) – A bürettát feltöltjük mérőoldattal.
- Lehetőség van előre beállított mérőoldat-adagok kézi (gombnyomásra) adagolására is.

### TitraLab960-965; TitraLab980; ABU62 (bibüretta)

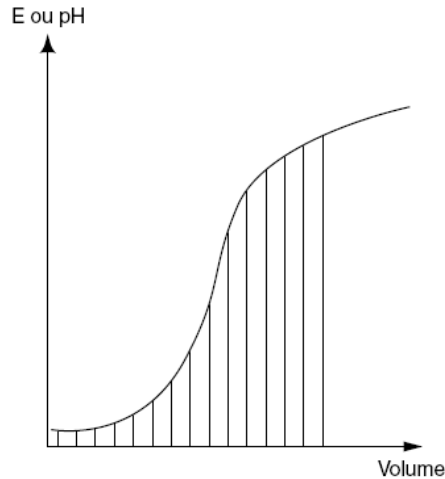
A 2006-os év újdonsága a *TitraLab9XX* sorozat, mely **RFID** (Rádió frekvenciás buretta azonosítást) tesz lehetővé: egy mozdulattal cserélhetők a büretták és annak minden korábban beírt paramétereit (mérőoldat azonosító, buretta sorozatszám, buretta térfogat, pontos koncentráció, batch szám, lejárát, kalibrációs adatok) a titráló azonnal felismeri.



## Mérőoldat adagolási módok

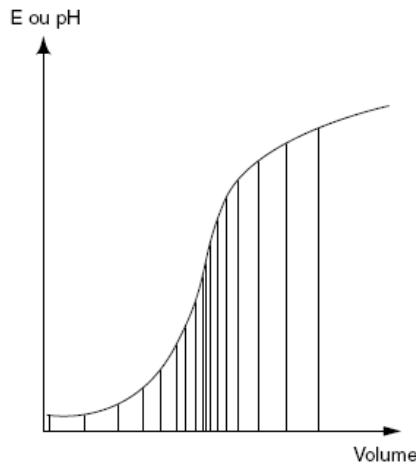
Külön említést érdemel a három legfontosabb mérőoldat adagolási módszer, melyek közül a felhasználó választhatja ki a neki leginkább megfelelőt.

- Állandó térfogatú mérőoldat adagolás - (Monoton incremental mode) – előre beállított mérőoldat térfogatokat juttatunk a titráló pohárba, ha elértünk egy adott elektród-válaszjel stabilitást (illetve adott idő eltelt). (8. ábra)



8. ábra Állandó térfogatú mérőoldat adagolás

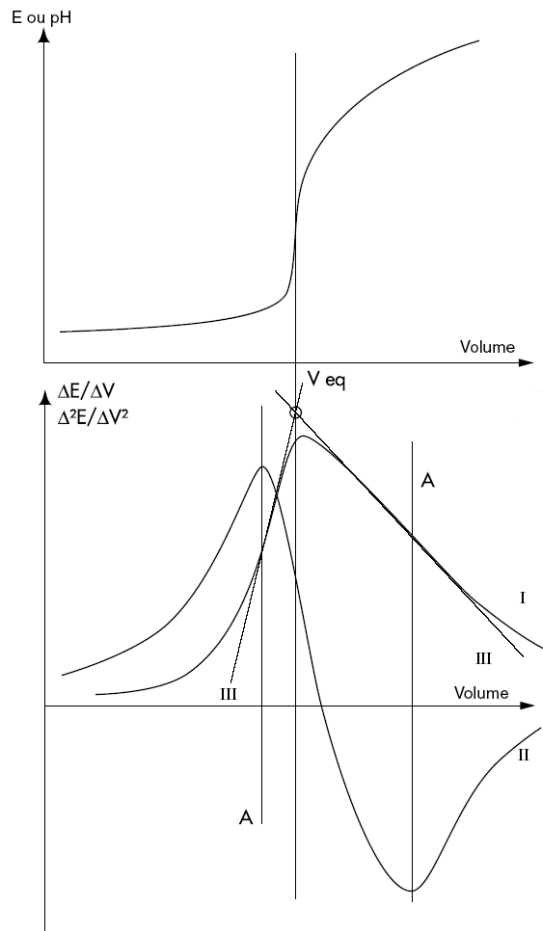
- Változó térfogatú mérőoldat adagolás – (Dynamic incremental mode) – a mintához hozzáadott mérőoldat a mért potenciálváltozás függvénye szerint nő vagy csökken. Kis meredekség esetén – a titrálási görbe elején vagyunk – nagyobb térfogatú mérőoldat adagolás. Nagy meredekség esetén – az inflexiós pont közelében – a mérőoldat adagolás lecsökken, kis mérőoldat adagokat juttatunk a titráló pohárba. Ez az adagolási mód egy analitikus hagyományos „kézi” titrálását szimulálja. (9. ábra)



9. ábra Változó térfogatú mérőoldat adagolás

## Mérőoldat adagolási módok (folytatás)

- Folyamatosan változó mérőoldat adagolási sebesség – (Continuous dynamic mode) - a mérőoldat adagolás térfogati sebességét egy PID szabályozó a detektált potenciáljel meredekségének függvényében állítja be, hasonlóan az Dynamic incremental mode-nál említettek szerint. A lényeges különbség, hogy a számításokhoz és IP meghatározáshoz használt titrálási görbe egymást követő pontjai –az adagolási sebességtől függetlenül – azonos távolságban lesznek. Tehát a mért titrálási görbe pontjainak eloszlása a teljes mérési tartományban egyenletes. Ez különösen a nem szimmetrikus titrálási görbék kiértékelésekor fontos. Ez a mérőoldat-adatgyűjtési algoritmus teszi lehetővé a legpontosabb inflexióspont meghatározást.



10. ábra Végpont meghatározás folyamatos mérőoldat adagolás esetén

- I. görbe  $\Delta(E \text{ vagy } \text{pH})/\Delta V$  első derivált
- II. görbe  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  második derivált
- III. görbe Az első derivált érintői az inflexióspontokban

## Milyen mérőoldat adagolási módot válasszunk?

A *szakaszos* adagolási technikát, mely a mérés alatt számításokat végez és a végpont felderítéséhez folyamatosan figyeli a második derivált zérushelyét, az alábbi esetekben használhatjuk:

- ✓ gyorsan reagáló anyagok titrálásakor és ismert titrálási görbék esetén,
- ✓ az egyenértékpontra szimmetrikus görbéjű titrálások esetén,
- ✓ ha takarékoskodnunk kell a reagensekkel és az idővel,
- ✓ mintaváltó (sample changer) használata esetén.

Az utolsó két esetben érdemes az *automatikus leállás a beállított végpont elérésekor* lehetőséget választani.

- ✓ a titrálási görbe digitalizálását elősegíti ha állandó térfogatú növekményekkel dolgozunk
- ✓ lassan lejátszódó reakciók esetén (főleg heterogén közegekben) a változó (dinamikus) térfogatú adag használata is lehetséges, ha a stabilitási küszöböt nullának választjuk (nem várakozik eredmény állandóságra), így állítva a gépet olyan módba, hogy az egymást követő növekmények között egy konstans időtartam (delay) teljen csak el.

**Folyamatos** mérőoldat adagolás és a teljes titrálási görbe felvétele a következő esetekben ajánlatos:

- ✓ olyan titrálásoknál, ahol egy vagy több gyengén detektálható inflexiós pontot kapunk (pl.: a háromértékű citromsav titrálása NaOH-dal, vagy vízkeménység meghatározás (Ca<sup>2+</sup> és Mg<sup>2+</sup> ionok titrálása)),
- ✓ olyan titrálásoknál ahol az inflexiós pontok távolsága kevesebb mint 50 µl (pl. NaOH mérőoldat Na- karbonát tartalmának meghatározása),
- ✓ aszimmetrikus görbéhez vezető titrálások esetén (amit gyakran a mérőelektród sajátosságai okoznak - pl. fluorid-ionok titrálása La-nitráttal fluorid-érzékeny elektróddal, vagy cerimetriás titrálások),
- ✓ nemvizes közegű titrálások (pl. olajok TAN/TAB mérése)

## A megfelelő reagens és közeg kiválasztása

A választás többnyire szakirodalmi adatokon és laboratóriumi szokásokon alapszik. A titrálási módszerek és a legfontosabb mérőoldatok pontos koncentrációjának meghatározásai megtalálhatók a Radiometer Analytical Applikációs füzetekben illetve a függelékben. A következő applikációs füzeteket ajánljuk (kérésre díjmentesen küldjük):

- Sav-bázis titrálások D41T009
- Redox titrálások D41T012
- Csapadékos titrálások D41T010
- Komplexometriás titrálások D41T011

Iparági applikációs gyűjtemények:

- Élelmiszeripari applikációk D41T004
- Víz és környezetvédelmi appl. D41T006
- Kőolajipari applikációk D41T008
- Általános vegyipar D41T007
- Galvánfürdők analízise D41T005

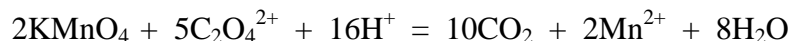
### *Sav-bázis reakciók:*

Ezek a reakciók a legtöbb esetben meglehetősen jól ismertek, egyszerűek, gyors illetve teljes reakciót adnak az ismert reagensekkel (mérőoldatokkal).

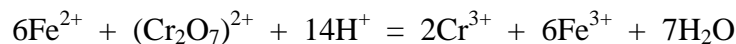
### *Redox reakciók:*

Ezek a reakciók erősen savas közegben mennek végbe, és  $H^+$  ionokat fogyasztanak. A közeg legtöbbször  $H_2SO_4$ -at vagy  $H_3PO_4$ -at tartalmaz. Például:

$KMnO_4$  redukciója  $Mn^{2+}$  ionokká oxalát  $(COO^-)_2$  ionokkal:



$Fe^{2+}$  ionok oxidációja  $Fe^{3+}$  ionokká, dikromát ionokkal:



A fentiekből látható hogy, a  $H^+$  ionok fogyása magyarázza, miért kell erősen savas közegben dolgozni.

### *Komplexometriás reakciók:*

Az ilyen reakciók viszonylag jól meghatározott, speciális pH-jú közegben való munkát igényelnek. A kation és a komplex közvetítő közeg (leggyakrabban EDTA) által alkotott komplexek stabilitása, a titrálás során a közeg pH-jától függ, és egy adott pH tartományban optimális.

Például:

- ✓ A  $\text{Ca}^{2+}$  ionok titrálása, ami 9-es pH-jú közegben történik (az összeállításkor figyelembe kell vennünk a használt indikátor elektród működését).
- ✓ A  $\text{Zn}^{2+}$  titrálása is hasonló reagenssel történik, de körülbelül 4,5-ös pH-n.

A komplexometriás és a redox reakcióknál a titrálás sikere nagymértékben függ a munkafeltételek betartásától a **TELJES MÉRÉS ALATT**. Gyanús eredmény esetén ellenőrizzük a pH-t különösen a vizsgálat **KEZDETEKOR** és **VÉGÉN**.

### ***Csapadékos reakciók:***

Ilyen reakciókat viszonylag könnyű végrehajtani, ezüst-nitrát mérőoldat mellett valamilyen halogenidet a titrálunk ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ). A közeg némiképp savas (körülbelül pH 4,5), szerves oldószerrek (pl.: etanol vagy aceton) tovább rontják az oldódási hajlamot, így javítva a titrálás feltételeit.

Ha híg reagenst használunk ( $c < 0,02 \text{ mol/dm}^3$ ) a csapadék kialakulása nem olyan gyors és ezért a körülményeken változtatni kell (pl.: mérőoldat adagolási sebessége).

A hidroxid csapadékok még kényesebbek, mivel oldhatóságuk nagymértékben függ a közeg pH-jától.

## **A helyes elektród kiválasztása**

Az indikátor és a referencia elektród kiválasztásánál néhány egyszerű követelményt vegyünk figyelembe:

- ✓ Válasszunk olyan indikátor elektródot, ami méri a minta vagy a mérőoldat, esetleg mindkettő koncentrációjának változásait.
- ✓ Válasszunk olyan referencia elektródot, aminek a töltőoldata nem reagál a közeggel, de nyomokban belép az oldatba a porózus dugón keresztül.
- ✓ Válasszunk olyan referencia elektródot, amely megfelelő ioncserét tesz lehetővé.

### ***pH mérés***

A választás, hogy két különálló, vagy pedig egy kombinált elektródot használjunk inkább gyakorlati, mintsem elméleti alapon dől el.

Az üvegelektrod a legalkalmasabb a pH mérésére.

Ha a pH az egyenértékponthoz és az előtt nagyobb 9-nél, inkább olyan elektródot használjunk, aminek kicsi az alkáli hibája (pl.: pHC2011, pHC3011, pHG311).

Ha kombinált elektródot használunk, az  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  referencia elektród a legtöbb esetben megfelel. Kivételt képeznek a sav-bázis titrálások, ahol TRIS vagy  $\text{Ag}^+$ -ok vannak jelen. Itt jobb egy sóhidas elektród (pl.: pHC2501), hogy elkerüljük a  $\text{Cl}^-$  és  $\text{Ag}^+$ -ok reakcióját.

### ***Redox mérés***

Az ilyen típusú indikátor elektródokban mindig platina lemezt vagy drótot használnak, és akár kombinált (MC305Pt), vagy különálló (M231Pt) általában Ag/AgCl (REF321) vagy kalomel (REF401 vagy REF421) referencia elektróddal összekötve.

### ***I>0 áramerősség melletti titrálások***

Ez a módszer olyan titrálási görbéket eredményez, amelyek ideálisak a végponttitrálások elvégzéséhez. „Dead-stop” módszerként ismertek és főleg a jodometriában használatosak. A legismertebb alkalmazása a Karl Fischer-féle víz meghatározás. Itt dupla platinaelektródot (M241Pt2-8) használunk.

### ***Komplexometria***

A színindikátoros komplexometria analógiájára, azt az indikátor elektródot használjuk, amely szelektív az adott ionra nézve, például  $\text{Cu}^{2+}$  (ISE25Cu) vagy  $\text{Ca}^{2+}$  (ISE25Ca). Ha ionszelektív elektród nem áll rendelkezésre, akkor az oldatban analizálandó kationhoz megfelelő fémből készült elektródot is használhatunk.

### ***Csapadékos titrálás***

A legáltalánosabb eset az argentometria. Ezüstelektródot használunk megfelelően választott referenciaelektróddal. Válasszunk egy kombinált elektródot (MC6091Ag Hg-szulfáttal referenciaelektród és K-szulfát töltő oldattal) vagy ezüst elektródot (M295Ag vagy M291Ag) sóhidas referencia elektróddal (REF601 vagy REF621).

### ***A referencia elektród***

A porózus kerámia csonk megfelelő a legtöbb mérésre (REF401, REF321) Bár azokban az oldatokban, amelyek hajlamosak eldugulásra vagy csapadékos reakcióknál, ahol az oldhatatlan kolloid rendszer a vezető, a megfelelő ionáramhoz nagyobb felület szükséges.

## Elektródok ellenőrzése, karbantartása

A végpont titrálás beállításakor fontos megbizonyosodni a felhasznált elektród válaszjelének megbízhatóságáról és hitelességéről. Egy megadott pH vagy potenciál elérése céljából mérőoldatot adagolunk és ez közvetlenül összefügg a titrálás eredményével (végpont). Némiképp ettől eltér az automata inflexiós pont detektáló módszer, melynél a titrálási görbe alakja (pontosabban az abból képzett első és második derivált) határozza meg a végpontot.

pH mérés, sav-bázis titrálás előtt kalibrálni kell a végpont jelzésére használt elektródot.

A platina-elektrodokat nem kell kalibrálni, de ellenőrizhetőek redox puffer segítségével.

Az elektród válaszjel ellenőrzésekor (kalibrálásakor) nemcsak az indikátor elektródról, hanem a referencia elektród állapotáról is kapunk információt.

Az öregedő (üveg ill. kombinált) elektród válaszjele lassul. Ezt mindenképp vegyük számításba (IP eltolódás, túltitrálás stb.), ha nincs lehetőségünk elektród cserére

### *Elektród karbantartás főbb szempontjai*

A karbantartás azonos a tároláskor és felhasználáskor végzendő teendőkkel, melyeket az elektródokhoz mellékelte működési útmutató tartalmaz.

- ✓ **Kombinált üveg/referencia elektród**  
Használaton kívül tárolja az ajánlott oldatban. Kombinált pH elektródnál telített KCl oldat (GK ANNEX elektród karbantartó csomag).
- ✓ **Referencia elektród**  
Töltse fel szabályosan az ajánlott oldattal. Használaton kívül tárolja az ajánlott oldatban.
- ✓ **Üveg elektród**  
Tisztítsa meg időről-időre Renovo-X vagy Renovo-N tisztító oldattal melyet a Radiometer Analytical gyárt. Használaton kívül tárolja desztillált vízben.
- ✓ **Fém elektród**  
Az ezüst-elektrodokat szükség esetén desztvízzel öblítsük titrálás után. Platina-elektrodot tisztítani kell finom szemcséjű 3-0.3 mikronos csiszolóanyaggal (BA03 vagy BAC3).
- ✓ **Kettős platina-elektrod**  
Nem igényel különösebb karbantartást, a pontos és reprodukálható mérések eléréséhez elég tisztán tartani (esetleg 1 M-os HNO<sub>3</sub>-ba merítsük 1 percre, majd desztvizes öblítés).



## Végponttitrálás (EP titration)

Az előre meghatározott végpontra titrálás gyakori rutineljárás, de pontos és megismételhető eredmények csak akkor kaphatók, ha bizonyos feltételeket kielégítünk.

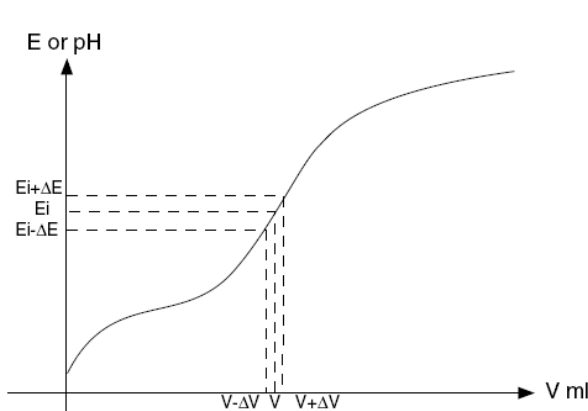
### Mikor válasszunk végpontra titrálást?

Ez az eljárás abból áll, hogy addig adagoljuk a mérőoldatot a meghatározandó mintához, míg az előre beírt (megadott) potenciált vagy pH értéket nem jelzi az indikátor elektród. Ehhez az eljáráshoz természetesen előre ismerni kell az egyenértékpont pH-ját ill. potenciálját (irodalom, korábbi mérések).

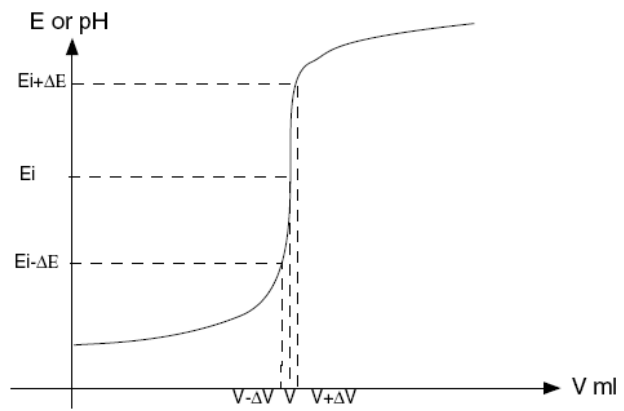
Fontos tényezők:

- ✓ gyorsan és tökéletesen reagáljon a mérőoldat a mintával,
- ✓ könnyen meghatározható legyen a végpont pH-ja, potenciálja,
- ✓ megbízható indikátorelektrod használata,

A két leggyakoribb titrálási görbe alakját láthatjuk a 11. és 12. ábrán. A 11. ábra egy jellemző gyenge sav/erős bázis, vagy gyenge bázis/erős sav titrálás, míg a 12. ábra egy erős sav/erős bázis titrálás görbéje.



11. ábra Gyenge sav/erős bázis titrálása



12. ábra Erős sav/erős bázis titrálási görbéje

A 11. ábra mutatja, hogy az ilyen típusú titrálásoknál különösen nagy pontosságú mérőoldat adagolás szükséges a megfelelő reprodukálhatóság érdekében.

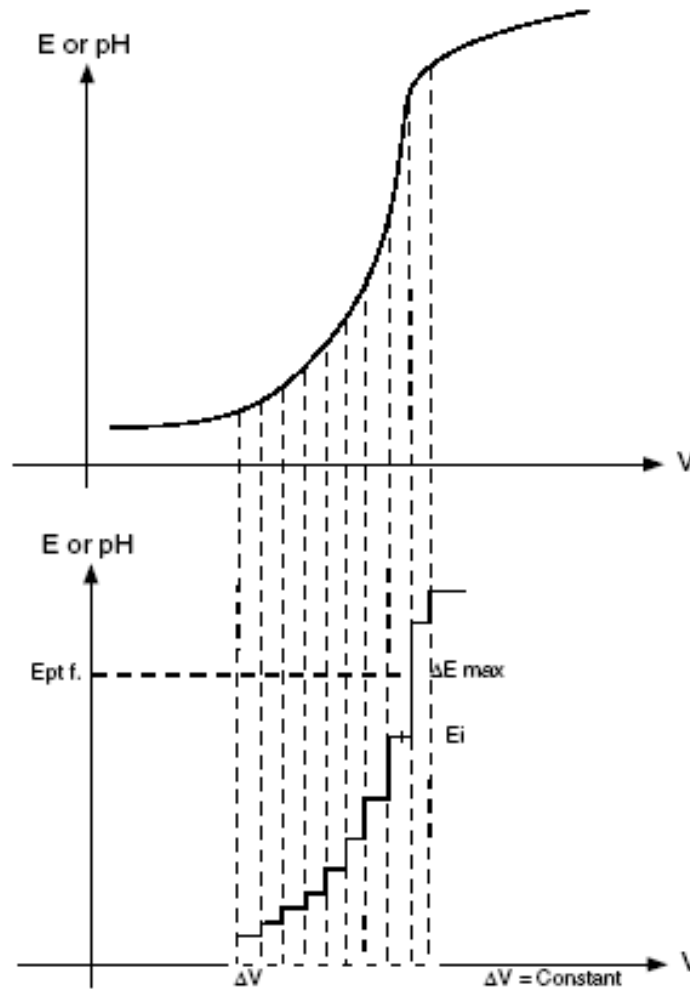
Ha ezek a feltételek megvalósulnak, a meghatározott végpontra titrálás jól használható eljárás, mert:

- ✓ könnyű kezelhetőség, beállíthatóság,
- ✓ gyors munkatempót biztosít,
- ✓ takarékos, csak szükséges mennyiségű mérőoldatot használ.

A fent említett tényezők alkalmazhatók a TitraLab8XX család minden tagjára, így alkalmasak megfelelő pontossággal elvégezni a meghatározott végpontra titrálás műveletét.

A pH mérésekhez használatos színes indikátorok átcsapási pH-jából nagyjából meghatározható a végpont értéke.

Másik mód a „kézi titrálás” és a megfelelő értékpárok segítségével a titrálási görbe felvétele. Megvizsgálva ezeket a pontokat, könnyen meghatározható a görbe inflexiós pontja, mely nem más, mint a legnagyobb potenciál/pH változás, ha a mérési pontokat azonos mérőoldat-adagokkal vesszük föl.



Ha a növekmények térfogata megfelelően kicsi (elméletben a nullához közelít), akkor az alábbi összefüggés igaz:

$$E_{\text{végpont}} \text{ vagy } \text{pH} = E(i) + dE_{\text{max}}/2$$

Ahol  $E(i)$  a legnagyobb változás előtt feljegyzett utolsó potenciál vagy pH, ami nullához közelítő növekménytérfigat esetén egyenértékű a meghatározandó potenciál vagy pH értékkel, ami viszont megegyezik a  $d(E \text{ vagy } \text{pH})/d(\text{térfogat})$  titrálási görbe első deriváltjának maximumával.

A legtöbb esetben kompromisszumot kell kötni az analízis sebessége és a végeredmény pontossága és megbízhatósága között. Fontos, hogy ismerjük a titrálási görbét és a mérőműszer működését, azért, hogy meghatározhassuk a mérőoldat adagolás különböző paramétereit.

A TIM8XX képes mind a pH mind az aktuális feszültségkülönbség mérésére. A készülék igen hasznos kézi adagoló funkcióval rendelkezik (MANUAL DOSING) amely 50 $\mu$ l és 100ml

között szabadon beállítható mennyiségű mérőoldatot juttat a titráló pohárba. A mért pH vagy feszültség, mérőoldat térfogata nyomon követhető a képernyőn.

### Meghatározott végpontú titrálás paramétereinek beállítása

Az automata buretta által adagolt mérőoldat adagolási sebessége alkalmazkodik a reakcióhoz, a kezelő által megadott határok között.

A beállítandó paraméterek:

- ✓ a végpontok száma (1-4),

Bár a legtöbb vizsgálatot egy végpont segítségével is el lehet végezni, néhány titráláshoz ennél többre is szükség lehet pl. alkáli elemek vizsgálata vizes oldatokban vagy sav-bázis keverékek vizsgálata erősen változó pK esetén.

- ✓ a mérőoldat maximális térfogatárama,

A térfogatáramot ml/perc-ben kell, hogy megadjuk, értéke 0 és 50 között szabadon beállítható. Ez az érték egész addig állandó marad, amíg a csökkenő sebességű mérőoldat adagolás tartomány kezdetéhez (proportional band) tartozó pH-t vagy feszültséget el nem érjük. A sebességet azonban mégis úgy érdemes megválasztani, hogy az egyezzen a mérőoldat és a vizsgálandó oldat reakciósebességével, az alábbi szabályok szerint:

- pH mérésnél (sav-bázis titrálás): az oldatok ajánlott maximális térfogatárama 7 és 10 ml/perc
- redox-titrálásnál: itt a reakciósebesség általában kisebb, így az első mérés térfogatárait érdemes kisebbre választani (5-8 ml/perc),
- csapadékképződéssel járó reakciók esetén: ha a reakcióban résztvevő oldatok koncentrációja kevesebb mint 0,1 mol/l különösen fontos, hogy a térfogatáramokat kicsire válasszuk (5-8 ml/perc) – elkerülendő a túltitrálást.

- ✓ a mérőoldat minimális térfogatárama,

Ezt szintén ml/perc-ban kell megadni. Ezt a sebességet a titrátor egészen addig megtartja, míg a megadott végponthoz nem közelednek a paraméterek, majd elérve azt, a térfogatáram ideiglenesen nullára csökken. (TITRATION STOP)

A titráló kijelzi a fogyást (felhasznált mérőoldat mennyisége). A túltitrálás elkerülhető, ha minimumhoz közeli értékre állítjuk a mérőoldat adagolás térfogatáramát.

Az adagolás sebessége függ a titrálási görbe végpont körüli görbületétől. A legnagyobb pH vagy feszültség változást fel lehet használni a minimális térfogatáram beállításához is. A legtöbb esetben, ha a térfogatáram minimumát 0,1-0,3 ml/perc közé állítjuk a mérés jól megismételhető lesz és a vizsgálat időtartama is elfogadható keretek között marad.

Ha a túltitrálást mindenképp el kell kerülni, a minimális térfogatáramot válasszuk nullának, így a mérés igen pontos lesz, bár jóval hosszabb ideig tart.

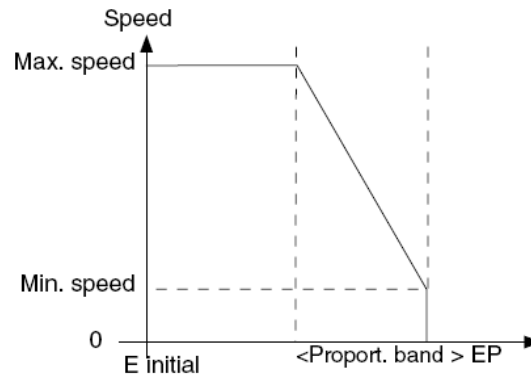
- ✓ a titrálás iránya (direction)

- Savas mérőoldat: csökkenő pH és növekvő feszültség
- Lúgos mérőoldat: növekvő pH és csökkenő feszültség
- Oxidáló mérőoldat: növekvő feszültség
- Redukáló mérőoldat: csökkenő feszültség

Minden végpontra beállítandó:

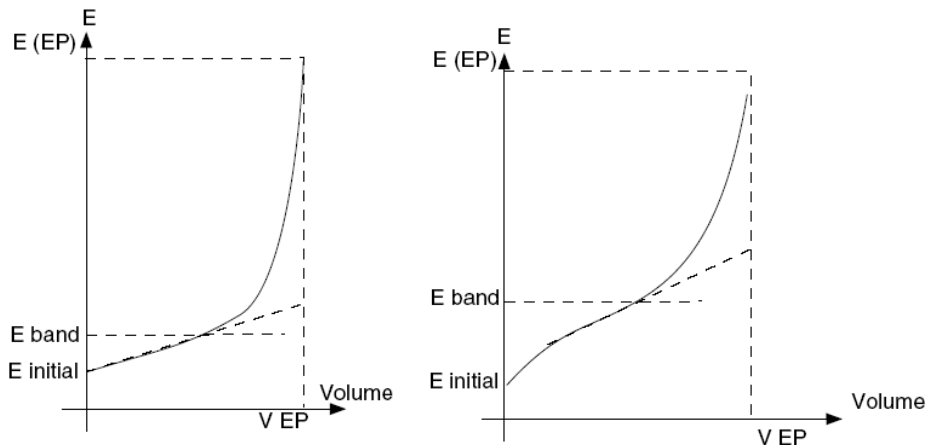
- ✓ a végpont pH-ja (potenciálja)
- ✓ a csökkenő sebességű mérőoldat adagolási tartomány kezdete (proportional band),

A végpont körüli tartomány fontos információ a titrátor számára, mely jelzi, hogy a mérés a beállított végponthoz közeledik, így a mérőoldat adagolás sebességét a maximumról fokozatosan a minimum értékre kell csökkenteni (14. ábra)



14. ábra A buretta adagolási sebességének változása a titrálás során

A végpont körüli tartomány mérete a titrálási görbe alakjától függ, ennek helyes beállítása minimálisra csökkentheti a mérés időtartamát.



15-16. ábra A Proportional Band tartományának becslése

A 15-16. ábra azt mutatja, hogy hogyan lehet a titrálási görbét ennek a tartománynak a beállításához használni. Ha a görbe alakját nem ismerjük, a végpont körüli tartomány méretét érdemes az indikátor elektród által a titrálás kezdetén mutatott érték és a végponthoz beállított pH vagy feszültség határai közé állítani. Ha a titrálás így túl lassúnak bizonyul, ez az érték (Proportion band) csökkenthető.

- ✓ a várakozási idő

Ha ez alatt az idő alatt az indikátor elektród által mért érték változik, a titrálás újraindul minimális térfogatárammal. Az esetek többségében az 5 s időtartamú várakozás elég a reakció teljes lejátszódásához.

Néhány lassan lejátszódó titrálási folyamat (pl.:  $\text{As}^{3+}$  jodometriás titrálása 4.00-es pH-nál) ennél hosszabb (kb. 20s) várakozási időt igényel.

A paraméterek helyes megadásával túltitrálást elkerülhető. Vannak azonban problémás esetek. Például, nagyon nehéz a titrálást megállítani egy nagy koncentrációjú sav-bázis titrálás esetén 7.00-es pH-nál, ha a folyamathoz tömény mérőoldatot használunk (0.1-1 mol/l). Ezekben az esetekben a titrátor „visszaszámol” a lineáris extrapolálás módszerével.

# Titrálás automatikus inflexiós pont meghatározással

A végpont meghatározáson alapuló titrálásnak vannak bizonyos határai. Ha megfelelő pontosságról akarunk gondoskodni, akkor ismernünk kell a titrálási görbét, annak meredekségét a végpont körül. Bizonyos reakciókban, főleg nem-vizes közegű titrálások esetén, egyes elektródok mérési eredményei nem eléggé jól reprodukálhatóak. Ezekben az esetekben elkerülhetetlen a teljes titrálási görbe felvétele és a végpont (egyenérték pont) inflexiós pontból történő meghatározása.

## Mérőoldat adagolási módok

A TitraLab8XX készülékek mérőoldat adagolási módjairól már volt szó. Alapvetően két lehetőség közül választhatunk:

- ✓ szakaszos adagolás
  - állandó térfogatú mérőoldat adagolás
  - változó térfogatú mérőoldat adagolás
- ✓ folyamatos mérőoldat adagolás

### *Szakaszos mérőoldat adagolás*

A *szakaszos adagolással* kapcsolatban csak néhány korábban nem tárgyalt részletre térünk most ki. Minden egyes mérőoldat adagolási ciklus, egy pontot jelent a titrálási görbén.

A végpont minél pontosabb megkeresésének érdekében a növekmények térfogatát minél kisebbre kell választani, ez azonban a titrálási idő elkerülhetetlen növekedéséhez vezet.

A szakaszos változó térfogatú mérőoldat adagolás során a hozzáadandó növekmény térfogata függ a görbe alakjától. A TIM8XX a következő képlet alapján állapítja meg a térfogatot:

$$V = K * \text{Dynamic Dose} * (a / (S + dS + b)) + q$$

Ahol:

- ✓ V: hozzáadandó növekmény térfogata
- ✓ K: a használt buretta névleges térfogata
- ✓ Dynamic Dose: a kezelő által megadott faktor
- ✓ S: a görbe meredeksége a vizsgált pontban (dE/dTérfogat)
- ✓ dS: a görbe meredekségének különbsége az adott pontban, és az azt megelőző pontban
- ✓ a, b, q: konstansok

Ez a mérőoldat adagolási mód lehetővé teszi a titrálási idő csökkenését és a görbe pontosságának optimalizálását. A módszer jól használható egy végpontú, és több jól elkülönülő végpontú titrálások esetén.

## Folyamatos mérőoldat adagolás

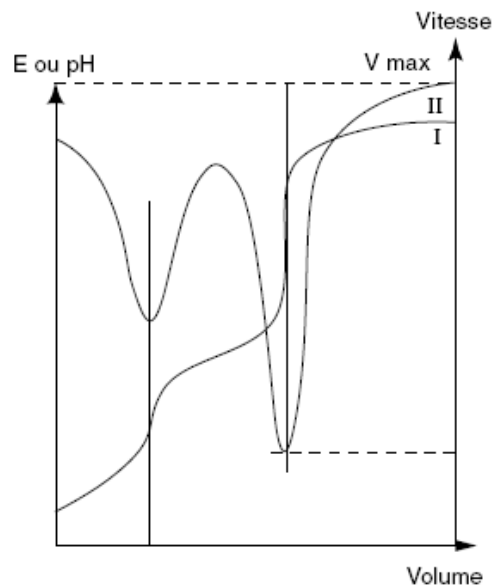
Ez a mérőoldat adagolási mód a Radiometer Analytical titrálók specialitása és a Radiometer Analytical által kifejlesztette algoritmus szerint működik!

A folyamatos mérőoldat adagolás sebességét a titrálási görbe meredeksége befolyásolja, melyet folyamatosan „figyel” a berendezés. A mérési pontok (pH/E-térfogat) sűrűsége függ a titrálási görbe alakjától függ.

Az adagolás sebességéről a „beépített” algoritmus gondoskodik, folyamatosan figyelembe véve a titrálási görbe alakját, ám az alábbi paramétereket a kezelő határozza meg:

- ✓ maximális titrálási sebesség (ezt akkor érjük el, ha a titrálási görbe első deriváltja nullához közeli szám)
- ✓ minimális titrálási sebesség, melyet a berendezés a végpont közelében alkalmaz (ha a görbe első deriváltjának értéke maximum körüli érték)

A sebességváltozást idő függvényében a pontozott vonal mutatja a 17. ábrán:



17. ábra Folyamatos mérőoldat adagolás és titrálási sebessége

- |           |                                  |
|-----------|----------------------------------|
| I. görbe  | E vagy pH = f (mennyiség)        |
| II. görbe | Változás a adagolás sebességében |

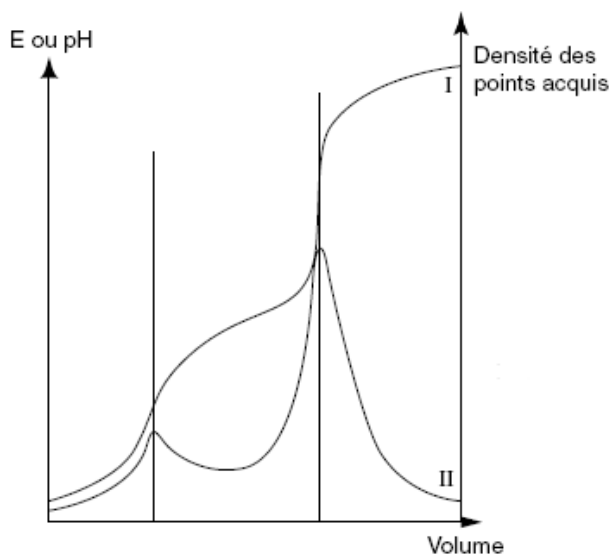
A folyamatos mérőoldat adagolási módhoz a Radiometer Analytical kifejlesztette a saját algoritmusát a mérési pontok megállapításához figyelembe véve a következőket:

- ✓ a titráló gyors mintavételi képességét,
- ✓ a titrálás sebességét (időtartamát),
- ✓ a titrálási görbe első deriváltjának értékét,
- ✓ a maximálisan letárolható mérési pontok számát (1000),
- ✓ a görbe feltérképezéséhez szükséges mérőoldat mennyiségét.

Az algoritmus, mely a mérőoldat adagolás sebességét szabályozza és gyűjti a mérési pontokat, több paramétert figyel.

A titrálási görbe azon részein, ahol a meredekség kicsi, nagyobb adagolási sebességet használunk és mivel a mért feszültség (pH) különbség kicsi, az algoritmus viszonylag kevesebb mérési pontot vesz föl.

Amint a titrálási görbe deriváltjának értéke emelkedni kezd, csökken a mérőoldat adagolási sebessége, a mintavételi sebesség állandó marad, de az algoritmus emeli a tárolt mérési pontok számát. Ezt mutatja a 18. ábra.



18. ábra Folyamatos adagolás és a mérési pontok tárolása  
I. görbe E vagy pH = f (mennyiség)  
II. görbe A mérési pontok sűrűsége

## Az inflexiós pont meghatározása

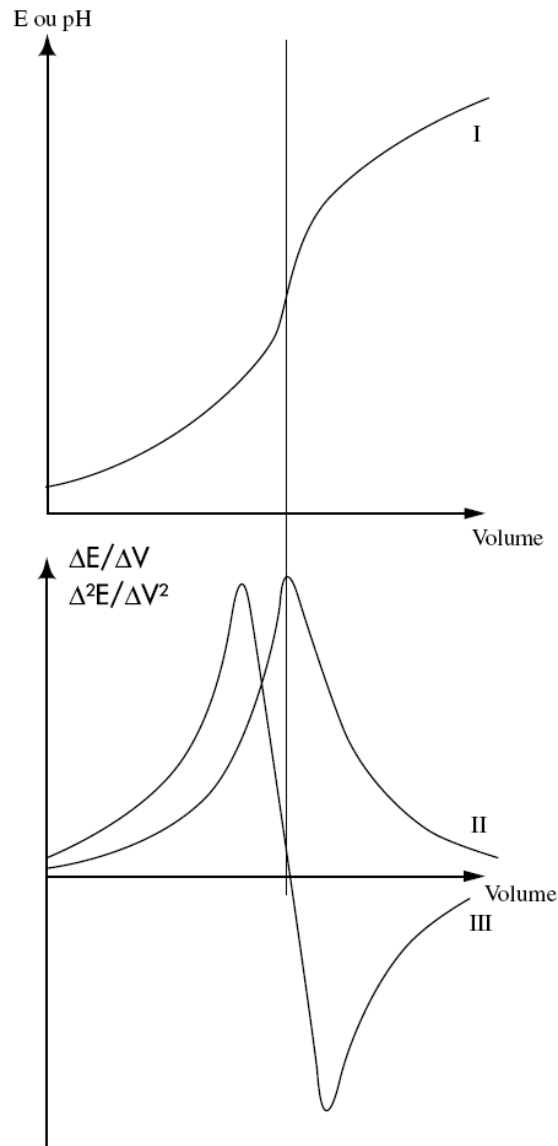
A TIM8XX két különböző számítási módot használ.

- A szakaszos (növekményes) mérőoldat adagolás esetén a végpontot (inflexiós pontot) megfelelő matematikai eljárások segítségével határozzuk meg
- Folyamatos mérőoldat adagolás esetén, a titrálási görbe alakját is figyelembe veszi az inflexiós pontokat meghatározó algoritmus.

**Szakaszos mérőoldat adagolás** esetén akkor kapunk mérési pontot, ha a növekmény hozzáadása után az elektród által mért érték stabilizálódik. Ezekben az esetekben, a  $dE/dV$  görbe első deriváltjának felvételénél elkerülhetetlen a növekmények nullától különböző pontatlansága (zaj). Két paramétert kell beállítanunk:

- ✓ az IP filter értéke, mely a derivált függvény zaját hivatott megszüntetni
- ✓ az IP határérték beállító (treshhold) értéke, mely képes a függvényből eltávolítani a figyelmen kívül hagyható inflexiós pontokat.

Azon az inflexiós ponton mely ez első derivált maximumánál helyezkedik el, minden bizonnyal egybe esik azzal a ponttal ahol a második derivált értéke nulla (inflexiós pont definíciója szerint:  $d^2E/d^2V=0$ ), ahogyan ezt a 19. ábra is mutatja.



19. ábra Végpont meghatározás szakaszos mérőoldat adagolás esetén  
 I. A titrálási görbe  
 II. Első derivált görbe  
 III. Második derivált görbe

Mivel az itt alkalmazott számítások elvégzéséhez a gépnek időre van szüksége, és ezalatt folyik a titrálás, a TIM8XX rövid időre megállítja az adagolást az inflexiós pontban.

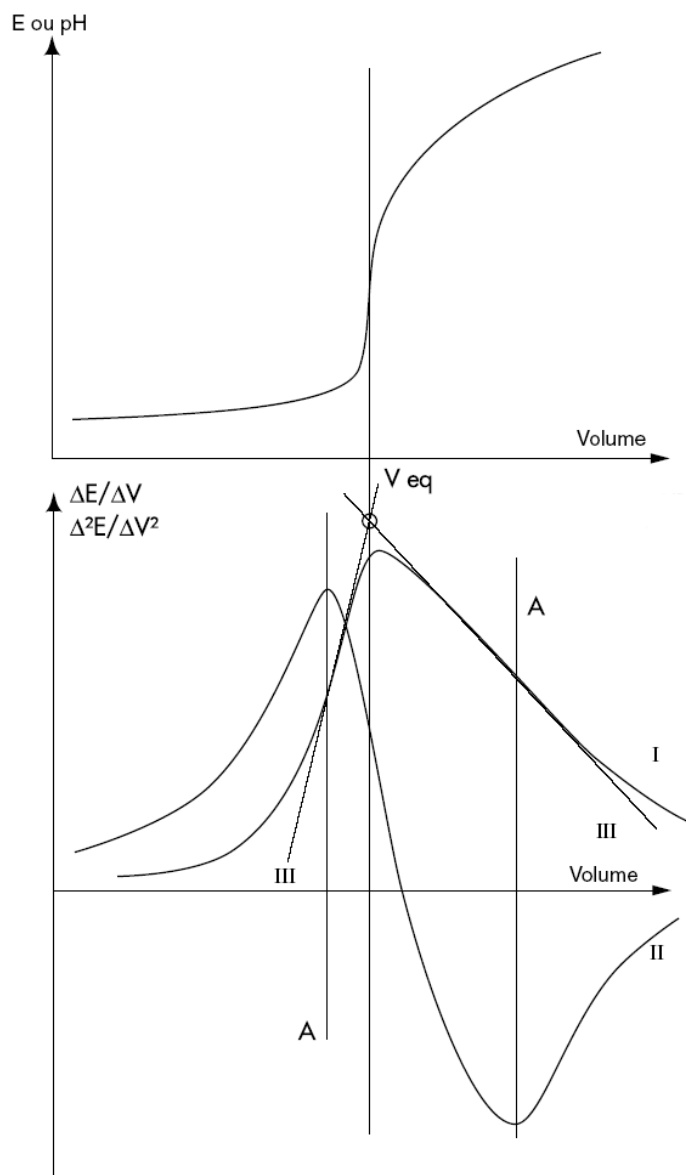
### ***A végpont meghatározása folyamatos adagolás esetén***

Mivel a felvett mérési pontok száma ebben az esetben sokkal nagyobb, kénytelenek vagyunk más matematikai modellt használni a folyamat leírására.

A valódi egyenértékpont meghatározása ebben az esetben az alábbi lépésekből áll:

- ✓ mérési pontok indikálása és tárolása,
- ✓ a matematikai modell felépítése és az első derivált kvantáltságának megszüntetése,
- ✓ a titrálási görbe második deriváltjának meghatározása,
- ✓ az első derivált inflexiós pontjainak meghatározása,
- ✓ ez első derivált inflexiós pontjához húzott érintők matematikai leírása,
- ✓ a végpont meghatározása a két érintő egyenes metszéspontja segítségével





20. ábra Végpont meghatározás folyamatos mérőoldat adagolás estén

I.  $\Delta(E \text{ vagy } \text{pH})/\Delta V$  első derivált

II.  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  második derivált

III. Az első derivált érintői az inflexiós pontokban

Ennél az adagolási típusnál az inflexiós pont(ok) meghatározása a titrálási görbe alakjától, és néhány - a kezelő által beírt - paraméter értékétől függ:

- ✓ a mérőoldat minimális és maximális térfogatára,
- ✓ a titrálás kezdetének és végének paraméterei (térfogat, potenciál vagy pH), a titrálás megkezdése előtt hozzáadandó mérőoldat mennyisége (predose) valamint a maximálisan hozzáadható mérőoldat térfogatát is meg kell adnunk.

A folyamatos mérőoldat adagolás esetén az inflexiós pont meghatározásához meg kell adnunk az első derivált kiegyenlítésének mértékét („kvantáltságának” minimumát). Ez a paraméter 1 és 20 között állítható. Javasolt kezdő érték 7-8.

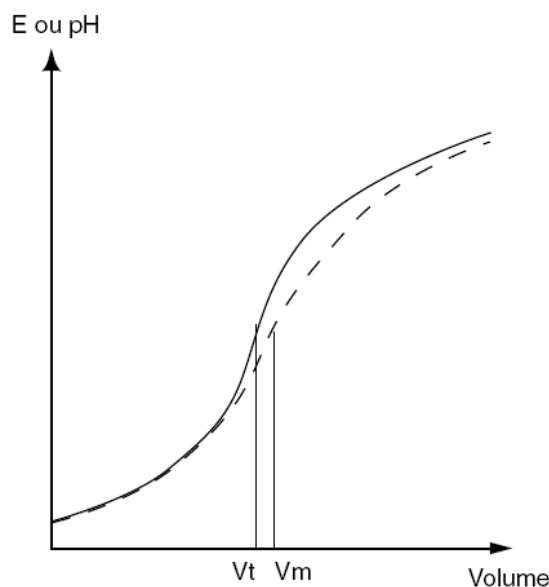
Mind a szakaszos mind a folyamatos adagolási módban a titráló algoritmus 8 inflexiós pontot képes meghatározni egy görbén belül.

Az automatikus inflexiós pont meghatározás sokkal általánosabban használhatóak, mint az előre beállított végpontú titrálások, nézzünk erre néhány példát:

- ✓ Komplekképzéses reakciók. Víz keménység meghatározás ( $\text{Ca}^{2+}$  illetve  $\text{Mg}^{2+}$ -ionok titrálása); egyéb kétértékű kationok ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  stb.) titrálása
- ✓ Nem vizes közegű sav-bázis titrálásokhoz. A titrálási görbe jól definiált, az inflexiós pont potenciálja egyes esetekben mégsem eléggé jól reprodukálható. Ezért a végponttitrálás nem javasolható.
- ✓ Gyengén definiált inflexiós ponthoz rendelt végpontok meghatározása Ezen mérések elvégzéséhez előre beállított végpont esetén a reagáló anyagok több mint százszoros hígítása is szükséges lenne a végpont megfelelő méréséhez
- ✓ Egymástól alig elváló inflexiós pontok meghatározása

Ugyanúgy, ahogyan előre beállított végpont esetén itt is alapvető fontosságú a használt elektród jeleinek pontos és megbízható mérése. Az elektródok karbantartásáról szóló részben leírtak szerint, egyes elektródok (főleg üveg és ISE) válasz ideje kritikus kérdés.

Lassú válaszütemű indikátor elektródoknál a túl nagyra választott mérőoldat térfogatáram könnyen túltitráláshoz vezethet, ami a titrálási görbéről nem feltétlenül nyilvánvaló (21. ábra).



21. ábra A túltitrálás hatása a titrálási görbére  
 $V_t$  = elméleti térfogat  
 $V_m$  = Mért térfogat túltitrálás esetén

A megnövekedett válaszütemű üvegelektrodokat kiszűrhetjük, ha méréseink során vizsgáljuk a stabil potenciál beállításához szükséges időt. A mérés során a reakciósebességre is érdemes figyelmet fordítani. A túl nagy mérőoldat térfogatáram is a 21. ábrán bemutatott túltitráláshoz vezethet. A jelenség akár igen kis koncentrációjú reagensek használata esetén is felléphet, főleg csapadékképző reakciókban.

Néhány javasolt paraméter beállítási szempont:

- ✓ változó (dinamikus) térfogatú növekményes titrálásnál a titráló fokozatosan csökkenti az adagolt mérőoldat térfogatát (10 ml körüli indulóérték megfelelő),

- ✓ a nullára állított potenciálstabilitási küszöb lehetővé teszi számunkra az egymástól egyenlő időre lévő mérési pontok felvételét. Ekkor az algoritmus a növekmények hozzáadását nem igazítja a reakciósebességhez.
- ✓ ha a mérőoldat adagolás maximális és minimális térfogatárama megegyezik, az azt jelenti, hogy folyamatos, állandó sebességű titrálást végzünk,
- ✓ a kezelő előre beállíthat egy pH vagy potenciál tartományt, ahol az inflexiós pont valószínűsíthető

## Számítások

A TIM8XX a nemzetközileg elfogadott mértékegységeket (SI) használja a mérőoldattal kapcsolatos számításokhoz.

A mérőoldat pontos koncentrációját vagy megadjuk, vagy megfelelő standard segítségével azt meghatározzuk („faktorozás”). A titrálás során lejátszódó reakció együtthatóit a titrálás megkezdése előtt meg kell adni. Erre néhány példa:

Egyértékű sav és NaOH reakciójakor:  $1 \text{ H}^+ \rightarrow 1 \text{ OH}^-$ ,

✓ így az együtthatók: 1 egység minta  $\rightarrow$  1 egység mérőoldat.

Kétértékű (azonos időben disszociáló  $\text{H}^+$  esetén) savak és NaOH reakciójakor:

✓ 1 egység minta  $\rightarrow$  2 egység mérőoldat.

Kétértékű kation és EDTA reakciójakor (pl.:  $\text{Ca}^{2+}$  és EDTA):

✓ 1 egység minta  $\rightarrow$  1 egység mérőoldat.

Kétértékű kation hidroxidjának kicsapásakor (pl.:  $\text{Ni}^{2+}$  és NaOH):

✓ 1 egység minta  $\rightarrow$  2 egység mérőoldat.

A redox reakciókban az egyenlet együtthatóinak megadásához az oxidációs szám változásokat kell ismerni. A függelékben néhány gyakori redox-reakció egyenletét megtalálhatjuk.

Az eredmények számítására a gép nem csak SI egységekben képes, de ezek használatához külön kell programozni a gépet. Lásd „Reference manual”.

Az analízis megkezdése előtt elkészítjük a mintát és ebből egy meghatározott tömegű vagy meghatározott térfogatú mintát fogunk felhasználni a titráláshoz. Ezt a minta tömeget vagy minta térfogatot a titrálás megkezdése előtt a gép által megadott értékmezőben át kell írni!

## A potenciometriás titrálások validálása

Validálással az 1970-es években kezdtek foglalkozni az USA gyógyszerhatóságai a GMP (Good Laboratory Practice – Helyes Laboratóriumi Gyakorlat) keretén belül. Az FDA (Food and Drug Administration) 1987-ben kibocsátott útmutatója már részletesen tartalmazta, hogy a technológia és mérési adatok valóságát hogyan kell igazolni gyógyszeralapanyagok és készítmények esetén. Legfrissebb irányelvét (1999) az ICH is elfogadta és Guide line-ban közölte. Napjainkban is ez tartalmazza a gyógyszeriparban elvégzett validálások általánosan alkalmazott irányelveit.

Általános értelemben a validálás annak a dokumentált bizonyítása, hogy az adott eljárás (analitikai módszer) megfelel az előre rögzített minőségi jellemzőknek és követelményeknek. Egy analitikai módszer validálásakor tanulmányozzuk a módszer teljesítményjellemzőit és igazoljuk, hogy a módszer alkalmas az adott analitikai feladatra.

Minden analitikai mérés célja, hogy helyes mérési eredményt kapjunk. Egy mérési eredmény akkor helyes, ha torzítatlanul (pontosan) a valódi értéket mérjük, megfelelő precizitással. A validálás során a fent említett két legfontosabb teljesítményjellemző vizsgálatát még néhány továbbival is ki kell egészíteni.

- **Szelektivitás/Specifikusság**
- **Kimutatási határ (Detection limit)**
- **Meghatározási határ (Determination limit)**
- **Linearitás (Linearity)**
- **Torzítatlanság (Accuracy)**
- **Precizitás (Precision)**
  - *Ismételhetőség (Repeability)*
  - *Intermediate Precision*
  - *Reprodukálhatóság (Reproducibility)*
- **Állóképesség/Zavartűrés (Robustness/Ruggedness)**

(A gyakorlatban sokszor nehézséget okoz a precizitás és pontosság fogalmak közti különbségtétel. A pontosság (torzítatlanság) arra vonatkozik, hogy az eredményeink a megfelelő (valódi) érték körül szóródnak. Precíznek akkor nevezünk egy módszert, ha a mérési eredmények szórása megfelel a támasztott követelményeknek.)

### Az analitikai teljesítményjellemzők vizsgálata

Meghatározásuk megfelelő referencia anyagok segítségével történhet. A referencia anyag lehet:

- CRM – Certified Reference Material,
- Házi referencia anyag (CRM-mel összemért).

Olyan referencia anyagot válasszunk a titrálás validálásához, mely:

- jól definiált összetételű és nagy tisztaságú
- nagy a moláris tömege (csökken a bemérés relatív hibája)
- pontosan és jól bemérhető (pl. nem higroszkópos)
- jól oldható és oldata stabil
- reakciója a mérőoldattal gyors és sztöchiometrikusan megy végbe.

**1. Szelektivitás/specifikusság:**

Szelektív az a módszer, amely a vizsgálandó anyagot az egyéb jelenlevő komponensektől elválasztva kvantitatívan képes mérni. Specifikus az a módszer, amely kizárólag az analizálandó anyag mérési jelét értékeli, a többi jelenlevő komponens figyelembe vétele nélkül. Ezen utóbbi vizsgálat az ISE (ionszelektív) elektródok esetén vizsgálandó. A szelektivitás kérdését általában a jól kidolgozott klasszikus analitikai irodalmak alapján értékelhetjük.

**2. A kimutatási határ** a mért alkotónak az a legkisebb mennyisége, mely az adott módszerrel megbízhatóan megkülönböztethető a vak mintától. Ez normális eloszlást feltételezve a vak minta szórásának háromszorosa. Gyakorlatban 12-20 vakmintát mérünk, és ebből számoljuk a szórást, illetve annak háromszorosát.

**3. A meghatározási határ** az a legkisebb koncentráció, amit még megbízhatóan meg tudunk határozni. Praktikusabban fogalmazva az a határkoncentráció, mely a vakminta válaszeljéről a szórás tízszeresével nagyobb.

Legtöbb titrálás esetén a meghatározási határ inkább akadémikus kérdés. Természetesen kimérhető, ha a vizsgálati minta mennyiségét fokozatosan csökkentjük. Gyakorlatban a fent említett definíciótól eltérően keressük azt a legkisebb mérhető anyagmennyiséget, amit  $RSD < 3.0\%$  pontosan tudunk mérni (lásd a korábbi, pontosságnál meghatározott kritériumot). A kimutatási határértéket többek között befolyásolja az alkalmazott buretta mérete és a mérőoldat koncentrációja is.

**4. Linearitás:**

A módszer linearitása azt jelzi, hogy a vizsgált tartományban lineáris összefüggés van a mért analitikai jel (vagy annak matematikai traszformáltja) és a minta koncentrációja (vagy a közvetlenül bemért tömeg) között.

A gyógyszerkönyvek általában azt adják meg követelményként, hogy a meghatározandó alkotóra fogyott mérőoldat mennyisége az alkalmazott buretta térfogatának 70%-a körül legyen. Itt kell figyelembe venni a rendelkezésünkre álló minta mennyiségét, az alkalmazni kívánt buretta térfogatát, és a szükséges mérőoldat koncentrációját (ne feledkezzünk meg a molekula egyenérték tömegéről sem!). Ezeket kell a fenti kritériumnak megfelelően összehangolni, és így kiszámolni a titrálandó anyag mennyiségét.

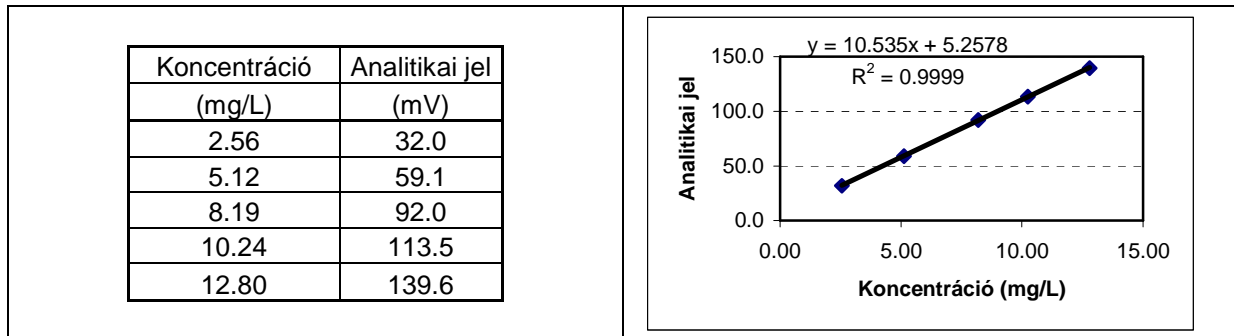
Ha ez megtörtént, a kiszámított bemérést tekintsük 100%-nak, és e körül, **50-130%-os bemérés tartományban** (ami megfelel a buretta térfogat 20-100% tartományának) kell elvégezni a linearitás vizsgálatát **7-8 pontban**, pontonként **minimum 2 független bemérésből**. (Ez azt jelenti, hogy ha hígításra van szükség, a párhuzamosokhoz külön bemérésre, és ezekből külön-külön hígításra van szükség.)

Az eredmények elemzését regresszió analízissel végezzük el, **követelmény**, hogy a maradékok tendencia nélkül, azaz véletlenszerűen szóródjanak a nulla vonal körül, és a korrelációs koefficiens (R)  $> 0.99$ . (Lásd lent.)

Linearitás vizsgálat esetén bármely komolyabb statisztikai analízis előtt rajzoljuk fel a koncentráció/bemért tömeg (x-tengely) – analitikai jel (mV, fogyás) (y-tengely) diagramot. Ebből “szemre” is jól következtethetünk a linearításra. Matematikai módszerekkel persze pontosabb eredményre jutunk.

Egy egyenes egyenlete az  $y = ax + b$  egyenlettel írható le, ahol az  $a$  az egyenes meredeksége, a  $b$  a tengelymetszetet jelöli.

Egy egyszerű mintapéldán és az EXCEL program használatával nézzük az egyik legegyszerűbb megoldást. Az Excel program behívása után gépeljük be az adatsort, majd indítsuk el a diagramvarázslót (*Diagramtípus: Pont(XY)*). A görbe felvétele után az egyenesre vigyük a kurzort és az egér bal gombjának segítségével, vegyük föl a “trendvonalat”. (*Trendvonal felvétel: lineáris; Egyebek: Egyenlet látszik a diagramon; R-négyzet érték látszik a diagramon*)

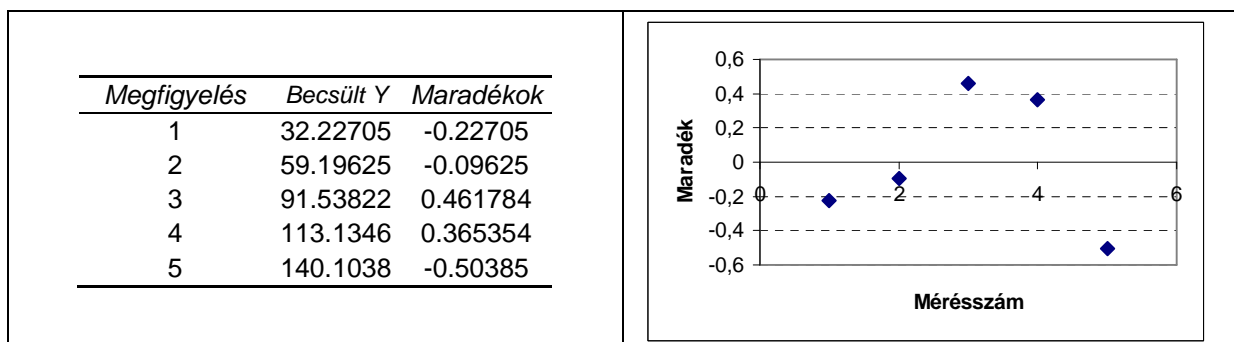


A fentiek alapján az egyenes egyenlete:  $y = 10.535x + 5.2578$  illetve  $R^2 = 0.9999$ .

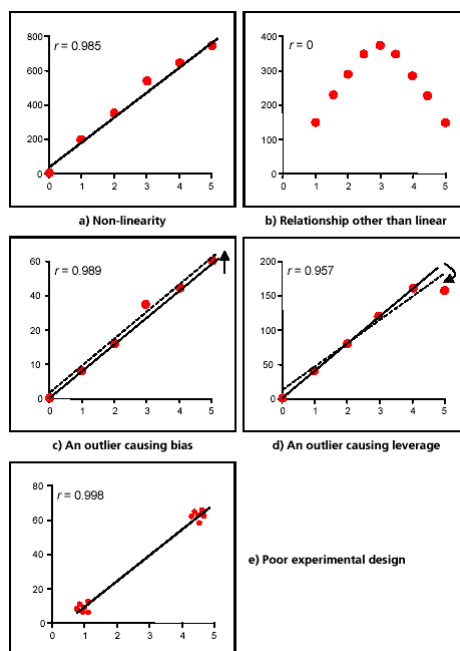
Részletesebb magyarázat nélkül az  $R^2$  értéke (determinációs együttható vagy korrelációs együttható négyzete) azt mutatja meg, hogy a mért pontsorra illesztett egyenes mennyire “jól illeszkedik”. Az  $R^2$  minél jobban megközelíti az 1-et, annál jobban illeszkedik az egyenes a mérési adatorra. Ha  $R^2 > 0.995$  a titrálási módszerünk az adott tartományban lineárisnak tekinthető. A korrelációs illetve determinációs együtthatóról részletesebben matematikai statisztika könyvekből tájékozódhatunk (pl. Kemény-Deák: Kísérletek tervezése és értékelése; Műszaki Könyvkiadó, 2000)

**A korrelációs együttható négyzete szigorúan véve nem a linearitást méri, hanem az adatsorra illesztett függvény illeszkedésének jóságát.** Természetesen mivel az illesztett függvény (lineáris) egyenes, jelen esetben az  $R^2$  a linearitásra utal. (Egyes irodalmak az  $R^2$ -et regressziós együtthatónak nevezik).

A linearitás vizsgálatot még alaposabban elvégezhetjük, ha az Excel program *Eszközök/Adatelemzés/Regresszió* funkcióját választjuk és azon belül vizsgáljuk az ún. Reziduálisokat (Maradékok). Például a reziduumokat a mérések sorrendjében ábrázolva azt is ellenőrizhetjük, hogy a mérési hibáknak nincs-e egyirányú menete. Vagy ha a reziduumok azonos szélességű sávban ingadoznak, a szórás állandóságára következtethetünk. Mindezekről bővebben a fent említett könyvben találhatunk részleteket.



Néhány jellegzetes példa, amit a korrelációs együtthatóból és a felrajzolt diagramból kiolvashatunk. (Forrás: [www.vam.org.uk](http://www.vam.org.uk); Preparation of Calibration curves)



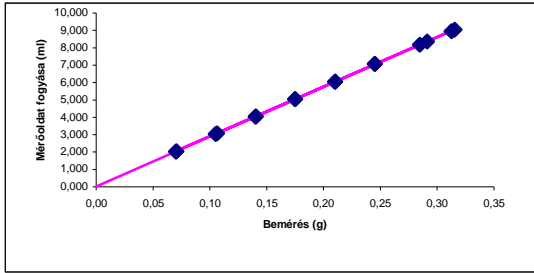
Nézzük a **linearitás vizsgálatát** „x” alapanyag potenciometriás titrálással történő hatóanyag tartalom meghatározási módszerének validálási példáján (büretta térfogata: 10 ml).

A linearitás bizonyításához a méréseket az X alapanyagból, a módszerben megadott bemérés (melyet 100%-nak tekintünk) 30-130%-os tartományában, 8 pontban (30, 45, 60, 75, 90, 105, 120, 130%), pontonként 2 független bemérés randomizált méréssel végezzük.

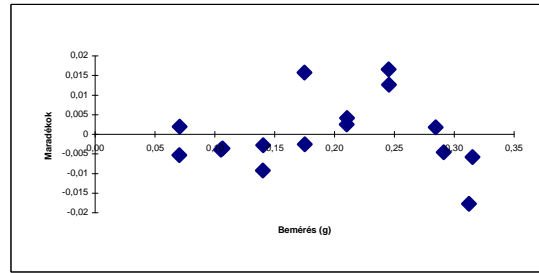
Sorszám	Bemért minta mennyisége (g)	Mérőoldat fogyása (ml)	Regresszióból számolt fogyás	Két fogyás különbsége (Maradék/Reziduális)
1	0,17500	5,055	5,039264	0,015736
2	0,14039	4,045	4,047773	-0,00277
3	0,10500	3,030	3,033937	-0,00394
4	0,31241	8,958	8,975721	-0,01772
5	0,14016	4,032	4,041184	-0,00918
6	0,24534	7,067	7,054331	0,012669
7	0,17515	5,041	5,043561	-0,00256
8	0,28457	8,180	8,178174	0,001826
9	0,07021	2,032	2,037289	-0,00529
10	0,21045	6,059	6,054819	0,004181
11	0,31524	9,051	9,056794	-0,00579
12	0,10635	3,069	3,072611	-0,00361
13	0,21009	6,047	6,044506	0,002494
14	0,07069	2,053	2,05104	0,00196
15	0,29125	8,365	8,36954	-0,00454
16	0,24510	7,064	7,047456	0,016544



A regressziós egyenes ábrázolása:



A reziduálisok ábrázolása:



Az egyenes paraméterei	Becsült érték: (P=95%)	Konfidencia intervallum:
Merekség:	28,6475	28,5853 – 28,7098
Tengelymetszet:	0,0259	0,0129 – 0,0390
Korrelációs koefficiens:	0,9999	
Regressziós egyenes egyenlete:	Y= 28,6475*X+0,0259	

A reziduálisok véletlenszerűen, tendencia nélkül szóródnak a regressziós „0” vonal körül

A módszer lineáris a mérési koncentráció névleges értéke körüli 30-130 %-os tartományban.

### 5. Torzítatlanság:

A torzítatlanság azt fejezi ki, hogy a mérési eredmény mennyire közelíti meg a valódi értéket. A torzítatlanság vizsgálata deríthet fényt a mérés *rendszeres hibájára* (mely lehet additív, lineáris, nem lineáris). A torzítatlanságot egyes irodalmak helyességnek is nevezik.

Gyakorlatban érdemes a linearitás vizsgálata során nyert adatok felhasználásával ellenőrizni ezt a paramétert. Vizsgáljuk a bemért és a mérőoldat fogyasztásból számított anyagmennyiség megegyezőségét.

#### **Követelmény:**

- Korrelációs koefficiens (R) > 0,99.
- Tengelymetszet konfidencia intervalluma tartalmazza a 0-t (**additív hiba**);
- Merekség konfidencia intervalluma tartalmazza az 1-t (**lineárisan arányos hiba**);
- Reziduálisok véletlenszerűen, egyenletesen szóródnak a „0” körül (**nem lineárisan arányos hiba**);

Lineárisan arányos hiba	$\frac{(b_{obs} - b_{th\ eor})}{b_{th\ eor}} * 100$ <p><math>b_{obs}</math>: az egyenes mereksége (ml/g)  <math>b_{th\ eor}</math>: merekség elméleti értéke (ml/g)</p> $b_{th\ eor} = \frac{Z}{M_r C_r} * 1000$ <p>Z: sztöchiometriai faktor: 1</p>	Műszeres: <0,3%	Vizuális: <0,5%
Additív hiba	$\frac{a_{obs}}{V_T} * 100$ <p><math>a_{obs}</math>: az egyenes tengelymetszete (ml)  <math>V_T</math>: a módszer várt titrálási térfogata (ml)</p>	Műszeres: <0,4%	Vizuális: <0,6%

Véletlen hiba	$\frac{s_{dv}(V)}{V_T} * 100$ <p>ahol <math>S_{dv}(V) = \sqrt{\frac{S_{dd}}{n-2}}</math></p> $S_{dd} = \sum (V_i - a_{obs} - b_{obs} m_i)^2$ <p>n: mérések száma  <math>V_i</math>= a mintára fogyott mérőoldat korrigált térfogata (ml)  <math>m_i</math>= a bemért minta (g)</p>	Műszeres: <0,3%	Vizuális: <0,5%
---------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------	-----------------

Additív hibát okozhat potenciometriás titrálás esetében a túl gyors titrálási sebesség, és a nem megfelelő elektród, vizuális titrálás esetében, pedig a nem megfelelő indikátor.

Abban az esetben, ha az első két paraméter (Lineárisan arányos hiba, Additív hiba) nem teljesül, akkor az alábbi képlettel számoljuk ki a „Practical Relative Error”-t (Relative Accuracy):

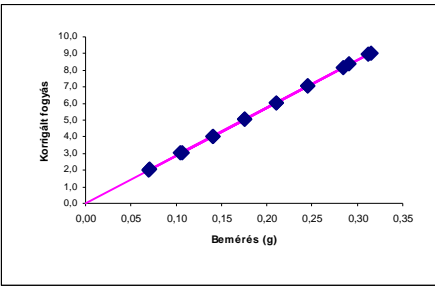
$$\left| \left( \frac{a_{obs}}{V} + \frac{b_{obs} - b_{theor}}{b_{theor}} \right) \right| * 100$$

Ennek a hibának a követelményeit az alábbi táblázat tartalmazza:

Titrálás típusa	Ismételhetőség (RSD)
Sav/bázis	±0,67
Nem vizes	±0,67
Redox	±1,0
Argentometriás	±1,0
Komplexometriás	±1,33

A linearitásnál ismertetett adatok alapján a torzítatlanság ellenőrzése a példánkon:

Sorzsám	$m_i$	$V_{korrig.}$	$(V_i - a_{obs} - b_{obs} * m_i)^2$
1	0,17500	5,042	0,000247639
2	0,14039	4,032	7,68647E-06
3	0,10500	3,017	1,54949E-05
4	0,31241	8,945	0,000314018
5	0,14016	4,019	8,4337E-05
6	0,24534	7,054	0,000160511
7	0,17515	5,028	6,55663E-06
8	0,28457	8,167	3,33674E-06
9	0,07021	2,019	2,79713E-05
10	0,21045	6,046	1,74858E-05
11	0,31524	9,038	3,35597E-05
12	0,10635	3,056	1,30359E-05
13	0,21009	6,034	6,22358E-06
14	0,07069	2,040	3,84314E-06
15	0,29125	8,352	2,06009E-05
16	0,24510	7,051	0,000273727

A regressziós egyenes ábrázolása:	$a_{obs}$ : 0,012946	Sdd: 0,001236		
	$b_{obs}$ : 28,64753	Sdv(V): 0,009396		
	Lineárisan arányos hiba	$\frac{(b_{obs} - b_{th\ eor})}{b_{th\ eor}} * 100$	0,09%	<0,3%
	Additív hiba	$\frac{a_{obs}}{V_T} * 100$	0,18%	<0,4%
	Véletlen hiba	$\frac{sdv(V)}{V_T} * 100$	0,13%	<0,3%

A mérés torzítatlan a névleges bemérés 30-130 %-os tartományában.

## 6. Pontosság

A vizsgált módszer pontossága a mérési eredmények középérték körüli szóródására jellemző és az eljárás véletlen hibáját jelzi. Gyakorlatban három szinten szoktuk értékelni:

- Ha olyan mérési sorozatból számítjuk a szórást, melyet ugyanazon a napon, ugyanabban a laborban, ugyanazzal a módszerrel, ugyanazon műszeren, ugyanaz az analitikus végzett, akkor **ismételhetőségről** beszélünk.

A **ismételhetőség** megítélésére tapasztalati szórást illetve RSD-t számítunk, általában 7 független, párhuzamos mérést alkalmazunk.

$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$	$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100(\%)$
---------------------------------------------------	-----------------------------------------

A különböző titrálás típusok esetén más és más az elvárás:

Titrálás típusa	Ismételhetőség (RSD)
Sav/bázis	<0,33
Nem vizes	<0,33
Redox	<0,5
Argentometriás	<0,5
Komplexometriás	<0,67

- **Intermediate precision**-ről akkor beszélünk, ha csak egy paramétert változtatunk.
  - *analitikusok közti* ismételhetőség (ugyan azon napon, ugyan abból a sorozatból, független bemérésekből, azonos műszeren, azonos módszerrel), abban az esetben, ha az adott vizsgálatot több analitikus végezheti;
  - *napok közti* ismételhetőség (majdnem azonos az előbb ismertetettel, de egy analitikus végzi, különböző napokon).

Ezekben az esetekben 3-3 független párhuzamos bemérésből dolgozunk, és az eredmények jellemzésére a csoportok közti és a csoporton belüli szórást, valamint az összes (adott típuson belüli) mérési eredmény RSD használjuk. Ezek után variancia-

analízissel ellenőrizzük a csoportok eredményeinek azonosságát. (Általában 95%-os konfidenciaszinten.)

- Ha a minta és az analitikai módszer azonos, de az eredményeket különböző laborokban különböző személyek kapták, akkor a szórás a **reprodukálhatóságot** írja le. (Ennek olyan módszerek esetében van értelme, amit több labor is használ! Pl.: gyógyszerkönyvbe kerülés előtt.)

### 7. **Állékonyság/zavartűrés** (Robustness/Ruggedness)

Azt fejezi ki, hogy a módszer milyen mértékben tartja meg (az előírás szerinti, de kis mértékben változó felhasználási körülmények között is) a megbízhatóságát. Ha például különböző laboratóriumok ugyanazt a módszert alkalmazzák, a kísérleti paraméterek kis mértékben különbözni fognak a felhasznált eszközök és laboratóriumi eltérések miatt. Emiatt szinte elkerülhetetlenek apró eltérések, amiknek hatása lehet a módszer teljesítményére. A kísérleti paraméterek azonban egy laboron belül is változhatnak (hőmérséklet, oldószer stb.)

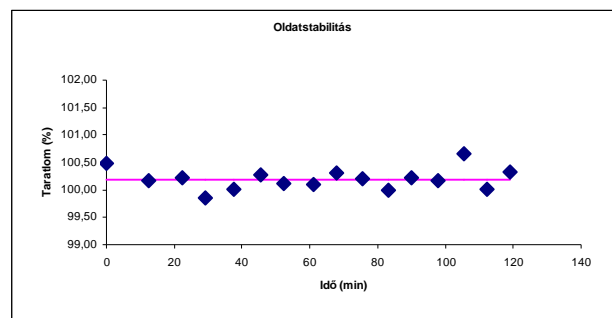
A módszer zavartűrését úgy vizsgáljuk, hogy szándékosan változtatunk a módszer paramétereiben és vizsgáljuk azok következményeit.

Sav-bázis titrálások esetén például feltétlenül érdemes vizsgálni a levegő (CO<sub>2</sub>) befolyásának hatását nemcsak a módszerre, hanem ha pl. NaOH mérőoldatot használunk, annak karbonátosodására.

Validálások során a fenténél még általánosabb az elkészített oldatok stabilitásának vizsgálata [**Állékonyság (Ruggedness)**], vagy a titrálási sebesség megváltoztatásának [**Zavartűrés (Robostness)**] hatása.

Az oldatstabilitást legegyszerűbben úgy ellenőrizhetjük le, hogy a randomizált sorrendben bemért anyagmennyiséget ismert időközökkel oldjuk be, miközben ezzel párhuzamosan elkezdjük a titrálást is. Így az első mérés lesz a nulla időpont, az utolsó pedig megadja, hogy ez idő alatt stabil-e, vagy sem az oldat. A mi példánkon bemutatva ezt:

Sorszám	Eltelt idő (perc)	Mért tartalom (%)
1	0	100,49
2	12,5	100,17
3	22,25	100,22
4	29	99,86
5	37,75	100,01
6	45,5	100,28
7	52,25	100,12
8	61	100,09
9	67,75	100,30
10	75,5	100,20
11	83,25	99,99
12	90	100,22
13	97,75	100,17
14	105,5	100,66
15	112,25	100,01
16	119	100,33



A titrálási sebesség (vagy bármely befolyásoló paraméter pl. hőmérséklet) hatására 3 különböző sebességnél végzünk 3-3 független, párhuzamos mérést, és ezek eredményeit hasonlítjuk össze a csoportok közti, csoporton belüli szórásokkal, valamint variancia analízissel ellenőrizzük a csoportok eredményeinek azonosságát. (Általában 95%-os konfidenciaszinten.)

## Összefoglaló táblázat egy általános (titrimetriás) validálásról

<b>Szempont</b>	<b>Követelmény, ellenőrizendő paraméter</b>			
<b>Linearitás</b>	Korrelációs koefficiens > 0,99; Reziduálisok egyenletesen szóródjanak a „nulla” vonal körül;			
<b>Torzítatlanság:</b>				
<b>Visszanyerés</b>	Korrelációs koefficiens > 0,99; Tengelymetszet konfidencia intervalluma tartalmazza a 0-t; Meredekség konfidencia intervalluma tartalmazza az 1-t; Reziduálisok egyenletesen szóródjanak a „nulla” vonal körül;			
<b>Arányos hiba</b>	RSD < 0,3 (műszeres) < 0,5 (vizuális)			
<b>Additív hiba</b>	RSD < 0,4 (műszeres) < 0,6 (vizuális)			
<b>Véletlen hiba</b>	RSD < 0,3 (műszeres) < 0,5 (vizuális)			
<b>Pontosság:</b>				
<b>Ismételhetőség</b>	RSD <		Titrálás típusa	Ismételhetőség (RSD)
			Sav/bázis	<0,33
			Nem vizes	<0,33
			Redox	<0,5
			Argentometriás	<0,5
			Komplexometriás	<0,67
<b>Pontosság változó körülmények között:</b>				
<i>Analitikusok</i>	RSD; $F_{\text{calc}} < F_{\text{krit}}$			
<i>Napok</i>	RSD; $F_{\text{calc}} < F_{\text{krit}}$			
<b>Állékonyság/Zavartűrés:</b>				
<b>Oldatstabilitás</b>				
<b>Egyéb befolyásoló tényező</b>	Adagolási sebesség-, hőmérsékletfüggés			

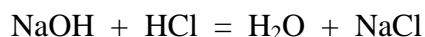
## Mellékletek

### Néhány pH mérésre használt színes indikátor átcsapási tartománya

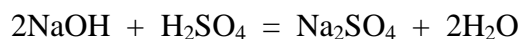
Metilnarancs .....	pH 3,1 és 4,4 között
Brómfenol-kék .....	pH 3,0 és 4,0 között
Brómkrezol-zöld .....	pH 4,0 és 5,6 között
Metilvörös .....	pH 4,2 és 6,2 között
Brómtimol-kék .....	pH 6,2 és 7,6 között
Fenolftalein .....	pH 8,0 és 10,0 között

### Néhány titrálási folyamat reakcióegyenlete

#### *Sav-bázis reakciók*



Na-hidroxid reakciója sósavval



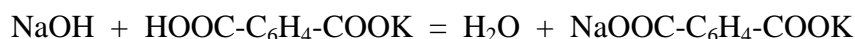
Na-hidroxid reakciója kénsavval



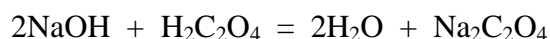
Na-karbonát teljes semlegesítése sósavval



Na-karbonát teljes semlegesítése kénsavval



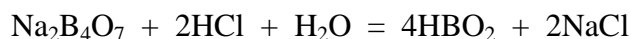
Na-hidroxid titrálása KH-ftaláttal



Na-hidroxid titrálása oxálsavval



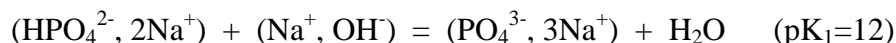
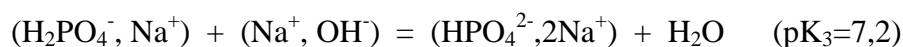
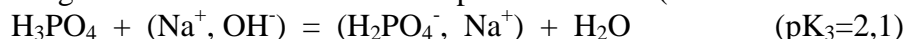
Borax titrálása kénsavval

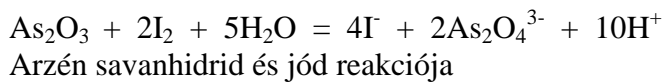
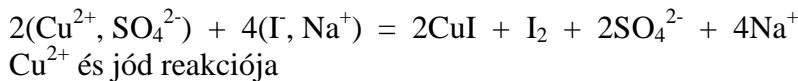
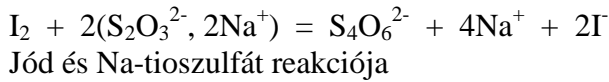
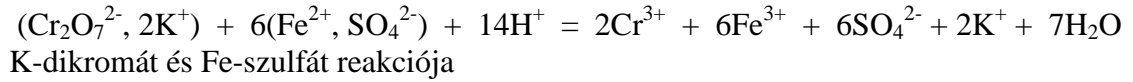
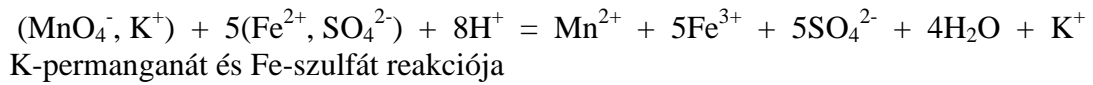
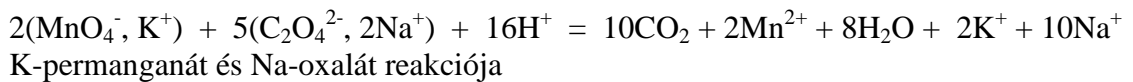


Borax titrálása sósavval

A foszforsav három értékű sav, így a titrálási görbe elvben három inflexiós pontot tartalmaz. A pK értékek a következők: pK<sub>3</sub>=2,1; pK<sub>2</sub>=7,2; pK<sub>1</sub>=12.

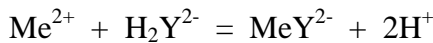
Vizes közegben csak az első két inflexiós pont észlelhető (ill. a második-harmadik összeolvad):



**Redoxi reakciók****Komplexometriás reakciók:**

A legáltalánosabb az etilén-diamin tetraecetsav dinátriumsóját (EDTA) használják komplexképző reagensnek, melyet egyenletekben egyszerűsített formában szoktak felírni, úgy mint:  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ .

Ez gyakran használatos kétértékű fémek ( $\text{Me}^{2+}$ ) komplexbe vitelekor, így a reakció a következőképpen néz ki:

**Csapadékképződéssel járó reakciók:**

A csapadékképző reakciók legfontosabb felhasználási területe a halogének ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) titrálása Ag-nitráttal illetve  $\text{CN}^-$  és  $\text{SCN}^-$  ionok titrálása  $\text{Ag}^+$  ionokkal. Halogének esetében a reakció a következő:



Kétértékű fémhidroxidok is járhatnak csapadék képződéssel:



## Standardok

### *Sav-bázis standardok*

Oxálsav	M=126,03 g/mol	(COOH) <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O
KH-ftalát	M=204,22 g/mol	KOOC-C <sub>6</sub> O <sub>4</sub> -COOH
Na-karbonát	M=105,99 g/mol	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
TRIS vagy THAM	M=121,14 g/mol	H <sub>2</sub> N-C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>
Na-borát (bórax)	M=381,4 g/mol	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ,10H <sub>2</sub> O

### *Redox standardok*

Oxálsav	M=126,03 g/mol	(COOH) <sub>2</sub> ,2H <sub>2</sub> O
K-dikromát	M=294,19 g/mol	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Fe-ammonium-szulfát (Mohr só)	M=392,14 g/mol	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,FeSO <sub>4</sub> ,6H <sub>2</sub> O
Arzénsav-anhidrid	M=169,87 g/mol	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
K-jodát	M=166,01 g/mol	KI

### *Komplexometriás standardok*

dinátrium-EDTA	M=372,24 g/mol	Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Y,2H <sub>2</sub> O
----------------	----------------	----------------------------------------------------

### *Standardok csapadékos reakciókhoz:*

Ag-nitrát	M=169,87 g/mol	AgNO <sub>3</sub>
K-klorid	M=74,56 g/mol	KCl
Na-klorid	M=58,44 g/mol	NaCl