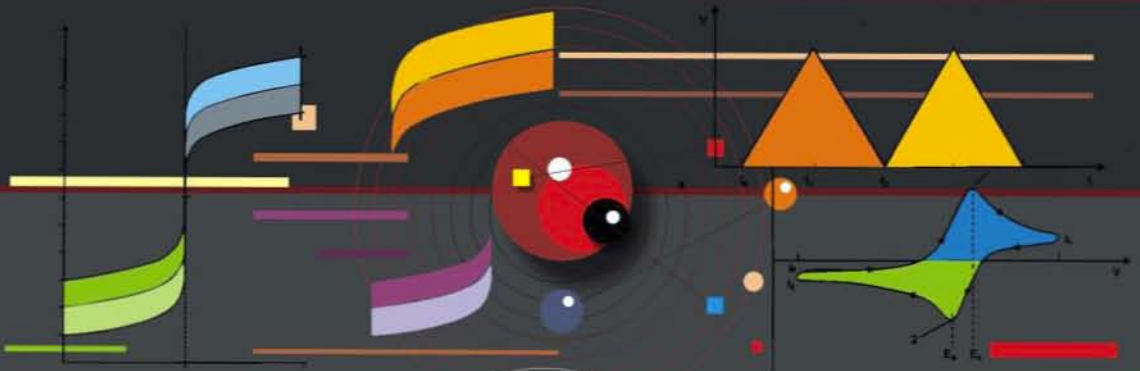


Burger Kálmán

AZ ANALITIKAI KÉMIA ALAPJAI

Kémiai és műszeres
elemzés



Semmelweis Kiadó



Az analitikai kémia alapjai

Kémiai és műszeres
elemzés

Írta
Burger Kálmán
akadémikus

hetedik, változatlan kiadás

A 14. Kromatográfia c. fejezetet *dr. Dombi András* írta.

© *dr. Burger Kálmán örököse, dr. Dombi András, 2012*

© *Semmelweis Kiadó Kft. 2012*

e-ISBN 978 963 331 228 5

Az e-könyv alapja: *Burger Kálmán: Az analitikai kémia alapjai – kémiai és műszeres elemzés* hetedik, változatlan kiadása (Budapest, 2012 – ISBN 978-963-331-229-2)

A könyv és adathordozó (legyen az e-könyv, CD vagy egyéb digitális megjelenés) szerzői jogi oltalom és kizárólagos kiadói felhasználási jog alatt áll. Az e-könyv kódrendszer – DRM, avagy digitális másolásvédelem – feltörése bűncselekmény! Bármely részének vagy egészének mindennemű többszörözése kizárólag a szerzők és a kiadó előzetes írásbeli engedélye alapján jogszerű.



Felelős kiadó: dr. Tancos László, igazgató
Felelős szerkesztő: Vincze Judit
Borító: Tancos László
7. kiadás nyomdai előkészítése: Békésy János
SKD: 375-e

TARTALOM

Előszó	13
1. Az analitikai kémia tárgya, feladatai és eszközei	15
2. A kémiai analízis előkészítő műveletei	21
2.1. A mintavétel	21
2.2. Az analitikai módszer helyes megválasztása	24
2.3. A minta oldása	26
2.3.1. Az anyagok oldhatóságát meghatározó tényezők	26
2.3.2. Munkamenet a minta oldásánál	27
2.4. Az oldhatatlan minták feltárása	29
2.4.1. Reakciók olvadákfázisban	29
2.4.2. Feltáró reagensek	31
2.4.3. A feltárás végrehajtása	32
2.5. Szerves anyagok mineralizálása	34
2.5.1. Égetésen alapuló módszerek	34
2.5.2. Roncsolás nedves úton	35
2.6. Elválasztómódszerek	37
2.6.1. Bevezetés	37
2.6.2. Oldószer-extrakciós elválasztás	39
2.7. Az álcázás	47
3. Tértfogatos analízis (titrimetria)	51
3.1. A térfogatos analízis alapjai	51
3.1.1. A térfogatos analízis reakciói	51
3.1.1.1. Asszociációs–disszociációs egyensúlyok	52
3.1.1.2. Redoxiegyensúlyok	55
3.1.2. A térfogatos analízis mérőadatai	56
3.1.3. A térfogatos analízis végpontjelzési módszerei	59
3.2. A neutralizációs analízis (acidi-alkalimetria)	61
3.2.1. Az oldószer szerepe	61
3.2.2. A neutralizációs analízis titrálási görbéi	64
3.2.2.1. A titrálási görbe szerkesztése	65
3.2.2.2. A titrálási görbe alakját meghatározó tényezők	68
3.2.3. A neutralizációs analízis indikátorai	71
3.2.3.1. Indikátorkitevő, átcsapási tartomány	71
3.2.3.2. Keverékindikátorok	74
3.2.3.3. Az indikátorhiba	75
3.2.3.4. Az indikátorok működését befolyásoló tényezők	76
3.2.3.5. Az indikátorok működési mechanizmusáról	78

3.2.4. A neutralizációs analízis módszerei	79
3.2.4.1. Mérőoldatok és ellenőrzésük	82
3.2.4.2. A szén-dioxid meghatározása	83
Természetes vizek szénsavtartalmának meghatározása	85
A vizek keménysége	86
3.2.4.3. Az ammónia meghatározása	87
3.2.4.4. A pH változását eredményező reakciók alkalmazása a neutralizációs analízisben	89
Redoxireakcióban termelt savak mérése	89
A bórsav meghatározása	89
3.2.4.5. A neutralizációs analízis szerepe a zsírok és a viaszok vizsgálatában	90
3.2.5. Acidi-alkalimetriális titrálások nemvizes oldatokban	91
3.2.5.1. A nemvizes közegben alkalmazott mérőoldatok	93
3.2.5.2. Savak titrálása	95
3.2.5.3. Bázisok meghatározása	95
3.3. Komplexometria	97
3.3.1. A komplexonátkomplexek stabilitásáról	101
3.3.2. A látszólagos stabilitási állandók	105
A látszólagos egyensúlyi állandók egyéb alkalmazásai	111
3.3.3. Komplexometriás titrálási görbék	112
3.3.3.1. A titrálási görbe szerkesztése	112
3.3.3.2. A titrálási görbe alakját meghatározó tényezők	114
3.3.4. A komplexometria végpontjelző módszerei	118
3.3.5. A komplexometria módszerei	122
3.3.5.1. Közvetlen titrálós módszerek	123
3.3.5.2. Visszamérési módszerek	124
3.3.5.3. Közvetett módszerek	125
3.3.6. A komplexometriás módszerek szelektivitása	126
3.3.7. Ligandumok (anionok) koordinációs reakción alapuló titrálása és a higanymeghatározás	130
Merkurimetria	131
A higany meghatározása	131
A cianidion meghatározása	132
3.4. A csapadékos titrálás	134
3.4.1. Az argentometria titrálási görbéi	135
3.4.2. Végpontjelző módszerek	136
3.4.3. Egyéb csapadékos titrálások	141
3.5. A redoxititrálás	143
3.5.1. A redoxipotenciált befolyásoló tényezők	144
3.5.2. Oxidimetriás titrálási görbék	149
3.5.3. Redoxititrálások végpontjelzése	152
3.5.3.1. Redoxiindikátorok	153
3.5.3.2. Redoxiindikátorok működési mechanizmusa	156
3.5.4. A redoxititrálások segédanyagai	158
3.5.4.1. Oxidáló segédanyagok	159
3.5.4.2. Redukáló segédanyagok	161
3.5.4.3. Katalizátorok	164

3.5.5. Indukált reakciók	166
3.5.6. Permanganometria	169
3.5.6.1. Permanganát-mérőoldattal megoldható analitikai feladatok	172
A vas meghatározása	172
Egyéb permanagnometriás titrálások	173
Permanganometriás titrálások pufferolt közegben	176
3.5.7. Kromatometria	177
3.5.8. Cerimetria	180
3.5.9. Bromatometria	184
3.5.9.1. A bromatometria elvi alapjai	184
3.5.9.2. Közvetlen titrálások kálium-bromát-mérőoldattal	186
Az arzén(III) és az antimon(III) meghatározása	186
A C-vitamin meghatározása	187
3.5.9.3. Visszamérési módszerek a bromatometriában	188
Redukáló anyagok meghatározása	189
Brómszubsztitúción alapuló eljárások	190
Brómmaddíción alapuló eljárások	195
3.5.9.4. Mérések bróm-monokloriddal	196
3.6. Jodometria	199
3.6.1. A jodometria mérőadatai	199
3.6.2. Végpontjelzési módszerek	203
3.6.3. A jodometriás eljárások pH-függése	205
3.6.4. Redukáló anyagok meghatározása jód-mérőoldattal	206
Redukáló anionok mérése	207
Az aldehid-biszulfit képződésének analitikai jelentősége. Aldehidek, polialkoholok, cukrok meghatározása	208
Meghatározások lúgos közegben jód-mérőoldattal	211
3.6.5. Oxidáló anyagok jodometriás meghatározása	212
3.6.6. Közvetett módszerek a jodometriában	215
3.6.6.1. Halogenidionok meghatározása	215
3.6.6.2. A bróm-cián mérésén alapuló eljárások	218
3.6.6.3. Fémionok meghatározása	220
3.6.6.4. Vízben oldott oxigén meghatározása	221
3.6.7. Sokszorozó módszerek	223
3.6.8. Vízmeghatározás Karl Fischer szerint	225
3.7. Reduktometria	229
3.7.1. Bevezetés	229
3.7.2. Titanometria	231
3.7.2.1. A mérőoldat és ellenőrzése	231
3.7.2.2. Titrálások titán(III)-klorid-mérőoldattal	232
Oxidáló fémionok meghatározása	232
Redukálható szerves vegyületek mérése	232
3.7.3. Aszkorbinometria	233
3.7.3.1. A mérőoldat és ellenőrzése	233
3.7.3.2. Titrálások aszkorbinsav-mérőoldattal	234
3.7.4. Egyéb reduktometriás módszerek	235

4. A tömeg szerinti analízis (gravimetria)	237
4.1. Bevezetés	237
A gravimetria előnyei és korlátai	238
4.2. Fémionok gravimetriás meghatározása	239
4.3. Anionok gravimetriás meghatározása	243
4.3.1. A szilikácion meghatározása	243
4.3.2. A szulfácion meghatározása	244
4.4. Szerves reagensek a gravimetriában	246
5. Termoanalitika	253
5.1. Differenciál termikus analízis (DTA)	255
5.2. Differenciál scanning kalorimetria (DSC)	259
5.3. Termogravimetria (TG)	263
5.4. Szimultán módszerek	266
5.5. Termometriás titrálás	268
5.6. Entalpiimetria (Direkt Injekciós Entalpiamérés, DIE)	272
5.7. Egyéb termoanalitikai eljárások	273
6. Elektroanalitikai eljárások	275
6.1 Bevezetés	275
6.2. Potenciometria	276
6.2.1. Alapelvek	276
6.2.2. A potenciometriás analízis gyakorlata	281
6.2.2.1. Grafikus és numerikus végpontjelzés	282
6.2.2.2. Potenciometriás elektródok	289
Ionszelektív elektródok	289
Az üvegelektrod	290
Nem üvegalapú membránelektrodok	293
Folyadékmembrán-elektrodok	295
Enzimelektrodok	299
Gázelektrodok	299
Redoxielektrodok	300
Elsőfajú fémelektrodok	300
Amalgámelektrodok	301
Másodfajú elektródok	301
6.3. Voltammetria	303
6.3.1. Alapelvek	303
6.3.2. Polarográfia	304
6.3.2.1. Az elektródok	304
6.3.2.2. A diffúziós áram	307
6.3.2.3. Az Ilkovič-egyenlet	308
6.3.2.4. Koncentrációmérés a polarográfiában	313
6.3.2.5. Zavaró polarográfiás áramfajták	315
A kondenzátoráram	315
Az adszorpciós áram	317
A kinetikus áram	319
Polarográfiás maximumok	321
Az oxigénlépcső	323

Katalitikus hidrogénlépcsők	325
6.3.2.6. Az elektródpotenciál és a polarográfiás áram intenzitása közötti korreláció	326
6.3.2.7. A fémkomplexek polarográfiája	329
6.3.2.8. Szerves vegyületek polarográfiája	333
6.3.2.9. Nagy teljesítőképességű polarográfiás eljárások	336
6.3.2.10. Ciklikus voltammetria	341
6.3.3. Amperometriás mérések	343
6.4. Elektrogravimetria és rokon módszerek	348
6.5. Coulombmetria	353
6.5.1. Alapelvek	353
6.5.2. Analitikai alkalmazás	355
6.6. Vezetőképesség-mérésen alapuló módszerek	358
6.6.1. Konduktometria	358
6.6.2. Oszcillometria	362
6.6.3. Dielektrometria	365
7. Spektrokémiai módszerek	369
7.1. Bevezetés	369
7.2. Fényelnyelés	372
7.3. Molekulaspektroszkópia	375
7.3.1. Infravörösspektrometria	375
7.3.1.1. Molekularezgések	375
Kétatomos molekulák rezgése	376
Többatomos molekulák rezgése	378
7.3.1.2. Gyakorlati alkalmazás	381
7.3.2. Raman-spektrometria	383
7.3.2.1. Raman-aktív rezgések	383
7.3.2.2. A Raman-effektus	385
7.3.2.3. Rezonancia Raman-spektrometria	387
7.3.3. Elektronerjesztésű spektrofotometria	389
7.3.3.1. Bevezetés	389
7.3.3.2. Molekulák fényabszorpciója	391
7.3.3.3. Koncentrációmérés, a Lambert–Beer-törvény Mérési pontosság	396
7.3.3.4. Többkomponensű rendszerek fényelnyelése	399
7.3.3.5. A látható és ultraibolya spektrofotometria gyakorlata Mérési alapelvek	402
Mennyiségi elemzés	404
Hitelesítés	406
7.3.4. Fluoreszcenciás és foszforeszcenciás analízis	409
7.3.4.1. Bevezetés	409
7.3.4.2. A módszer kimutatási képessége és szelektivitása	410
7.3.4.3. Molekulaszerkezet és fluoreszcencia	411
7.3.4.4. Kísérleti metodika	412
7.3.4.5. Fluoreszcencia és foszforeszcencia	413
7.3.5. Fotoakusztikus spektrometria (PAS)	414
7.4. Atomspektroszkópia	417

7.4.1. Bevezetés	417
7.4.2. Atomizálás, gerjesztés	417
7.4.3. Hibaforrások	422
7.4.4. Emissziós atomspektroszkópiai módszerek	423
7.4.5. Az atomabszorpciós eljárás	426
7.4.6. Atomfluoreszcencia-spektrometria (AFS)	429
7.5. Egyéb optikai módszerek	432
7.5.1. Optikai forgatóképesség és cirkuláris dikroizmus	432
7.5.1.1. Alapelvek	432
7.5.1.2. Optikai forgatóképességi diszperzió (ORD) és cirkuláris dikroizmus (CD) görbék	433
7.5.1.3. Gyakorlati alkalmazás	435
8. Kinetikus analízis	437
8.1. A módszer alapjai	437
8.2. A reakciósebesség mérése	440
8.3. Katalitikus reakciók	444
8.3.1. Katalizátorhatás és annak analitikai alkalmazása	444
8.3.2. Landolt-típusú reakció	446
8.3.3. Az inhibitorhatás analitikai alkalmazása	446
8.4. A gyakorlatban használt katalitikus analitikai reakciók	448
9. Mágneses módszerek	451
9.1. Mágneses szuszceptibilitás mérés	451
9.1.1. A magnetokémia alapjai	451
9.1.2. A mérési módszer	456
9.2. Mágneses magrezonancia-spektroszkópia (NMR)	459
9.2.1. Bevezetés	459
9.2.2. A kémiai eltolódás	461
9.2.3. Mágneses magok közötti kölcsönhatás (spin–spin csatolás)	465
9.2.4. Többszörös rezonancia-módszerek	468
9.2.5. A paramágneses elektron hatása, a shift-reagensek	470
9.2.6. Szilárd minták NMR-vizsgálata	471
9.2.7. Kvalitatív analitikai alkalmazás	473
9.2.8. Kvantitatív analitikai alkalmazás	476
9.2.9. A mérési módszer	479
9.3. Elektronspinrezonancia-spektroszkópia (ESR)	482
9.3.1. Alapelvek	482
9.3.2. Az ESR-spektrum finomszerkezete	484
9.3.3. A módszer analitikai alkalmazása	486
9.4. Tömegspektrometria	489
9.4.1. A módszer alapjai	489
9.4.2. Kísérleti módszertan	492
9.4.2.1. Ionforrások	492
Elektronütközési (elektronimpakt) ionizáció (EI)	492
Kémiai ionizáció (CI)	493
Egyéb ionizációs módszerek	494
9.4.2.2. MS-analizátorok	496

9.4.3. A módszer analitikai alkalmazása	503
9.4.3.1. Kvalitatív analitikai eljárások	504
A molekulatömeg nagypontosságú meghatározása	504
Tömegspektrum és molekulaszervezet	504
Izotópvonalak	506
9.4.3.2. Kvantitatív analitikai alkalmazás	507
9.4.4. GC-MS-, LC-MS- és MS-MS módszerek	508
10. Röntgensugarak analitikai alkalmazása	513
10.1. Röntgensugár-abszorpció	513
10.2. Röntgenfluoreszcenciás analízis	516
10.3. Részecske-indukált röntgenemissziós analízis	518
10.4. Röntgendiffrakciós analízis	520
10.4.1. A röntgensugár-interferencia. (Bragg-féle értelmezés)	520
10.4.2. A röntgendiffrakció analitikai alkalmazása	521
10.4.3. Folyadékok röntgenszerkezet-vizsgálata	522
11. Elektronspektroszkópai módszerek	525
11.1. Alapelvek	525
11.2. Ultraibolya fotoelektron-spektroszkópia (PES)	527
11.3. Röntgenfotoelektron-spektroszkópia (XPS vagy ESCA)	530
11.4. Auger-spektroszkópia (AES)	535
12. Magkémiai módszerek	537
12.1. Aktivációs analízis	537
12.2. Izotóphígítási eljárás (IDA)	539
12.3. Radiometriás titrálás	541
12.4. Jelzett vegyületek egyéb radioanalitikai alkalmazása	542
12.5. Mössbauer-spektroszkópia	546
12.5.1. Alapelvek	546
12.5.2. A Mössbauer-berendezés	549
12.5.3. A Mössbauer-színkép adatai	551
12.5.4. Analitikai alkalmazás	555
13. Immunelemzés (Immunoassay)	559
13.1. Bevezetés	559
13.2. Immunelemzési eljárások	561
13.3. Az immunelemzési módszerek alkalmazásának korlátai	565
14. Kromatográfia	567
14.1. A kromatográfiai elválasztás általános jellemzése	568
14.1.1. Alapfogalmak	568
Az elválasztás hatékonyságának jellemzése	570
Felbontás	572
Kinetikus (sebességi) elmélet	573
14.1.2. A kromatogramok értelmezése	575
Minőségi analízis	575

Mennyiségi értékelés	576
14.1.3. A kromatográfok felépítése	577
14.2. Gázkromatográfia (GC)	579
Vivőgáz	579
Mintaadagolás	580
Kolonnák (kromatográfias oszlopok)	580
Detektorok	583
A gázkromatográfia alkalmazása	585
14.3. Nagyhatékonyságú folyadék kromatográfia (HPLC)	587
Az eluens előkészítése és továbbítása	588
Mintaadagolás, kolonnavédelem	589
Elválasztás, kolonnák	589
Folyadékkromatográfias detektorok	592
A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia alkalmazása	593
14.4. Egyéb nagyhatékonyságú elválasztó módszerek	594
14.4.1. Ionkromatográfia	594
14.4.2. Szuperkritikus folyadékkromatográfia	596
14.4.3. Kapilláris elektroforézis	597
14.5. Egyéb kromatográfias módszerek	599
14.5.1. Papírkromatográfia	599
14.5.2. Vékonyréteg-kromatográfia	600
14.5.3. Gélkromatográfia	601
14.5.4. Affinitáskromatográfia	603
15. Automatikus elemzés	605
15.1. Bevezetés	605
15.2. Az automata analízátor	607
15.2.1. Folyamatosan áramló rendszerű analízátor	609
15.2.2. Áramló rendszerű injekciós analízátor	610
15.2.3. Analízátor egyedi (diszkrét) minták vizsgálatára	611
15.2.4. Analitikai mérőberendezések, szenzorok, optódok	613
15.2.5. Analitikai robotok	614
15.3. Néhány automatikus elemzési feladat megoldása	616
15.3.1. Az elemanalízis automatizálása	616
15.3.2. Dioxidgáz (O ₂) meghatározása	617
15.4. Folyamat-ellenőrzés és -szabályozás	620
Név- és tárgymutató	623

ELŐSZÓ

Közel ötven éve tanítom – először az Eötvös Loránd Tudományegyetemen, majd 1983 óta a József Attila Tudományegyetemen – az analitikai kémiát. Ez idő alatt e tudományterület hihetetlen nagy fejlődésen ment keresztül. Az egyetemi előadásoknak e fejlődést, ha kisebb késéssel is, követniük kellett és kell. Ez az igény teszi szükségessé, hogy a legutóbbi 16 évben folyamatosan tartott analitikai kémiai főkéllégiumaim teljes anyagát tankönyvvé dolgozzam fel. A munka során támaszkodtam 1973 óta három kiadásban megjelent „A mennyiségi kémiai analízis alapjai” (Medicina Kiadó) című, döntően klasszikus kémiai elemzéssel foglalkozó könyvemre és „A mennyiségi analízis alapjai: kémiai és műszeres elemzés” (Simmelweis Kiadó 1992), mint a címe is mutatja az analitikai kémia szélesebb területét, de közel sem teljességét felölelő tankönyvemre.

Célom e tudományterület alapvető törvényszerűségeinek és módszertanának olyan szintű összefoglalása volt, amely nemcsak a tárgy megtanulását könnyíti meg, de megteremti a specializálódás alapjait a részterületeken is. Ezért törekedtem arra, hogy könyvem – ha röviden is – az analitikai kémia lehetőleg teljes területét lefedje a klasszikus gravimetriás és titrálásos eljárásoktól az elektrokémiai és spektroszkópiái, röntgen és magkémia módszereken keresztül az automatikus elemzésig.

Az egyes módszerek kapcsán az alkalmazási kör bemutatása mellett kitértem a korlátokra is. Ez tette lehetővé, hogy az egyes feladatok megoldásával kapcsolatban felmerülő „hogyan”-nal kezdődő kérdések mellett sok „miért”-tel kezdődőre is megtalálja a választ az olvasó és segítséget kapjon ahhoz is, hogy a rendelkezésre álló eljárások közül ki tudja választani az adott elemzési feladat megoldásának optimális módját.

A könyv kéziratát Nemesné Dr. Vetéssy Zsuzsanna egyetemi docens lektorálta és ellenőrizte, a „Kromatográfia” fejezet Dr. Dombi András egyetemi docens munkája, ő és Dr. Gajda Tamás egyetemi docens egyes fejezetek lektorai is voltak. Mindhárman jelentősen hozzájárultak munkám sikeres elvégzéséhez. Segítségüket ezúton is köszönöm.

A kézirat gépelését, szövegszerkesztését, képlet- és táblázatszerkesztését Simon Ernőné végezte. Pontos, lelkiismeretes munkáját ezúton is köszönöm.

Köszönettel tartozom Dr. Krúdy Erzsébetnek a Semmelweis Kiadó igazgató–főszerkesztőjének, Czinege Mária szerkesztőségi titkárnak és a Kiadó dolgozóinak a könyv megjelentetéséhez nyújtott segítségükért.

Szeged, 1999. február

Burger Kálmán