

Indikátorok disszociációs állandójának meghatározása spektrofotometriásan

1. Bevezetés

Sav-bázis titrálások végpontjelzésére (a műszeres indikáció mellett) ma is gyakran alkalmazunk festék indikátorokat. A titrálás során ilyenkor az indikátorok színének változása jelzi az ekvivalencia pont elérését. A sav-bázis titrálások esetében használt szín-indikátorok működése az indikátor molekula protonálódásán ill deprotonálódásán alapul. A titrálás pontosságát nagy mértékben befolyásolja az indikátor helyes megválasztása, ehhez azonban ismernünk kell az indikátornak az adott közegben (permittivitás, ionerősség) érvényes pK értékét.

Az indikátorokat két csoportba sorolhatjuk: az elsőbe azon festékek tartoznak, melyeknél csak az egyik forma színes, míg a másik színtelen (pl. fenolftaleinnél a protonált forma). A másik csoportba soroljuk azokat, melyek színe a pH változás hatására megváltozik. A pK értéket kiszámíthatjuk a tömeghatás törvényének alkalmazásával, ha ismert H^+ aktivitás mellett meghatározzuk egyidejűleg a festék protonált és deprotonált formájának koncentrációját:

$$K_d = \frac{[F^-][H^+]}{[FH]} \quad (1)$$

ahol FH az indikátor protonált, F⁻ a deprotonált formáját jelenti.

Tartozzék a vizsgálni kívánt indikátor az első csoportba, és csak deprotonált formája legyen színes. Ekkor a Lambert-Beer törvény értelmében az indikátordat abszorbanciája egy adott hullámhosszon

$$A = \epsilon_\lambda c_F l \quad (2)$$

formában írható fel, ahol ϵ_λ a moláris dekadikus extinkciós koefficiens az adott hullámhosszon, c_F a festék bázikus formájának koncentrációja és l a rétegvastagság.

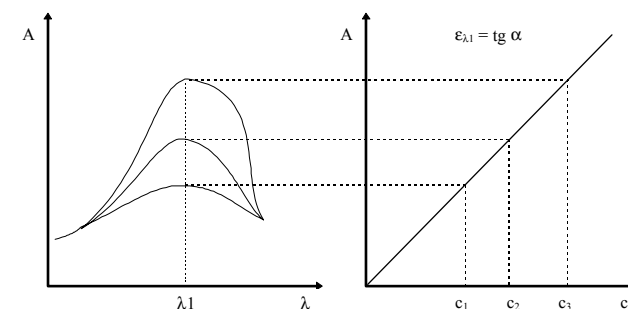
A gyakorlatban (a minél jobb jel/zaj viszony érdekében) úgy járunk el, hogy a bázikus forma híg oldatának abszorpciós spektrumát felvéve meghatározzuk azt a hullámhosszat, melynél a

legnagyobb a festékdát fényelnyelése vagy abszorbanciája, és a továbbiakban ezen a hullámhosszon dolgozunk.

A (2) egyenletből c_F kifejezhető, a protonált festék mennyisége pedig

$$c_{FH} = c_T - c_F$$

ahol c_T a festék teljes koncentrációja. Az így kapott koncentrációkat visszairva az (1) egyenletbe K értéke kiszámítható. Általában nem áll rendelkezésünkre a festék moláris dekadikus abszorpciós koefficiense minden hullámhosszon, ezért ezt külön méréssel határozzuk meg. A (2) egyenlet értelmében olyan oldatokat kell ehhez készítenünk, melyekben a festék különböző összkoncentrációkban, de minden oldatban teljesen deprotonált formában van jelen, azaz $c_F = c_T$. Ez utóbbi oldatok abszorbanciáját az oldószerhez viszonyítva 1 cm-es küvettában mérve, majd ábrázolva a koncentráció függvényében, origón átmenő egyenes nyerhető, melynek meredeksége ϵ_λ .



23.1. ábra. Indikátor extinkciós koefficiensének meghatározása

Amennyiben a festék protonált ill. deprotonált formájához két különböző szín rendelhető, az átsapáshoz közeli pH-jú oldatban felvéve a festékdát spektrumát, ez (legalább) két maximummal rendelkezik. A FH formához rendelhető csúcshoz az esetek döntő többségében számottevő elnyelése van a másik formához (F⁻) tartozó csúcsterületén és viszont. Ezért bármely hullámhosszon végezzük is a mérést, számolnunk kell mindkét formának az abszorbanciához való hozzájárulásával:

$$A_\lambda = (\epsilon_{FH,\lambda} c_{FH} + \epsilon_{F,\lambda} c_F) l \quad (3)$$

Felhasználva a $c_{\text{FH}} = c_{\text{T}} - c_{\text{F}}$ egyenlőséget

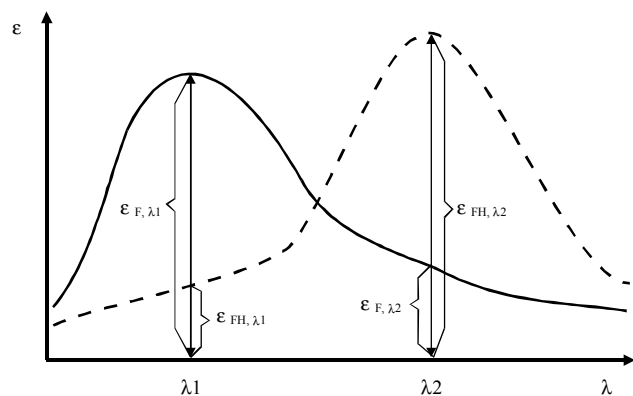
$$c_{\text{FH}} = \frac{A_{\lambda} / 1 - \epsilon_{\text{F},\lambda} c_{\text{T}}}{\epsilon_{\text{FH},\lambda} - \epsilon_{\text{F},\lambda}} \quad \text{és} \quad c_{\text{F}} = c_{\text{T}} - c_{\text{FH}}$$

melyeket visszaírva az (23.1) egyenletbe egyszerűsítés után a következő összefüggéshez jutunk:

$$\frac{K_{\text{d}}}{[\text{H}^+]} = \frac{c_{\text{T}} \epsilon_{\text{FH},\lambda} - A_{\lambda} / 1}{A_{\lambda} / 1 - c_{\text{T}} \epsilon_{\text{F},\lambda}} \quad (4)$$

Ha a mérést több, eltérő pH-jú pufferben megismételjük, a jobboldali kifejezést ábrázolva $1/[\text{H}^+]$ függvényében egyenest kapunk, melynek meredeksége a keresett K_{d} .

A számoláshoz azonban most mind a protonált, mind a deprotonált formának (a mérés hullámhosszán érvényes) moláris abszorpciós koefficiensére szükség van. Ezek meghatározását úgy végezzük, hogy a festékből ismét különböző koncentrációjú két oldatsorozatot készítünk. Az egyik sorozatban a festék teljesen protonált (savos oldat), a másikban teljesen deprotonált állapotban van (lúgos oldat). A korábban kiválasztott hullámhosszon megmérjük a savas oldatok elnyelését, ábrázoljuk a koncentráció függvényében és a meredekségből meghatározzuk $\epsilon_{\text{FH},\lambda_1}$ értékét. Ezután a lúgos sorozatot mérjük ugyanazon a hullámhosszon és a fentiek alapján kiszámíthatjuk $\epsilon_{\text{F},\lambda_1}$ -t.



23.2. ábra. Két elnyelési maximummal rendelkező indikátor extinkciójának hullámhossz függése

Abban az esetben, ha a festék összkoncentrációját nem ismerjük (ha nem ismerjük az indikátor szerkezeti képletét, molekulatömegét, vagy pl. szilárd hígítású indikátorok esetén a pontos koncentrációt), a (4) egyenlet alapján nem tudjuk meghatározni a keresett disszociációs állandót. A két forma (a protonált és deprotonált) aránya azonban meghatározható a következő módon: Ha a (3) egyenletből indulunk ki, látható, hogy ha a λ_1 hullámhosszról különböző λ_2 hullámhosszon is megmérjük az oldat elnyelését, két egyenlethez jutunk:

$$A_{\lambda_1} = (\epsilon_{\text{FH},\lambda_1} c_{\text{FH}} + \epsilon_{\text{F},\lambda_1} c_{\text{F}}) l \quad (5.a)$$

$$A_{\lambda_2} = (\epsilon_{\text{FH},\lambda_2} c_{\text{FH}} + \epsilon_{\text{F},\lambda_2} c_{\text{F}}) l \quad (5.b)$$

E két egyenletből c_{FH} és c_{F} értéke kiszámítható, ha ismerjük mindkét formának a mérés hullámhosszain érvényes moláris extinkciós koefficiensét. Ezek meghatározása az előzőekhez hasonlóan történik. Készítsünk ismét két oldatsorozatot különböző festék koncentrációkkal (pl. az ismeretlen koncentrációjú törzsoldatból hígítással), az egyik sorozat savas, így a festéket protonált, a másik lúgos, így a festéket deprotonált állapotban tartalmazza. Spektrofotométerrel vegyük fel egy savas ill. egy lúgos festékoldat abszorpciós spektrumát az oldószerhez képest. A két görbe alapján válasszuk ki a savas ill. a bázikus forma abszorpciós maximumának hullámhosszát, majd mérjük meg minden oldat elnyelését e két hullámhosszon. A koncentráció függvényében ábrázolva a kapott abszorbancia értékeket a 0-án átmenő egyenesek adják a keresett moláris dekadikus extinkciós koefficienset, amennyiben a mérést 1 cm-es kvettában végeztük.

2. A gyakorlat leírása

Készítsünk elő 11 db, 2-12-ig számozott kémcsövet, töltsünk mindegyikbe 3-3 cm³, a sorszámokkal megegyező pH-jú Britton-Robinson puffert. A gyakorlatvezető által megadott, ismert koncentrációjú indikátor törzsoldatból szemcseppentővel adjunk 1-1 csepp indikátort a kémcsövekbe. Felülről ránézve állapítsuk meg a színátmenethez tartozó pH tartományt, és a mellékelt táblázatból válasszuk ki és készítsünk el az ennek legjobban megfelelő 3 pufferoldatból 50-50 cm³-t. Pipettázzunk a festék törzsoldatából 1-1 cm³-t három, egyenként 25 cm³-es mérőlombikba (jelük: 1, 2, 3), majd az egyes pufferekkel töltsük fel jelig azokat. A pufferoldatok maradékának pH-ját ellenőrizzük 2 ponton hitelesített pH-mérővel.

Az abszorpciós együttható meghatározása céljából pipettázzunk 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 cm³ festékkoldatot újabb négy 25 cm³-es mérőlombikba, és töltsük felre 0,01 M HCl-lel. A középső oldatot töltsük kiüresítve, és vegyük fel víz összehasonlító mellett a spektrumát a 360-620 nm-es tartományban.

Az előbbihez hasonlóan készítsük el a deprotonált festéket tartalmazó sorozatot, ekkor azonban a 0,4, 0,8, 1,2, 1,6 cm³ festékkoldatot sósav helyett 0,01 M NaOH-val töltsük 25 cm³-re.

Amennyiben nem áll rendelkezésünkre a festék törzsoldatának analitikai koncentrációja, vegyük fel a bázikus forma elnyelési spektrumát is a megadott hullámhossz tartományban. Válasszuk ki az elnyelési maximumot a savas forma spektrumán. Mérjük meg a többi oldat elnyelését is ezen a hullámhosszon. Ha a törzsoldat koncentrációja nem ismert, végezzük el a méréseket a bázikus forma abszorpciós maximumán is, és az előzőek mintájára határozzuk meg $\epsilon_{FH,\lambda,2}$ ill. $\epsilon_{F,\lambda,2}$ értékét.

Ezek után mérjük meg a kiválasztott hullámhosszon (ill. hullámhosszakon) az 1, 2, 3 jelű oldatok elnyelését.

3. A mérési eredmények kiértékelése

Ábrázoljuk a savas ill. a bázikus forma abszorpciós együtthatóit a koncentráció függvényében és határozzuk meg $\epsilon_{FH,\lambda,1}$ ill. $\epsilon_{F,\lambda,1}$ értékét.

Mivel az 1, 2, 3 jelű oldatok pH-ját már meghatároztuk, ismert koncentrációjú festékkoldat esetén a (4) egyenlet felhasználásával számoljuk ki a jobboldali kifejezést és ábrázoljuk $1/H^+$ függvényében. Az így nyert egyenesből határozzuk meg K_d értékét. Ismeretlen koncentrációjú festékkoldat esetén az (5.a) - (5.b) kétismeretlenes egyenletrendszer kell megoldanunk, hogy kiszámíthassuk az adott pH-n a festék protonált és deprotonált állapotainak egyensúlyi mennyiségét. Ezután képezzük a különböző pH-k hoz tartozó c_F/c_{FH} hányadosokat, majd ábrázoljuk $1/H^+$ függvényében. A kapott egyenes meredeksége a keresett K_d disszociációs állandó.

Az eredményeket a következőképpen adjuk meg:

Festék neve: _____ Átcsapási tartomány: _____

Savas forma elnyelési maximuma (λ_1): _____ Bázikus forma elnyelési maximuma (λ_2): _____

$\epsilon_{FH,\lambda,1} =$ _____, $\epsilon_{FH,\lambda,2} =$ _____, $\epsilon_{F,\lambda,1} =$ _____, $\epsilon_{F,\lambda,2} =$ _____

Mérések a moláris dekadikus abszorpciós együtthatók meghatározásához

savas forma.	c(M)	A(λ_1)	A(λ_2)
1.			
2.			
3.			
4.			
bázikus forma	c(M)	A(λ_1)	A(λ_2)
1.			
2.			
3.			
4.			

Mérések és számítások a disszociációs állandó meghatározásához

sorsz.	pH	[H ⁺]	A(λ_1)	A(λ_2)	c_{FH}	c_F
1.						
2.						
3.						

Britton-Robinson puffer készítése:

A puffereket úgy készítjük, hogy az savas (A) komponens 100 cm³-éhez a lúgos (B) komponens táblázatban megadott értékeit adjuk. Az A komponens technikus adja ki. B komponens: 8,00 g NaOH 1 dm³-ben oldva

Britton-Robinson pufferoldatok összetétele

pH	B (cm ³)	pH	B (cm ³)	pH	B (cm ³)	pH	B (cm ³)
1.81	0.0	4.10	25.0	6.80	50.0	9.62	75.0
1.89	2.5	4.35	27.5	7.00	52.5	9.91	77.5
1.98	5.0	4.56	30.0	7.24	55.0	10.38	80.0
2.09	7.5	4.78	32.5	7.54	57.5	10.88	82.5
2.21	10.0	5.02	35.0	7.96	60.0	11.20	85.0
2.36	12.5	5.33	37.5	8.36	62.5	11.40	87.5
2.56	15.0	5.72	40.0	8.69	65.0	11.58	90.0
2.87	17.5	6.09	42.5	8.95	67.5	11.70	92.5
3.29	20.0	6.37	45.0	9.15	70.0	11.82	95.0
3.78	22.5	6.59	47.5	9.37	72.5	11.92	97.5