

ANALITIČKA KEMIJA 2

šifra 41010

šk.god. 2012/13.

nositelj kolegija: **Prof. dr. sc. Predrag Novak**

asistenti: **Dr.sc. Vlasta Allegretti Živčić**
Dipl. Inž. Tomislav Jednačak
Dipl.inž. Katarina Čuljak

P. Novak šk. g. 2012/2013.

CILJ KOLEGIJA:

- upoznavanje s instrumentnim analitičkim metodama, nastanak analitičkog signala
- osnovna građa analitičkih instrumenata
- klasifikacija metoda i postupaka u instrumentnoj analitici
- temeljni prikaz nastanka atomskih i molekulskih spektara
- osnovne elektroanalitičke metode
- kromatografske i druge metode odjeljivanja
- interpretacija spektara i kromatograma
- funkcijske skupine i molekulska struktura

NASTAVNI SADRŽAJI:

- ⇒ analitički signal: nastanak i podjela;
Interakcija elektromagnetskog zračenja i kemijskih tvari; apsorpcija, emisija i raspršenje;
- ⇒ Atomijski spektri – elektronski prijelazi u atomima i ionima; emisijska, apsorpcijska, fluorescencijska spektroskopija; molekularni spektri;
Intenzitet spektralne linije; ovisnost intenziteta o koncentraciji; oblik i širina spektralne linije (prirodno, tlačno i Dopplerovo proširenje; autoapsorpcija; Zeemanov i Starkov efekt;
- ⇒ apsorpcija ultraljubičastog i vidljivog zračenja kao analitička informacija;
funkcijske skupine kao kromofori i auzokromi
Luminescencijska analiza; fluorescencija, fosforescencija; kemiluminescencija;
Infracrveni spektri (IR); izborna pravila; skupinske vibracije; sprega vibracija;
infracrveni spektar kao otisak prstiju molekule;
Ramanovi spektri (Ra), izborna pravila; komplementarnost s infracrvenom spektroskopijom;
Spektrometri u optičkoj spektroskopiji: UV/Vis, fluorimetar, IR, Raman, FT spektrometri;

- ⇒ Spektri nuklearne magnetske rezonancije (NMR) i elektronske paramagnetske rezonancije (EPR) ;
Spektrometri kontinuiranog vala i pulsna tehnika;
NMR parametri: relaksacija, kemijski pomak i sprega spin-spin; interpretacija spektara NMR;
Spektri u 1D i 2D; asignacija spektara;
određivanje strukture molekula

- ⇒ Spektrometrija masa – nastanak molekularnog iona; fragmentacija; analitičke informacije iz masenih spektara;
Konstrukcija masenog spektrometra; ionski izvori; analizatori masa; dektektori;

Elektroanalitičke metode- osnove

- ⇒ Kromatografija – adsorpcija i raspodjela; klasifikacija kromatografskih metoda i postupaka

- ⇒ Ostale važne instrumentne metode
Vezane instrumentne tehnike; sprega kromatografa i spektrometra (GC-MS, LC-MS, LC-NMR, LC-IR)

ISPIT:

- **parcijalni ispit (obvezatno)**
- **završni ispit**

ocjena:

- **pismeni** dio ispita (parcijalni i završni ili redovni pismeni u ispitnom roku)
- **usmeni** dio ispita (izvodi se nakon održanog cijelog kolegija i obuhvaća kompletno gradivo)
- **seminarsko izlaganje**

ukupna ocjena ispita nakon održanog kolegija:
kombinacija **pismenog i usmenog** dijela ispita

pismeni dio ispita	ocjena pismenog dijela ispita
50-60 %	dovoljan (2)
60-75 %	doobar (3)
75-90 %	vrlo doobar (4)
90-100 %	izvrstan (5)

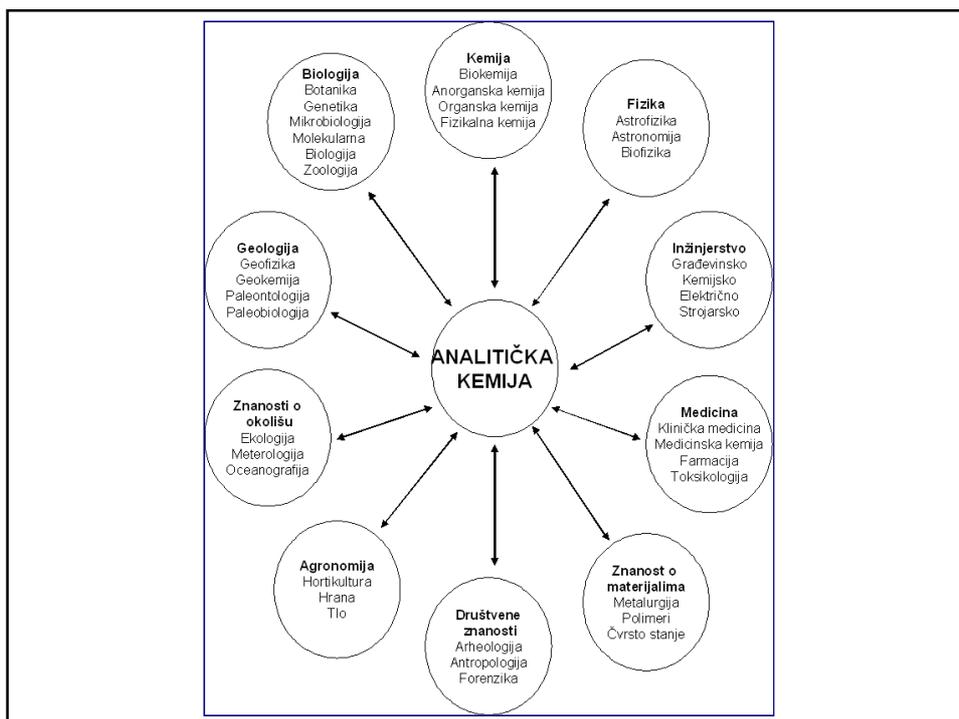
usmeni dio:
obvezatan

LITERATURA**Obvezna literatura:**

- ⇒ D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler: Osnove analitičke kemije, prijevod: N. Kujundžić, V. Allegretti Živčić, A. Živković, Školska knjiga, Zagreb 1999.
- ⇒ D. A. Skoog, J. F. Holler, S. R. Crouch, Principles of Instrumental Analysis, 6. izd., Thomson, Belmont, 2007.
- ⇒ H. Naumer i W. Heller (ur.): Untersuchungsmethoden in der Chemie, Georg Thieme, Stuttgart 1986; (3. izd., Wiley-VCH, Weinheim, 2002).
- ⇒ D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch : : Fundamentals of Analytical Chemistry, 8. izd., Thomson, 2004.

Dopunska literatura:

- ⇒ H. Günzler, I. H.-U. Gremlich: Uvod u infracrvenu spektroskopiju, prijevod: Z. Meić, G. Baranović, Školska knjiga, Zagreb 2006.
- ⇒ H. Friboilin: Basic One- and Two-dimensional NMR Spectroscopy, 4. izd., VCH, Weinheim 2005.
- ⇒ E. de Hoffmann, V. Stroobant: Mass Spectrometry, 2. izd., Wiley, Chichester 2002.
- ⇒ R. M. Silverstein, F. X. Webster: Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7. izd., Wiley, New York 2005.



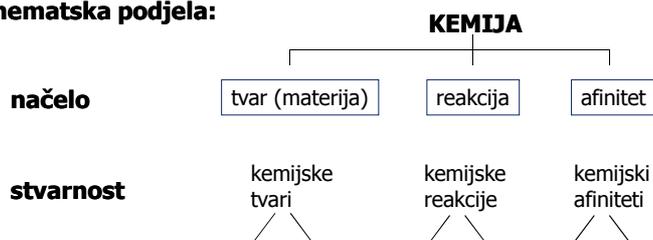
KEMIJA KAO RAZVOJNI PROCES

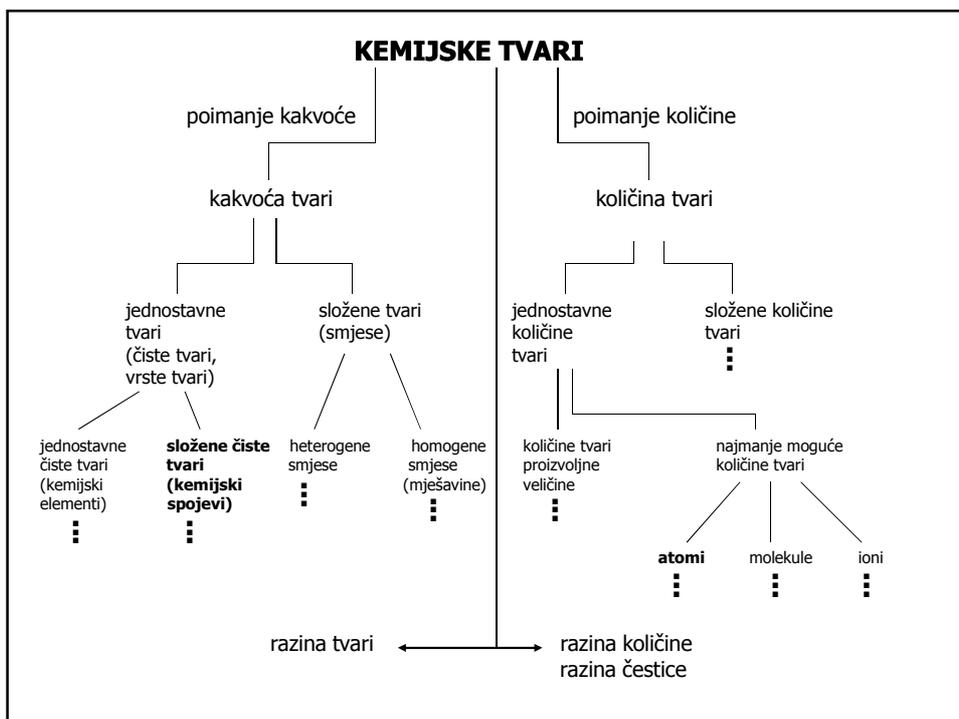
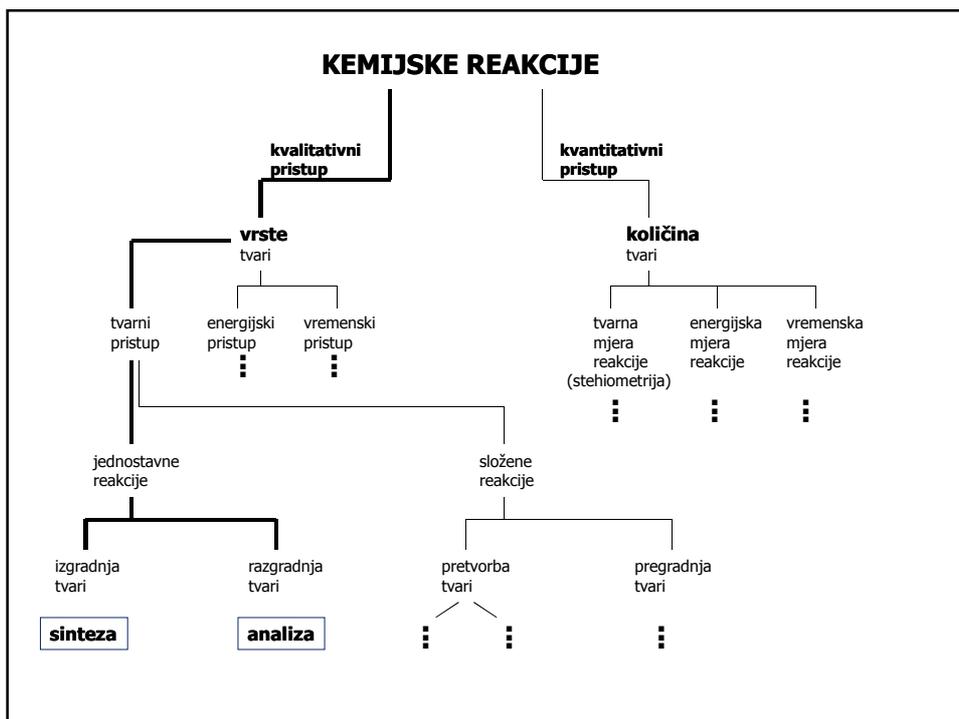
kemija → otvorena znanost

- vatra kao kemijski proces
- otkriće bronce i čelika
- alkemija
- jatrokemija
- flogistonska teorija
- atomska hipoteza

egzaktna znanost kao temelj suvremene tehnike

gruba shematska podjela:





OD KLASIČNE "ANALITIČKE KEMIJE" DO SUVREMENE "ANALITIKE"

- 18/19. st. → 15 novih elemenata; cjevčica za taljenje: vatra, plamen, toplina

TOPLINSKA ENERGIJA

- početak 19. st. → novo sredstvo analize: elektricitet, električna struja

ELEKTRIČNA ENERGIJA

- spoj ranije poznatih spoznaja

→ obojenje plamena

→ razlučivanje "bijelog svjetla" na prizmi u spektralne boje

⇒ R. W. Bunsen i G. R. Kirchhoff (1859.): spektralna analiza

ENERGIJA ZRAČENJA

- proširenje spektralne analize na druga područja elektromagnetskog spektra

⇒ analiza bez razaranja tvari

VRSTA, KOLIČINA, STRUKTURA

DINAMIKA; KINETIKA (vremenska ovisnost)

Analitička kemija

- odjeljivanje
 - dokazivanje
 - određivanje
- } sastojaka uzorka (analita)
tvari

Kvalitativna analiza



Kemijski identitet (sastav)
analita

Kvantitativna analiza



količina
analita

ŠTO JE DANAS ANALITIKA???

- ukupnost svih postupaka za dobivanje informacija o tvarnim sustavima

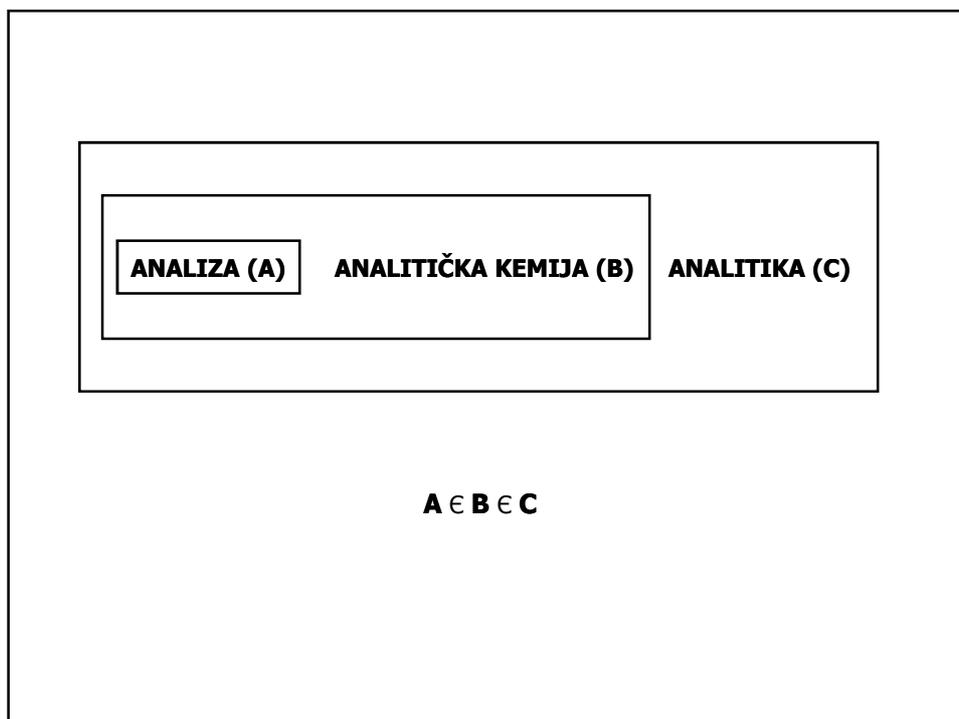
- ✚ **tvorni sustavi** – (ne samo jednostavne nego i složene tvari → sustavi)
 - smjese
 - kemijski spojevi
 - kemijski elementi

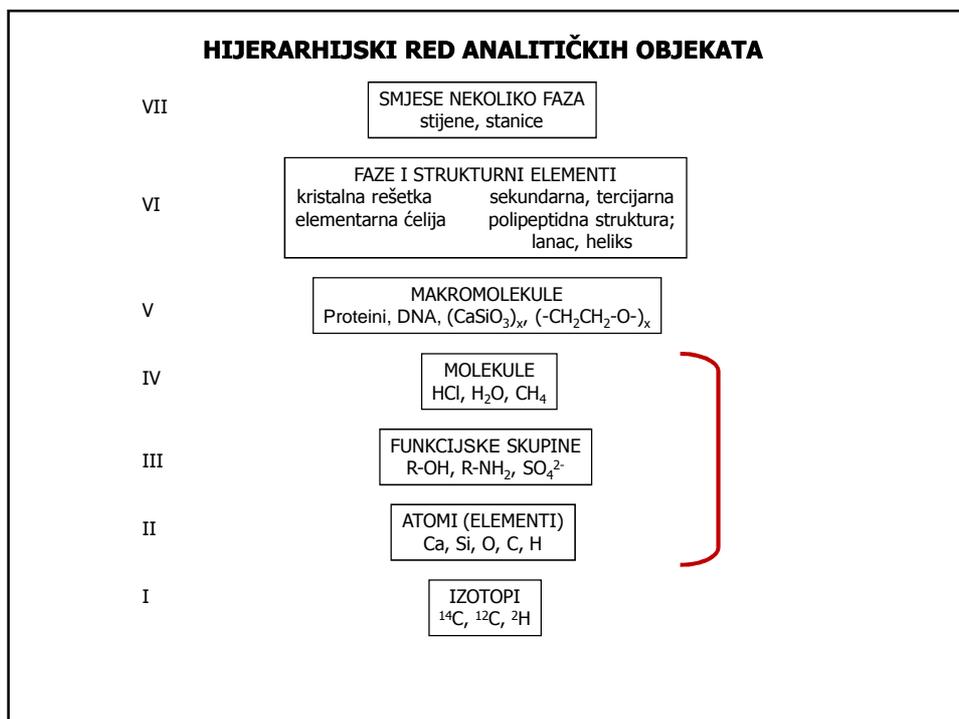
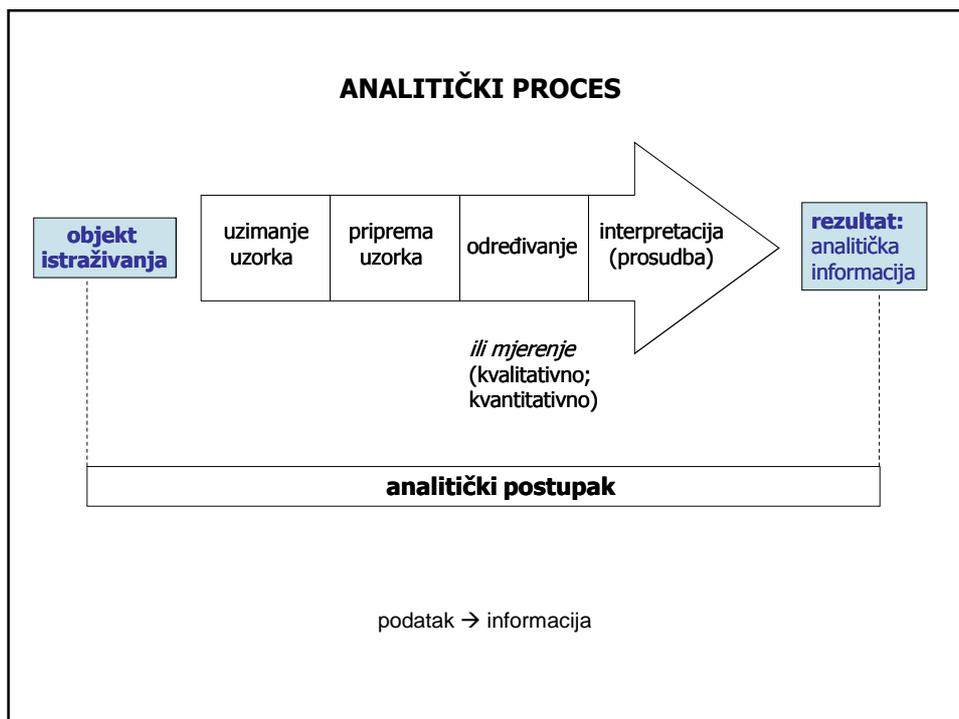
- ✚ **analitičke informacije** – veza sa signalom
 - vrsta
 - količina
 - struktura
 - vremenske promjene strukture

- ✚ informacija je uvijek vezana uz **signal**:
 - materijalni aspekt podatka koji u sebi nosi značenje (smisao) vezano uz stanja ili procese

- ✚ **analitički važni signali** jesu:
 - promjena boje otopine ili plamena
 - talozi (nastanak, boja, morfologija)
 - temperaturne razlike
 - napon, otpor, struja
 - spektralne linije
 - apsorbancija
 - intenzitet emitiranog ili apsorbiranog svjetla
 - indeks loma

opis (ime) pojma	sadržaj pojma
ANALIZA	→ kemijska reakcija razlaganja
ANALITIČKA KEMIJA	<ul style="list-style-type: none"> → kemijska reakcija razlaganja → i odvajanje smjese → i klasični kemijski dokazni postupak
ANALITIKA	<ul style="list-style-type: none"> → kemijska reakcija razlaganja → i odvajanje smjese → i klasični kemijski dokazni postupak → i instrumentni dokazni postupak, kao i postupci određivanja strukture i svojstava





KRITERIJI KOJI ODREĐUJU KVALITETU REZULTATA ANALIZE:

- osjetljivost
- selektivnost (specifičnost)
- preciznost
- točnost
- granica detekcije
- granica određivanja
- dinamički raspon

PREGLED GLAVNIH ANALITIČKIH METODA

ANALITIČKI SIGNAL	ANALITIČKA METODA TEMELJENA NA TOM SIGNALU
emisija zračenja	emisijska spektroskopija (X-zrake, UV, VIS, elektronska), fluorescencija i fosforescencija (X-zrake, UV, VIS)
apsorpcija zračenja	spektrofotometrija (X-zrake, ultraljubičasta UV, vidljiva VIS, infracrvena IR), fotoakustična spektroskopija, nuklearna magnetska rezonancija NMR, elektronska spinska rezonancija ESR

raspršenje zračenja	turbidimetrija, nefelometrija, Ramanova spektroskopija
lom zračenja	refraktometrija, interferometrija
ogib zračenja	X-zrake, elektroni, neutroni
zakretanje zračenja	polarimetrija, optička rotorska disperzija (ORD), cirkularni dikroizam (CD)

električni potencijal	potencimetrija, kronopotencimetrija
električni naboj	kulometrija
električna struja	polarografija, amperometrija,
električni otpor	konduktometrija
omjer mase i naboja	masena spektrometrija
brzina reakcije	kinetičke metode
termička svojstva	termička vodljivost, entalpija
masa	gravimetrija
volumen	volumetrija
kromatogram	kromatografske metode
radioaktivnost	radiometrijske metode

KLASIČNE ANALITIČKE METODE

✚ ODVAJANJE SASTOJAKA (ANALITA)

- taloženjem
- ekstrakcijom
- destilacijom

✚ KVALITATIVNA ANALIZA KEMIJSKIM REAKCIJAMA U KOJIMA NASTAJU PRODUKTI KOJI SE MOGU IDENTIFICIRATI PREMA

- boji
- vrelištu ili talištu
- topljivosti u seriji otapala
- mirisu
- optičkoj aktivnosti
- indeksu loma

✚ KVANTITATIVNA ANALIZA

- gravimetrija: određivanje mase analita ili njegovog produkta
- titrimetrija: određivanje mase ili volumena reagensa potrebnog za potpunu reakciju s analitom

INSTRUMENTNE METODE

✚ MJERENJE SVOJSTAVA ANALITA

- vodljivost
- elektrodni potencijal
- apsorpcija / emisija svjetlosti
- omjer mase i naboja
- fluorescencija
- Promjene spina
itd.

✚ ODVAJANJE SASTOJAKA (ANALITA)

- kromatografske tehnike
- elektroforetske tehnike

KLASIFIKACIJA ANALITIČKIH METODA

✚ KVALITATIVNA I KVANTITATIVNA ANALIZA

- određivanje vrste i količine sastojka u uzorku

✚ PREMA TIPU UZORKA (MATERIJALU)

- analiza vode
- analiza hrane
- analiza stijena
itd.

- kliničke i farmakološke analize (biološki materijal)
 - toksikološka ispitivanja
 - kontrola kemoterapije
 - kontrola uzimanja droga
 - biofarmaceutska istraživanja
 - ⇒ resorpcija i izlučivanje lijekova
 - ⇒ farmakokinetika i metabolizam lijekova

- analize uzoraka okoliša
itd.

✚ PREMA KEMIJSKIM VRSTAMA KOJE TREBA ANALIZIRATI

- UKUPNA ANALIZA
 - ⇒ analiza svih sastojaka uzorka – zbroj masa pojedinih sastojaka mora odgovarati ukupnoj masi uzorka

- ANALIZA POJEDINIH SASTOJAKA UZORKA
 - ⇒ ELEMENTNA ANALIZA
 - identifikacija spojeva određivanjem elementnog sastava
 - određivanje spojeva određivanjem karakterističnog elementa
 - određivanje elemenata radi kontrole željenih /neželjenih učinaka

 - ⇒ ANALIZA FUNKCIJSKIH SKUPINA
 - identifikacija i kvantitativno određivanje spojeva
 - određivanje specifičnih funkcionalnih skupina radi kontrole željenih /neželjenih učinaka ili kvalitete materijala

⇒ ANALIZA SPOJEVA

- određivanje spojeva iz iste klase
- određivanje svih spojeva (različitih klasa) u uzorku
- određivanje određenog spoja

⇒ RADIOAKTIVNA ANALIZA

- produkti nuklearne fisije, materijali za proizvodnju nuklearne energije (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{235}U , ^{249}Pu)

ANALITIČKE TEHNIKE I GLAVNE PRIMJENE

tehnika	mjereno svojstvo	glavne primjene
gravimetrija	Težina čistog analita ili spoja poznate stehiometrije.	Kvantitativna analiza za glavne ili sporedne sastojke.
volumetrija (titrimetrija)	Volumen standardne otopine reagensa koji reagira s analitom.	Kvantitativna analiza za glavne ili sporedne sastojke.
atomska i molekulska spektrometrija	Valna duljina i intenzitet elektromagnetskog zračenja koju analit emitira ili apsorbira.	Kvalitativna, kvantitativna ili strukturna analiza od glavnog sastojka do razine tragova.
masena spektrometrija	Masa analita ili njegovih fragmenata.	Kvalitativna ili strukturna analiza od glavnog sastojka do razine tragova; izotopni sastav.
kromatografija i elektroforeza	Različita fizikalno-kemijska svojstva odvojenih analita.	Kvalitativno i kvantitativno odvajanje smjese od razine glavnog sastojka do tragova.
termička analiza	Kemijske / fizikalne promjene u analitu kad se grije ili hladi.	Karakterizacija pojedinačnih sastojaka ili miješanih sastojaka; glavni i sporedni.
elektrokemijska analiza	Električna svojstva analita u otopini.	Kvalitativna i kvantitativna analiza sastojaka od razine glavnog do tragova.
radiokemijska analiza	Karakteristično ionizirajuće nuklearno zračenje koje emitira analit.	Kvalitativna i kvantitativna analiza sastojaka od razine glavnog do tragova.

SPEKTROMETRIJSKE TEHNIKE I GLAVNE PRIMJENE		
tehnika	temelj	glavne primjene
emisijska plazma spektrometrija	atomska emisija nakon pobude u visokotemperaturnoj plinskoj plazmi	određivanje metala i nekih nemetala uglavnom na razini tragova
emisijska plamena spektrometrija	atomska emisija nakon pobude plamenom	određivanje alkalijskih i zemnoalkalijskih metala
atomska apsorpcijska spektrometrija	atomska apsorpcija nakon atomizacije plamenom ili elektrotermičkim putem	određivanje tragova metala i nekih nemetala
atomska fluorescencijska spektrometrija	atomska fluorescencijska emisija nakon pobude plamenom	određivanje žive i hidrida nemetala na razini tragova
rentgenska emisijska spektrometrija	atomska ili atomsko fluorescencijska emisija nakon pobude elektronima ili zračenjem	određivanje glavnih ili sporednih elementnih sastojaka metalurških ili geoloških uzoraka
γ -spektrometrija	emisija γ -zraka nakon nuklearne pobude	praćenje radioaktivnih elemenata u uzorcima iz okoliša
ultraljubičasta / vidljiva spektrometrija (UV/Vis)	elektronska molekulska apsorpcija u otopini	kvantitativno određivanje nezasićenih organskih spojeva

SPEKTROMETRIJSKE TEHNIKE I GLAVNE PRIMJENE - nastavak		
tehnika	temelj	glavne primjene
infracrvena spektrometrija (IR)	vibracijska molekulska spektroskopija	identifikacija kemijskih spojeva
Ramanova spektrometrija (Raman)	vibracijsko molekulska neelastično raspršenje	identifikacija kemijskih spojeva
spektrometrija nuklearne magnetne rezonancije (NMR)	nuklearna apsorpcija (promjena spinskog stanja)	identifikacija i strukturna analiza organskih spojeva i biomolekula
masena spektrometrija	ionizacija i fragmentacija molekula	identifikacija i strukturna analiza organskih spojeva i biomolekula

SEPARACIJSKE TEHNIKE I GLAVNE PRIMJENE

tehnika	temelj	glavne primjene
tankoslojna kromatografija	diferencijalne brzine kretanja analita kroz stacionarnu fazu gibanjem tekuće ili plinovite mobilne faze	kvalitativna analiza smjesa
plinska kromatografija		kvalitativno i kvantitativno određivanje hlapivih spojeva
tekućinska kromatografija		kvalitativno i kvantitativno određivanje nehlapivih spojeva
elektroforeza	diferencijalno kretanje analita kroz puferirani medij	kvalitativno i kvantitativno određivanje organskih spojeva i biomolekula

ELEKTROMAGNETSKO ZRAČENJE

- ✚ temeljna svojstva
- ✚ mehanizam interakcije s tvari

definicija:

→ energija koja se u valovima prenosi kroz prostor ogromnom brzinom

oblici zračenja:

- svjetlost
- toplina

primjeri:

- röntgensko zračenje
- ultraljubičasto zračenje
- mikrovalovi
- radiovalovi

svojstva:

- valna duljina, λ
- amplituda, A
- frekvencija, ν
- brzina, c
- nije potreban prijenosni medij (razlika od drugih pojava)

model:

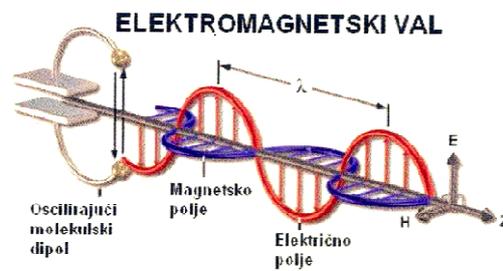
- valni
- čestični

→ valni model ne može objasniti apsorpciju i emisiju zračenja
→ struja diskretnih čestica ili valnih paketića zvanih fotoni

→ energija fotona proporcionalna je frekvenciji

→ dakle: dvojna priroda zračenja – čestice ili valovi, tj. komplementarna narav zračenja

→ valna svojstva: interferencija, ogib, prijenos, lom, odbijanje, raspršenje, polarizacija



Povezanost čestičnih i valnih svojstava (de Broglie 1923)

čestice $p = \frac{h}{\lambda}$ $p = m \cdot v$

val $\lambda = \frac{h}{mv}$

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

p – impuls /kg·m·s⁻¹

h – 6,626·10⁻³⁴ /J·s **Planckova konstanta ili "kvant djelovanja"**

m – masa /kg

v – brzina /m·s⁻¹

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

brzina $c = \lambda \cdot \nu \text{ /ms}^{-1}$ $c = 3 \cdot 10^8 \text{ /ms}^{-1}$

frekvencija $\nu = \frac{c}{\lambda} \text{ /Hz}$

valni broj $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \text{ /cm}^{-1}$ $\nu = c \cdot \tilde{\nu}$

APSORPCIJA

- ESR
- NMR
- mikrovalna spektroskopija (MW)
- infracrvena spektroskopija (IR)
- elektronska spektroskopija (UV/VIS)
- atomska spektroskopija (AA)
- Mössbauerova spektroskopija
- spektroskopija X-zraka (Röntgen)

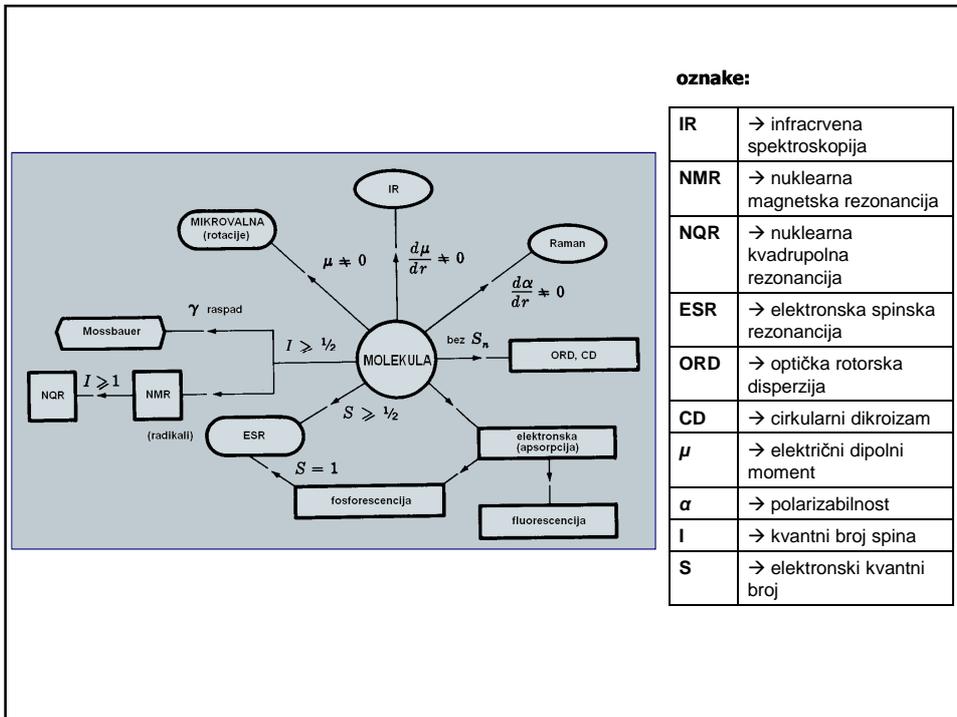
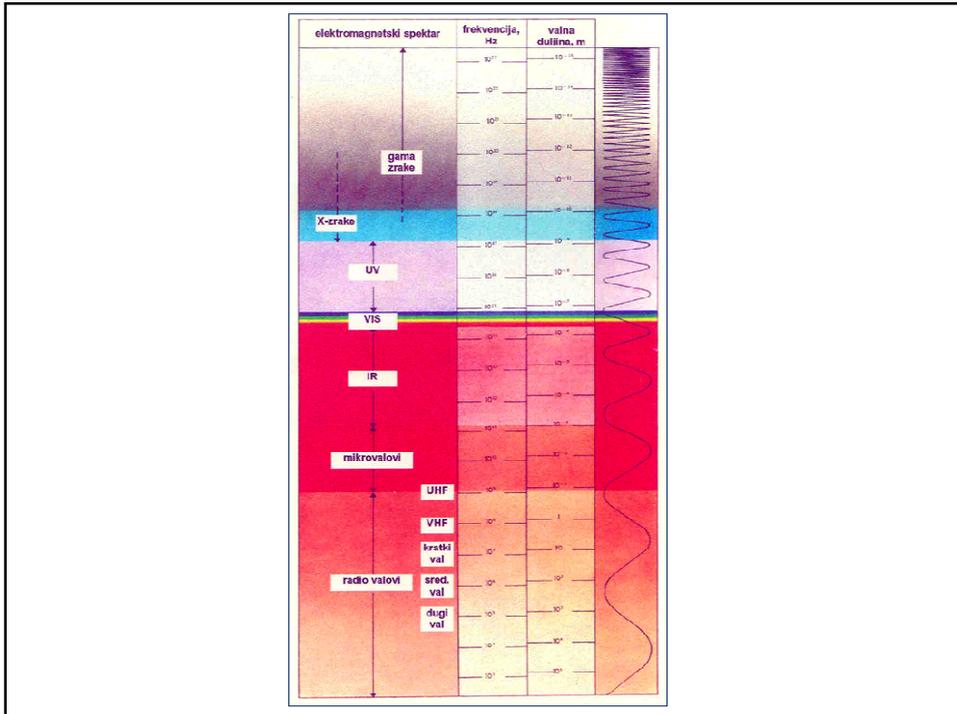
EMISIJA

- IR emisija
- luminiscencija (fluorescencija, fosforescencija)
- emisija X-zraka
- optička emisijska spektroskopija
- radioaktivno zračenje

RASPRŠENJE

- elastično, difrakcija (X-zrake)
- neelastično (Ramanovo)

refleksija
refraktometrija
polarizacija



oznake:

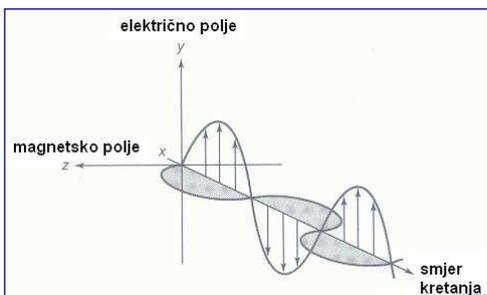
IR	→ infracrvena spektroskopija
NMR	→ nuklearna magnetska rezonancija
NQR	→ nuklearna kvadrupolna rezonancija
ESR	→ elektronska spinska rezonancija
ORD	→ optička rotorska disperzija
CD	→ cirkularni dikroizam
μ	→ električni dipolni moment
α	→ polarizabilnost
I	→ kvantni broj spina
S	→ elektronski kvantni broj

PODRUČJA ELEKTROMAGNETSKOG SPEKTRA

vrste kvantnih promjena:	promjena spina	promjena orijentacije	promjena konfiguracije	promjena raspodjele elektrona	promjena nuklearne konfiguracije
	10^{-2}	1	100	10^4	10^8
	10 m	100 cm	1 cm	100 μ m	1 000 nm
	3×10^6	3×10^4	3×10^{10}	3×10^{12}	3×10^{18}
	10^{-3}	10^{-1}	10	10^3	10^9
vrsta spektroskopije:	NMR	ESR	mikrovalna	infracrvena	vidljiva i ultraljubičasta
					X- zrake
					γ - zrake
					valni broj, cm^{-1}
					valna duljina
					frekvencija, Hz
					energija, J/mol

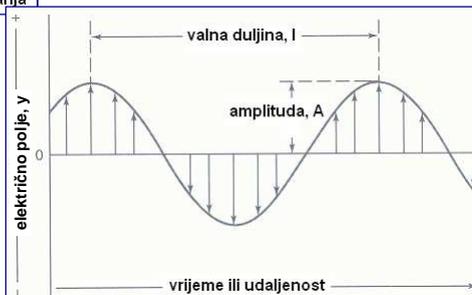
ELEKTROMAGNETSKI VAL

prikaz snopa monokromatskog, ravninski polariziranog zračenja



električno i magnetsko polje pod pravim kutem

dvodimenzijski prikaz električnog vektora



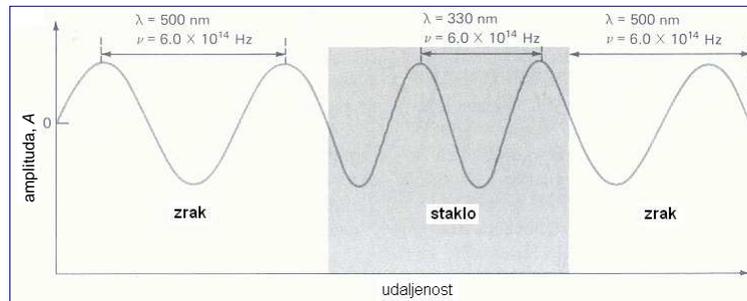
$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \tilde{\nu}$$

brzina $c = \lambda \cdot \nu$ / ms^{-1} $c = 3 \cdot 10^8$ / ms^{-1}

frekvencija $\nu = \frac{c}{\lambda}$ /Hz

valni broj $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ / cm^{-1} $\nu = c \cdot \tilde{\nu}$

UTJECAJ PROMJENE SREDINE NA SNOP MONOKROMATSKOG ZRAČENJA



- frekvencija ista
- valna duljina se mijenja
- brzina se mijenja
(manja za samo $\approx 0,03\%$)

MATEMATIČKI OPIS VALA

$$y = A \sin(\omega t + \phi)$$

y – električno polje
 A – amplituda (maks. za y)
 t – vrijeme
 ϕ – fazni kut
 ω – angularna frekvencija

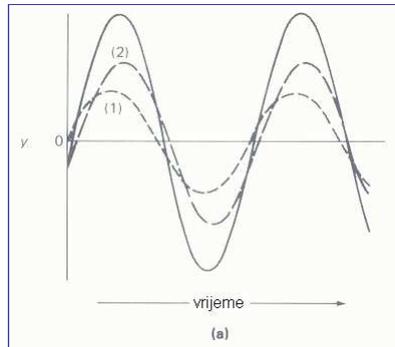
odnos angularne frekvencije vektora i frekvencije (ν) zračenja:

$$\omega = 2\pi\nu$$

supstitucijom u gornju jednadžbu dobiva se:

$$y = A \sin(2\pi\nu t + \phi)$$

SUPERPOZICIJA SINUSOIDNIH VALOVA

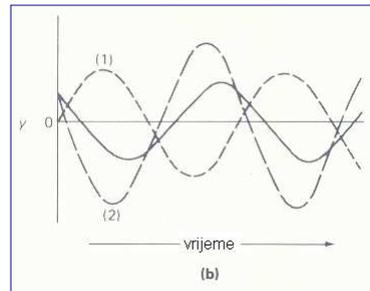


a)

$$A_1 < A_2$$

$$(\phi_1 - \phi_2) = -20^\circ$$

$$\nu_1 = \nu_2$$

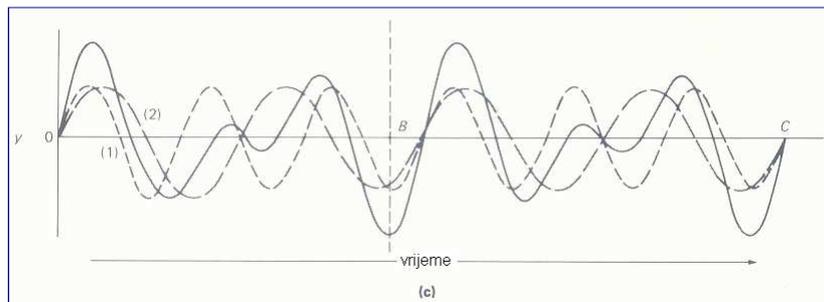


b)

$$A_1 < A_2$$

$$(\phi_1 - \phi_2) = -200^\circ$$

$$\nu_1 = \nu_2$$



c)

$$A_1 = A_2$$

$$\phi_1 = \phi_2$$

$$\nu_1 = 1,5 \nu_2$$

rezultantno električno polje:

$$y = A_1 \sin(2\pi\nu_1 t + \phi_1) + A_2 \sin(2\pi\nu_2 t + \phi_2) + \dots + A_n \sin(2\pi\nu_n t + \phi_n)$$

BOLTZMANNOVA RASPODJELA

Broj čestica N_i u uzorku sa N čestica, koje se nalaze u stanju E_i u termičkoj ravnoteži pri temperaturi T može se izraziti Boltzmannovom raspodjelom.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{e^{-E_i/kT}}{q}, \quad q = \sum_i e^{-E_i/kT}$$
$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} \exp\left[\frac{-(E_i - E_j)}{kT}\right]$$

Boltzmannova raspodjela

- razumijevanje mnogih spektroskopskih metoda
 - atomska i molekulska spektroskopija
 - infracrvena i Ramanova spektroskopija
 - nuklearna magnetska rezonancija
- razumijevanje fizikalne osnove funkcioniranja lasera i masera

INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA

$$E = h\nu(n + 1/2), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

NUKLEARNA MAGNETSKA REZONANCIJA

$$E_{m_l} = -\gamma\hbar B_0 m_l$$

MIKROVALNA (ROTACIJSKA SPEKTROSKOPIJA)

$$E_J = J(J+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$