

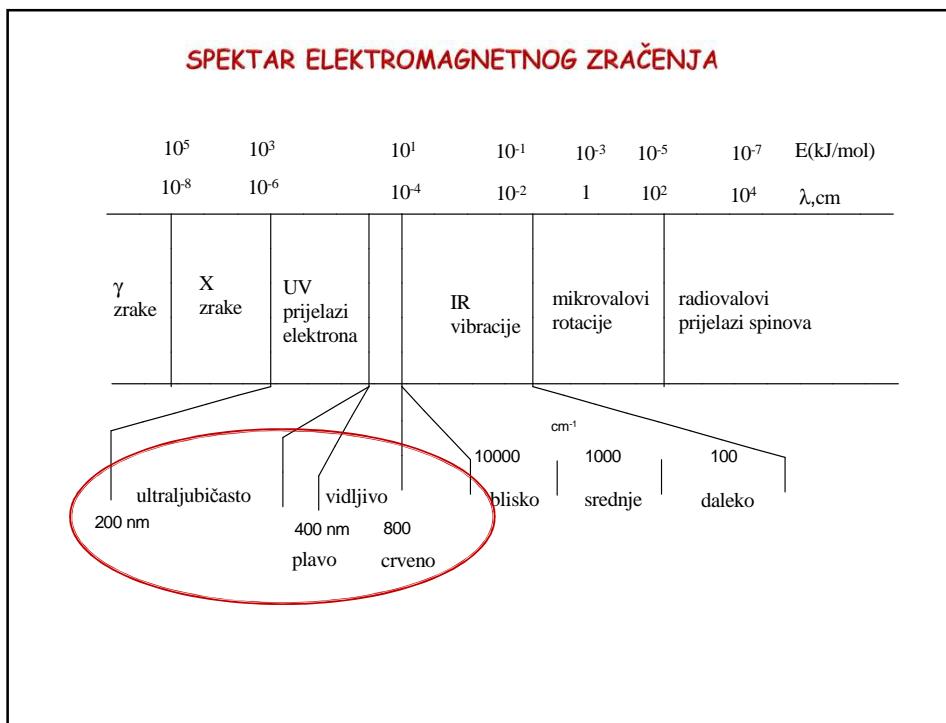
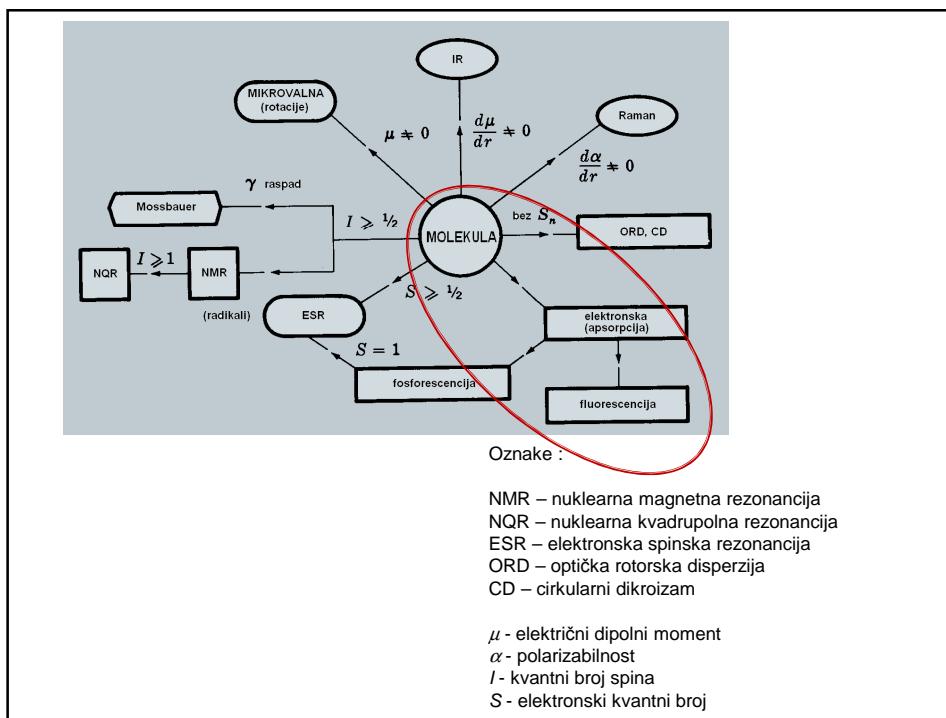
## ANALITIČKA KEMIJA II

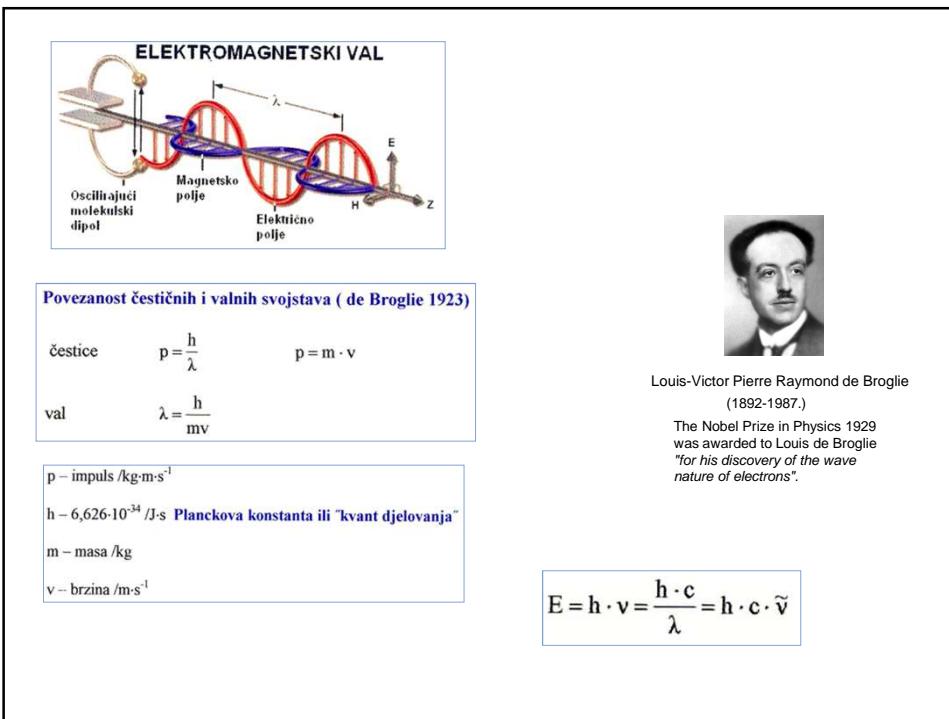
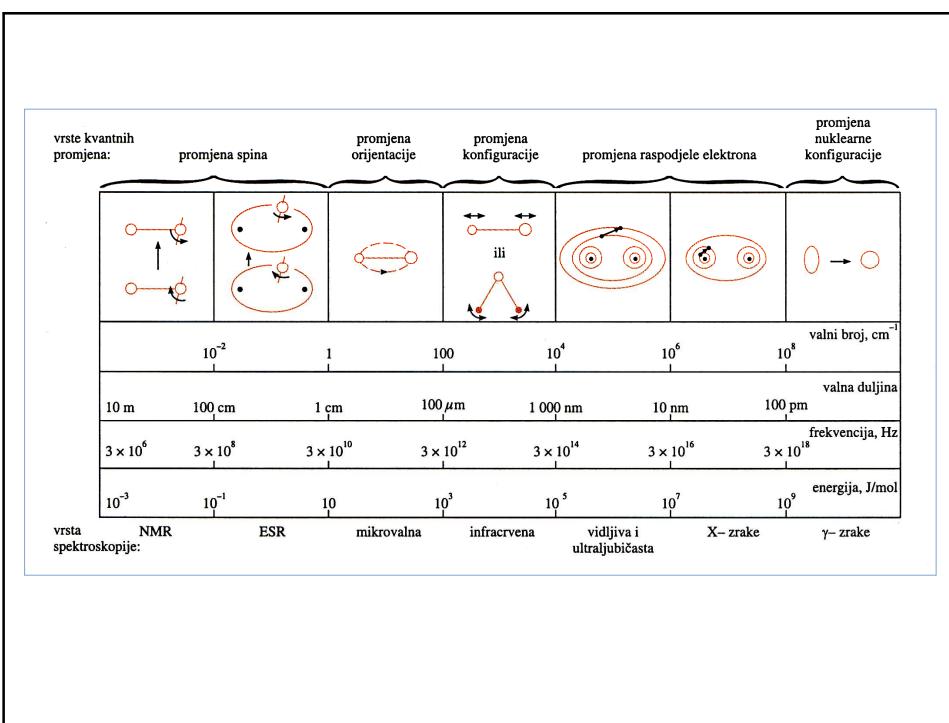
- ↳ uvodno predavanje
- ↳ općenito - uzorkovanje; norme i standardi; intelektualno vlasništvo
- ↳ STATISTIKA - osnove
- ↳ EKSTRAKCIJA, KROMATOGRAFIJA - osnove
- ↳ ELEKTROANALITIČKE METODE
- ↳ BOLTZMANNOVА RAZDIOBA
- ↳ SPEKTROSKOPIJA - osnove; zadaci
- ↳ INSTRUMENTACIJA - osnove; zadaci
- ↳ ATOMSKA SPEKTROSKOPIJA; zadaci
- ↳ MOLEKULSKA SPEKTROSKOPIJA - UV/VIS,  
fluorescencija**

nositelj: prof.dr.sc. P. Novak  
sastavila: dr.sc.V. Allegretti Živčić; šk.g. 2012/13.

### 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 atomska fluorescencijska emisija nakon pobude elektronima ili zračenjem	određivanje glavnih ili sporednih elementnih sastojaka metalurških ili geoloških uzoraka
$\gamma$ -spektrometrija	emisija $\gamma$ -zraka nakon nuklearne pobude	práčenje radioaktivnih elemenata u uzorcima iz okoliša
ultraljubičasta / vidljiva spektrometrija (UV/Vis)	elektronska molekulska apsorpcija u otopini	kvantitativno određivanje nezasićenih organskih spojeva





## Interakcija elektromagnetskog zračenja i materije

### APSORPCIJA

- ▶ elektronska spinska rezonancija (ESR)
- ▶ nuklearna magnetna rezonancija (NMR)
- ▶ mikrovalna spektroskopija (MR)
- ▶ infracrvena spektroskopija (IR)
- ▶ elektronska spektroskopija (UV/VIS)
- ▶ atomska spektroskopija (AA)
- ▶ Mössbauerova spektroskopija
- ▶ apsorpcija X-zraka

### RASPRŠENJE

- elastično
  - difrakcija X-zraka
- neelastično
  - Ramanova spektroskopija
  - refleksija
  - refraktometrija
  - polarizacija

### EMISIJA

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

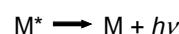
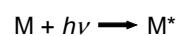
### Karakteristike važnijih spektroskopskih metoda

	<i><sup>1</sup>H-NMR</i>	<i><sup>13</sup>C-NMR</i>	<i>MS</i>	<i>IR/RAMAN</i>	<i>UV-VIS</i>	<i>CD</i>	<i>X-RAY</i>
<b>Tip zračenja</b>	rf	rf	nije bitno	IR	UV-vidljivo	UV-vidljivo	X zrake
<b>Spektralna skala</b>	0-15 ppm	0-220 ppm	50-4000 Da	400-4000 cm <sup>-1</sup>	200-800 nm	185-600 nm	nije bitno
<b>Količina uzorka</b>	1mg	5mg	< 1mg	< 1mg	< 1mg	< 1mg	kristal
<b>Molekulska formula</b>	djelomično	djelomično	da	ne	ne	ne	da
<b>Funkcionalne skipline</b>	da	da	ograničeno	da	vrlo ograničeno	vrlo ograničeno	da
<b>Podstrukture</b>	da	da	da	ograničeno	ograničeno	ne	da
<b>Ugljikov lanac</b>	da	da	ne	ne	ne	ne	da
<b>Regiohemija</b>	da	da	ne	ograničeno	ne	ne	da
<b>Stereokemija</b>	da	da	ne	ograničeno	ne	ne	da
<b>Analiza smjese izomera</b>	da	da	da	da	ne	ne	ne
<b>Čistoća</b>	da	da	da	da	ograničeno	ograničeno	ograničeno
<b>Što se mjeri</b>	pomaci sprege relaksacija površina	pomaci sprege relaksacija	mono ili više nabijeni ioni	vibracijski prijelazi	elektronski prijelazi	eliptičnost	relativni položaji atoma
<b>jedinice</b>	δ/ ppm	δ/ ppm	m/z	cm <sup>-1</sup>	nm	nm	-
<b>Vremenska skala (s)</b>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-1</sup> -10 <sup>-9</sup>		10 <sup>-13</sup>	10 <sup>-13</sup> -10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-13</sup> -10 <sup>-14</sup>	10 <sup>-18</sup>

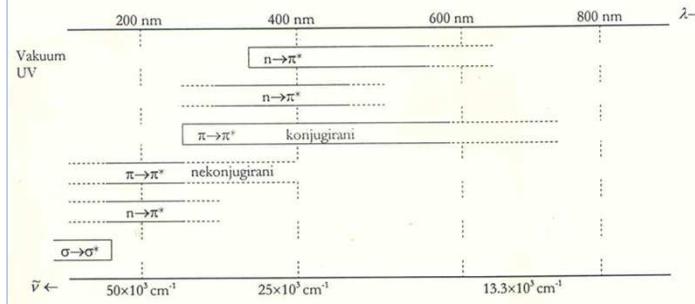
### Vremenska ljestvica za neke analitičke tehnike

Tehnika	Vremenska ljestvica (s)
Elektronska difrakcija	$10^{-20}$
Neutronska difrakcija	$10^{-18}$
Difrakcija X-zraka	$10^{-18}$
UV spektroskopija	$10^{-15}$
Spektroskopija u vidljivom području	$10^{-14}$
IR i Ramanova spektroskopija	$10^{-13}$
EPR spektroskopija	$10^{-4} - 10^{-8}$
NMR spektroskopija	$10^{-1} - 10^{-9}$
NQR spektroskopija	$10^{-1} - 10^{-8}$
Eksp. odvajanje izomera	$>10^{-2}$

### Apsorpcija UV/VIS zračenja



### PODRUČJA APSORPCIJE UV/VIS ZRAČENJA ZA RAZNE ELEKTRONSKE PRIJELAZE

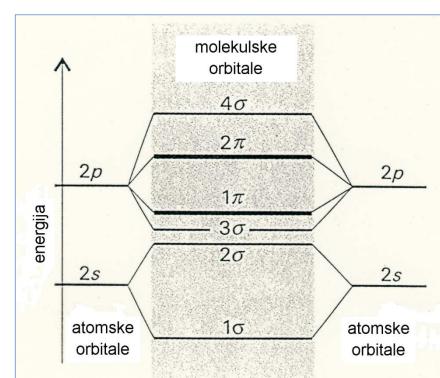


### Molekulske orbitale (MO)

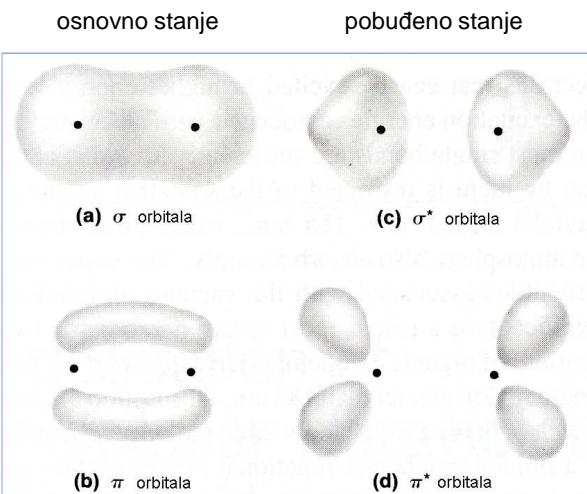
MO – dominantna teorija elektronske strukture (Mulliken – odnos između integrala prekrivanja orbitala i integrala energije)

- alternativna teorija valentnih struktura (engl. **valence bond**, VB – Pauling, hibridi  $sp$ ,  $sp^2$ ,  $sp^3$ ... - lokalna svojstva)
- elekroni zaposjedaju valne funkcije koje su razvučene preko cijele molekule
- delokalizirane valne funkcije su **molekulske orbitale**

atomske orbitale i molekulske orbitale koje iz njih nastaju za dvoatomnu molekulu

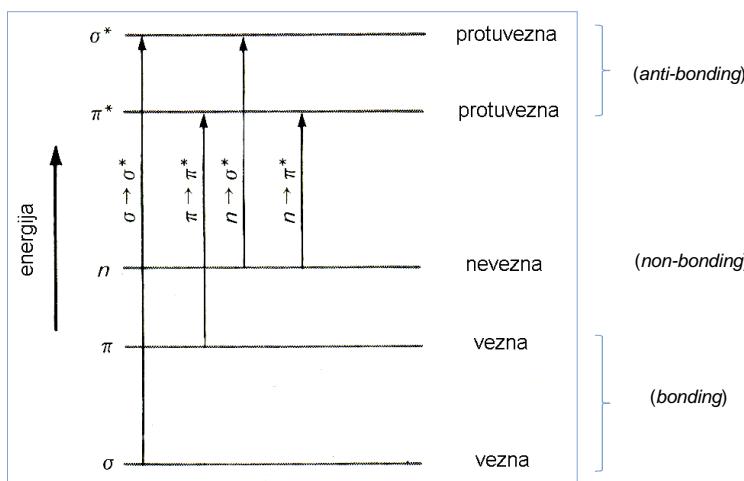


Molekulske orbitale (MO)  
 → LCAO – linearna kombinacija atomskih orbitala



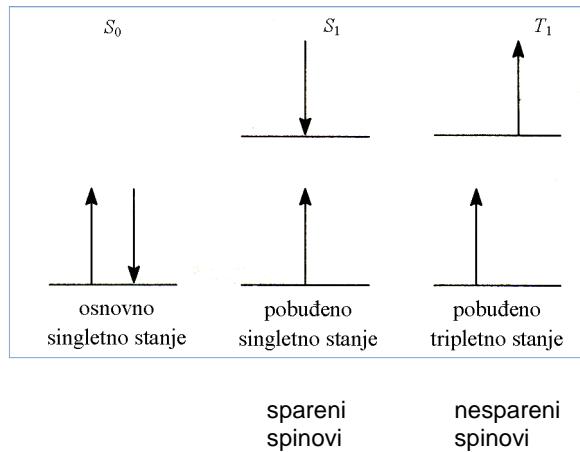
elektronska raspodjela u molekulskim orbitalama  $\sigma$  i  $\pi$

elektronske energijske razine u molekuli



izborna pravila:  
 prijelazni moment  $\neq 0$ ;

MO prikaz



## DEAKTIVACIJSKI PROCESI

### BRZINE APSORPCIJE I EMISIJE

Apsorpcija:  $10^{-14} - 10^{-15}$  s

Fluorescencija:

- znatno sporija ( $\sim 10^{-6}$  s)
- obrnuti odnos između vremena trajanja pobuđenog stanja i molarne apsorptivnosti

Fosforescencija:  $10^4$  do  $10$  s (prosj. brzina  $T \rightarrow S < S \rightarrow S$ )

### VIBRACIJSKA RELAKSACIJA

u otopini: višak vibracijske energije gubi se uslijed sudara, trajanje vibracijskih pobuđenih stanja  $\leq 10^{-12}$  s, zato najčešće luminiscira iz najnižeg vibracijskog stanja

### UNUTARNJA KONVERZIJA (PRETVORBA)

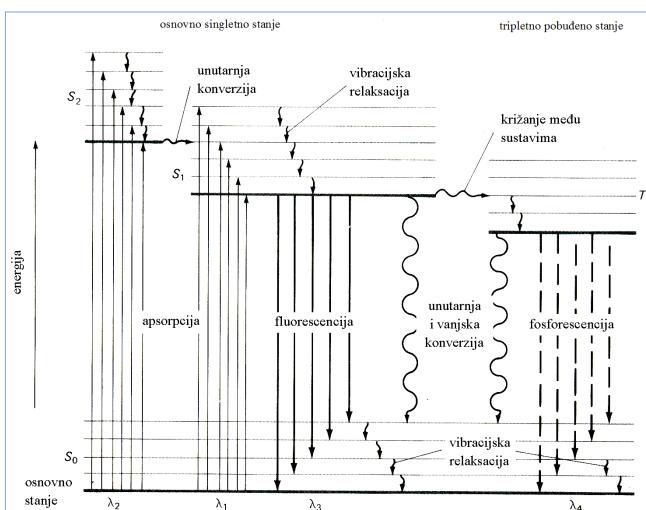
- prijelaz bez zračenja – nedovoljno poznat proces
- posebno djetvoran ako su  $T_1$  i  $S_1$  energije blizu, pa se vibracijska stanja prekrivaju
- posební oblik je predisocijacij (nije disocijacij)

### VANJSKA KONVERZIJA (PRETVORBA)

- uključuje izmjenu energije između analita i otopine

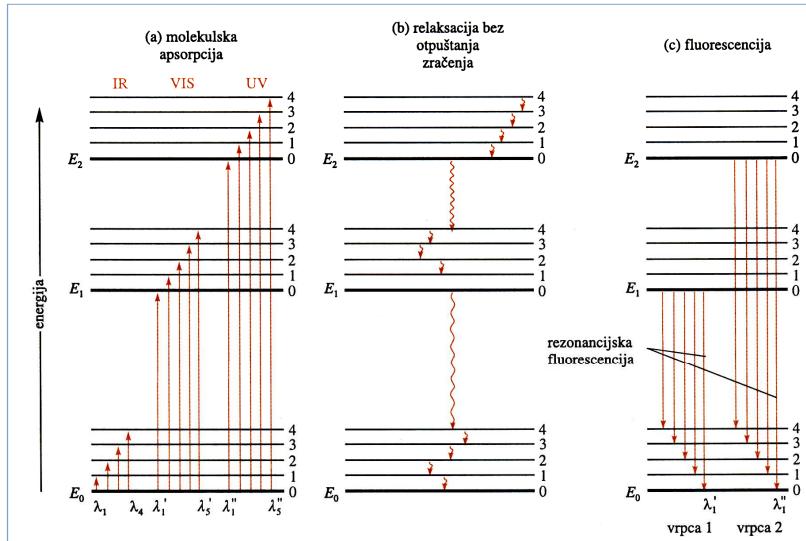
### KRIŽANJE (PRIJELAZ) MEĐU SUSTAVIMA

- spin pobuđenog elektrona se reorientira, rezultat je promjena multipliciteta ( $S$  – jedno stanje,  $T$  – tri stanja)
- uzrok mora biti u prekrivanju vibracijskih stanja dvaju multipleta ( $S$  i  $T$ )
- efekt teškog atoma ( $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ )
- paramagnetske primjese (npr.  $\text{O}_2$ ) potiču ovaj proces



DIJAGRAM ENERGIJSKIH RAZINA FOTOLUMINESCENCIJSKOG SUSTAVA

načelo: najveću prednost u povratku u osnovno stanje imaju procesi koji minimiziraju trajanje pobuđenog stanja



Dijagram energijskih razina koji prikazuje energijske promjene neke molekulske vrste pri apsorpciji, relaksaciji bez otpuštanja zračenja i fluorescenciji

#### PRIJELAZI $\sigma \rightarrow \sigma^*$

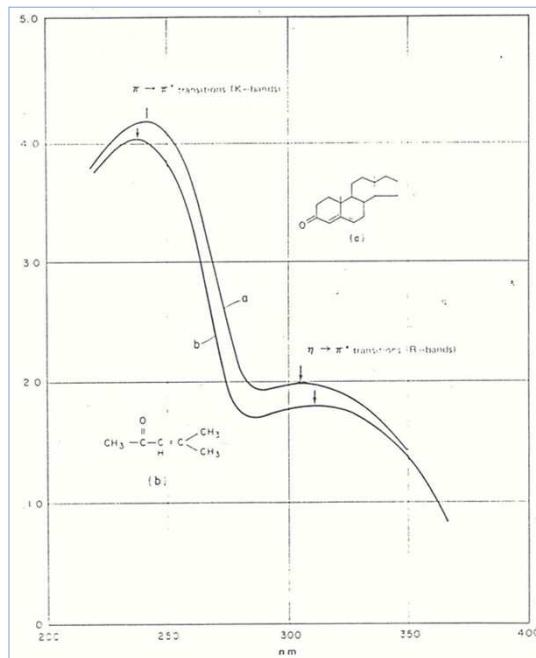
C-H veza ( $\text{CH}_4$ ) 125 nm

C-C ( $\text{CH}_3\text{CH}_3$ ) 135 nm

#### PRIJELAZI $n \rightarrow \sigma^*$

Molekula	$\lambda/\text{nm}$	$\alpha(\epsilon)$
$\text{H}_2\text{O}$	167	1480
$\text{CH}_3\text{OH}$	184	150
$\text{CH}_3\text{Cl}$	173	200
$\text{CH}_3\text{I}$	258	365
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	229	140
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	184	2500
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	215	600
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	227	900

- **KROMOFOR** – kovalentno vezana nezasićena skupina, odgovorna za apsorpciju (npr. C=C, C=O, NO<sub>2</sub>...)
- **AUKSOKROM** – zasićena skupina s neveznim elektronima, koja vezana na kromofor mijenja i valnu duljinu i intenzitet apsorpcije (npr. -OH, -NH<sub>2</sub>, -Cl,...)
- **BATOKROMNI POMAK** – pomak prema većim  $\lambda$  (crveni pomak)
- **HIPSOKROMNI POMAK** – pomak prema kraćim  $\lambda$  (plavi pomak)
- **HIPERKROMNI EFEKT** – porast apsorpcijskih intenziteta
- **HIPOKROMNI EFEKT** – pad apsorpcijskih intenziteta



ultraljubičasti spektri  
a) kolest-4-en-3-ona  
b) mezitil oksida

## LUMINESCENCIJA

### FOTOLUMINESCENCIJA

- fluorescencija  $< 10^{-6}$  s
- fosforescencija  $> 1$  s

### KEMILUMINESCENCIJA

- produkt kemijske reakcije – npr. oksidacijski produkt
- katalitički ili inhibitorski efekti

prednosti:

- velika osjetljivost (1-3 reda veličine u odnosu na apsorpcijske metode)
- veliki linearni koncentracijski raspon
- selektivnost

nedostatak:

- ograničen broj kemijskih sustava

## Funkcionalne skupine (kromofori)

→ zbirni elektronski prijelazi

primjer	elektronski prijelaz	$\lambda_{\text{maks}}$	$a_{\text{maks}}$	vrpca
Ethane	$\sigma \rightarrow \sigma^*$	135	—	—
Water	$n \rightarrow \sigma^*$	167	7,000	—
Methanol	$n \rightarrow \sigma^*$	183	500	—
1-Hexanethiol	$n \rightarrow \sigma^*$	224	126	—
<i>n</i> -Butyl iodide	$n \rightarrow \sigma^*$	257	486	—
Ethylene	$\pi \rightarrow \pi^*$	165	10,000	—
Acetylene	$\pi \rightarrow \pi^*$	173	6,000	—
Acetone	$\pi \rightarrow \pi^*$	about 150	—	—
	$n \rightarrow \sigma^*$	188	1,860	—
	$n \rightarrow \pi^*$	279	15	R
1,3-Butadiene	$\pi \rightarrow \pi^*$	217	21,000	K
1,3,5-Hexatriene	$\pi \rightarrow \pi^*$	258	35,000	K
Acrolein	$\pi \rightarrow \pi^*$	210	11,500	K
	$n \rightarrow \pi^*$	315	14	R
Benzene	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	about 180	60,000	$E_1$
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	about 200	8,000	$E_2$
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	255	215	B
Styrene	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	244	12,000	K
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	282	450	B
Toluene	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	208	2,460	$E_1$
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	262	174	B
Acetophenone	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	240	13,000	K
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	278	1,110	B
	$n \rightarrow \pi^*$	319	50	R
Phenol	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	210	6,200	$E_2$
	Aromatic $\pi \rightarrow \pi^*$	270	1,450	B

oznake:

- R – radikalinski tip
- K – konjugirana (skupina) vrpca
- B – benzenoidna vrpca
- vrpca
- E – etilenska vrpca

**APSORPCIJSKE ZNAČAJKE NEKIH UOBIČAJENIH ORGANSKIH KROMOFORA**

Kromofor	Primjer	Otapalo	$\lambda_{\text{maks.}}$ , nm	$\epsilon_{\text{maks}}$
alken	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CH}_2$	<i>n</i> -heptan	177	13 000
konjugirani alken	$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	<i>n</i> -heptan	217	21 000
alkin	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	<i>n</i> -heptan	178 196 225	10 000 2 000 160
karbonil	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$	<i>n</i> -heksan	186 280	1 000 16
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH} \end{array}$	<i>n</i> -heksan	180 293	velik 12
karboksil	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$	etanol	204	41
amido	$\text{CH}_3\text{CNH}_2$	voda	214	60
azo	$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	etanol	339	5
nitro	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	izootantan	280	22
nitrozo	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$	etilni eter	300 665	100 20
nitrat	$\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}_2$	dioksan	270	12
aromatski	benzen	<i>n</i> -heksan	204 256	7 900 200

učinak multikromofora na apsorpciju

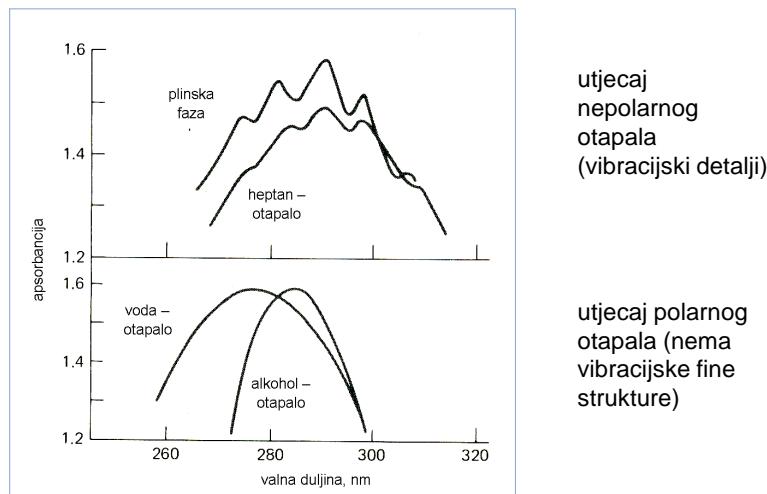
Compound	Type	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	$\epsilon_{\text{max}}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Olefin	184	~10,000
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	Diolefin (unconjugated)	185	~20,000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Diolefin (conjugated)	217	21,000
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	Triolefin (conjugated)	250	—
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$	Ketone	282	27
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CCH}_3 \end{array}$	Unsaturated ketone (unconjugated)	278	30
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2=\text{CHCCH}_3 \end{array}$	$\alpha,\beta$ -Unsaturated ketone (conjugated)	324 219	24 3,600

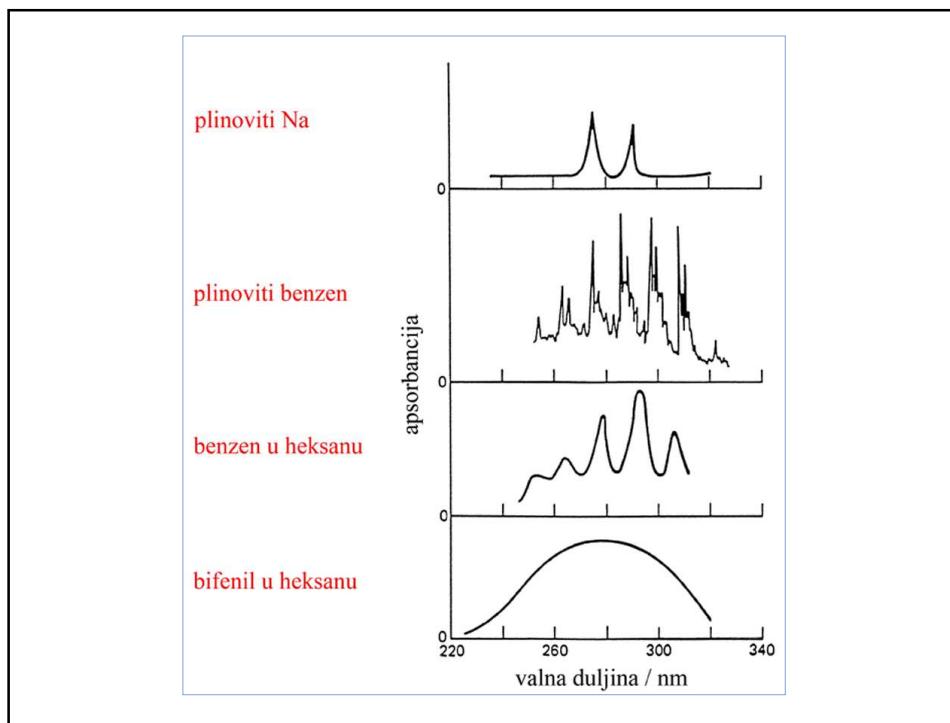
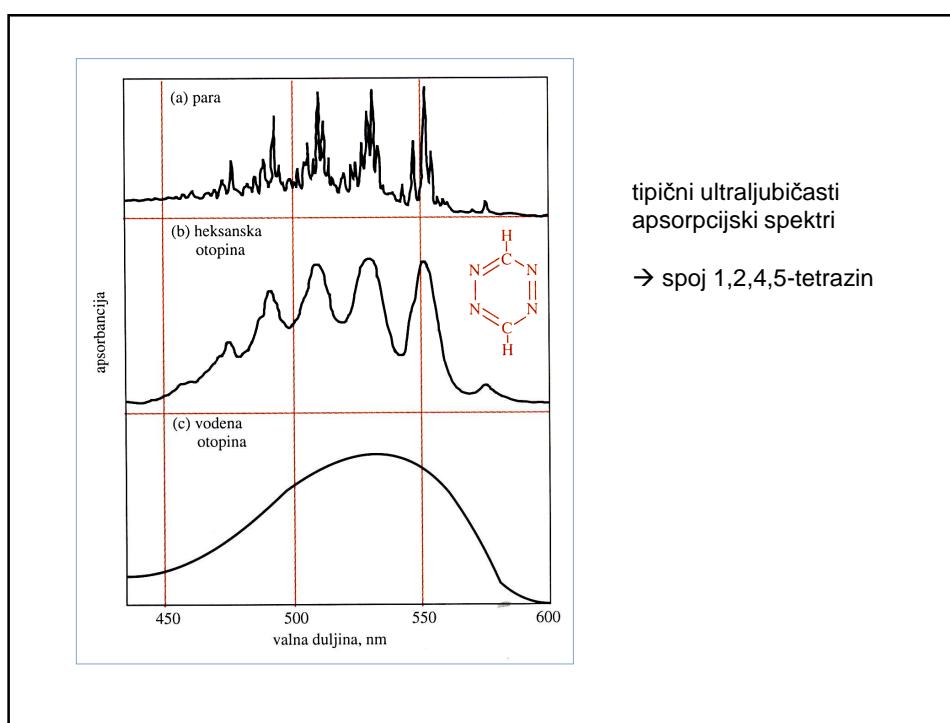
### Otapala koja se koriste u UV/VIS području

otapalo	minimum transparencije (granična) / nm
voda	190
etanol	210
n-heksan	195
cikloheksan	210
benzen	280
dietil eter	210
aceton	330
1,4-dioksan	220

### Kvalitativne tehnike

apsorpcijski spektar acetaldehida

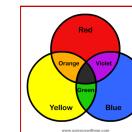




Zašto je otopina  $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$  obojena **crveno**?



Otopina apsorbira **zelenu** komponentu upadnog zračenja a propušta **crvenu**!



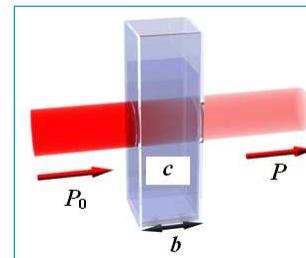
### Apsorpcija vidljivog svjetla i boje

valna duljina $\lambda / \text{nm}$	boja (apsorbirano)	opažena boja (propušteno; komplementarna nijansa)
<380	ultraljubičasta	
380-435	ljubičasta	žućkasto zelena
435-480	plava	žuta
480-490	zelenkasto plava	narančasta
490-500	plavkasto zelena	crvena
500-560	zelena	grimizna
560-580	žućkasto zelena	ljubičasta
580-595	žuta	plava
595-650	narančasta	zelenkasto plava
650-780	crvena	plavkasto zelena
>780 bliska infracrvena		

### LAMBERT-BEEROV ZAKON → odnos apsorbancije i koncentracije

kvantitativna analiza → baždarni pravac

$$A = abc$$



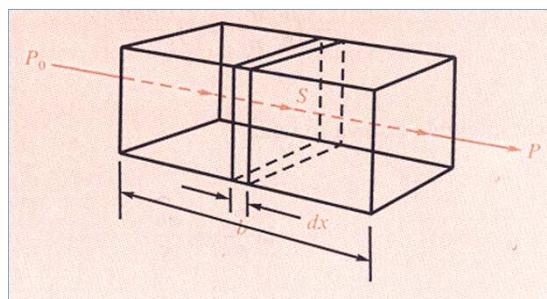
**A** = apsorbancija (bezdimenzijska veličina)

**b** = duljina puta zrake kroz uzorak (debljina sloja uzorka, debljina mjerne posudice, debljina kivete), cm

**c** = koncentracija

**a** = konstanta mjernog sustava → apsorpcijski koeficijent, apsorptivnost → dimenzija ovisi o dimenziji **c**

### Lambert-Beerov zakon - izvod



$P_0$  = snaga upadnog zračenja

$P$  = snaga propuštenog zračenja

$S$  = površina presjeka

$dx$  = infinitezimalna debljina

$dn$  = broj čestica u presjeku

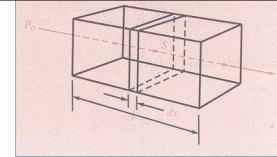
**a** = konstanta razmjernosti

**b** = duljina puta

**c** = koncentracija (mol/L)

**objašnjenje:**

⇒ snop paralelnog monokromatskog zračenja ( $P_0$ ) pada okomito na uzorak koji apsorbira



⇒ nakon prolaza duljinom  $b$  tvari koja sadrži  $n$  čestica koje apsorbiraju, snaga zračenja se smanjuje ( $P$ ) zbog apsorpcije

⇒ presječni sloj površine  $S$  i infinitezimalne debljine  $dx$  sadrži  $dn$  čestica koje apsorbiraju (svaka čestica predstavlja zamišljenu površinu na kojoj dolazi do "hvatanja" fotona ⇒ apsorpcija)

⇒ ukupna projicirana "uhvatna" površina pri debljini  $dx$  je  $dS$

⇒ omjer "uhvatne" površine i ukupne površine presjeka je  $dS/S$ , što predstavlja vjerojatnost hvatanja fotona unutar tog presjeka

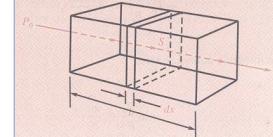
⇒ snaga zračenja snopa koji pada na površinu presjeka  $P_x$  razmjerna je broju fotona po kvadratnom centimetru po sekundi

⇒  $dP_x$  predstavlja količinu zračenja uklonjenu po sekundi unutar presjeka

⇒ apsorbirani udio je tada  $-dP_x/P_x \Rightarrow$  to je jednako prosječnoj vjerojatnosti "hvatanja" fotona ⇒ negativan predznak prikazuje smanjenje snage zračenja zbog apsorpcije

$$\rightarrow -\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S}$$

$$-\frac{dP_x}{P_x} = \frac{dS}{S}$$



⇒  $dS$  je razmjernebroj čestica:

$$dS = a \times dn$$

⇒ kombinacija gornjih jednadžaba i integriranje od 0 do  $n$ :

$$-\int_{P_0}^P \frac{dP_x}{P_x} = \int_0^n \frac{a \times dn}{S}$$

⇒ račun integrala:

$$-\ln \frac{P}{P_0} = \frac{a \times n}{S}$$

⇒ pretvorba u logaritme baze 10 i inverzija razlomka zbog negativnog predznaka:

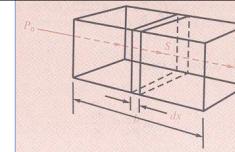
$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{a \times n}{2.303 S}$$

⇒  $n$  = ukupan broj čestica - presječna površina  $S$  može se izraziti pomoću njezinog volumena  $V$  i debljine  $b$ :

$$S = \frac{V}{b} \text{ cm}^2$$

⇒ supstitucija u prethodnu jednadžbu:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{anb}{2.303V}$$



⇒ izraz  $n/V$  ima dimenziju koncentracije - pretvorba u mol/L:

$$c = \frac{n}{6.02 \cdot 10^{23}} \cdot \frac{1000}{V} = \frac{1000n}{6.02 \cdot 10^{23}V} \text{ mol/L}$$

⇒ kombinacija s prethodnom jednadžbom:

$$\log \frac{P_0}{P} = \frac{6.02 \cdot 10^{23} abc}{2.303 \cdot 1000}$$

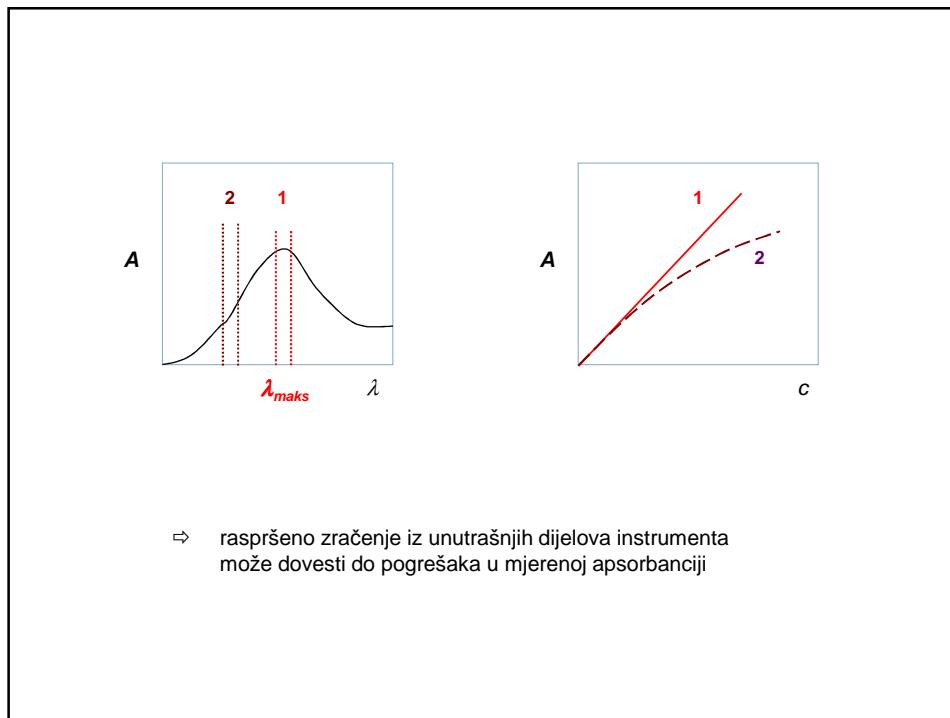
⇒ sve se konstante skupe u novu konstantu  $a$  [ $\epsilon$  (starija literatura)]:

$$\log \frac{P_0}{P} = abc = A$$

→ Lambert-Beerov zakon

### OGRANIČENJA LAMBERT-BEEROVOG ZAKONA

- |                     |   |
|---------------------|---|
| <b>ISTINSKA</b>     | → vrijedi samo za razrijeđene otopine ( $< 10^{-2}$ M)<br>a ovisan o indeksu loma otopine →<br>nema utjecaja za $c < 10^{-2}$ M                         |
| <b>KEMIJSKA</b>     | → posljedica:<br>asocijacije<br>disocijacije<br>reakcije s otapalom.....  |
| <b>INSTRUMENTNA</b> | → nema odstupanja pri mjerenu uz pravo<br>monokromatsko zračenje – sprega<br>polikromatskog zračenja i monokromatora<br>rezultira vrpcem valnih duljina |



primjer:

Molarna apsorptivnost slabe kiseline HX ( $K_a = 1.00 \times 10^{-5}$ ) iznosi  $1100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pri  $305 \text{ nm}$ , gdje  $\text{X}^-$  ne apsorbira. Pomoću apsorbacijskih vrijednosti za a)  $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$ , b)  $5.00 \times 10^{-4} \text{ M}$  i c)  $2.00 \times 10^{-4} \text{ M}$  otopine HX pri  $305 \text{ nm}$  u kiveti debljine  $1.00 \text{ cm}$ , odredite ponaša li se sustav u skladu s Beerovim zakonom.

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} = 1 \times 10^{-5}$$

$$x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

a)  $c = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{1.00 \times 10^{-3} - [\text{H}^+]} = 1.00 \times 10^{-5} \rightarrow [\text{H}^+]^2 = 1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-5} [\text{H}^+] \rightarrow x_1 = 9.5 \times 10^{-5} = [\text{H}^+]$$

$$[\text{HX}] = 1.00 \times 10^{-3} - 9.5 \times 10^{-5} = 9.05 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$A = abc = 1100 \times 9.05 \times 10^{-4} = 0.996$$

b)  $c = 5.00 \times 10^{-4} \text{ M} \rightarrow A = 0.477$

c)  $c = 2.00 \times 10^{-4} \text{ M} \rightarrow A = 0.176$

$c, \text{M}$	$A_{\text{disocijacija}}$	$A_{\text{nominalno}}$
$1.00 \times 10^{-3}$	0,996	1,100
$5.00 \times 10^{-4}$	0,477	0,550
$2.00 \times 10^{-4}$	0,176	0,220

nelinearno – negativno  
odstupanje od LB

primjer:

Indikator HX, disocijacijske konstante  $K_a = 1,00 \times 10^{-5}$ , ima pri 480 nm molarnu apsorptivnost  $6,00 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , dok molarna apsorptivnost  $X^-$  pri toj valnoj duljini iznosi  $120 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

1 - Pomoću apsorbancijskih vrijednosti za a)  $5,00 \times 10^{-5} \text{ M}$ , b)  $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ , c)  $2,00 \times 10^{-4} \text{ M}$  i d)  $3,00 \times 10^{-4} \text{ M}$  otopina HX pri 480 nm u kiveti debljine 1 cm, odredite ponaša li se sustav u skladu s Beerovim zakonom.

2 - Hoće li doći do odstupanja od Beerovog zakona, ako se opisanim sustavima pH pomoću puferских otopina održava konstantnim pri vrijednostima a) 4,00 i b) 5,00?

$$K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]} = \frac{[H^+]^2}{c - [H^+]} = 1 \times 10^{-5} \quad x_{1,2} = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

1 - a) $[H^+] = 1,79 \times 10^{-5} \text{ M} \approx [X^-]$	$[HX] = 5 \times 10^{-5} - 1,79 \times 10^{-5} = 3,21 \times 10^{-5} \text{ M}$	
	$A = (3,21 \times 10^{-5} \times 6 \times 10^3) + (1,79 \times 10^{-5} \times 120) = 0,195$	
b) $[H^+] = 2,70 \times 10^{-5} \text{ M} \approx [X^-]$	$[HX] = 7,3 \times 10^{-5} \text{ M}$	$A = 0,441$
c) $[H^+] = 4,00 \times 10^{-5} \text{ M} \approx [X^-]$	$[HX] = 1,6 \times 10^{-4} \text{ M}$	$A = 0,965$
d) $[H^+] = 5,00 \times 10^{-5} \text{ M} \approx [X^-]$	$[HX] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$	$A = 1,506$

$\left. \begin{array}{l} \text{odst.} \\ \text{od LB} \end{array} \right\}$

## 2 – pH 4

$$[HX] = \alpha_0 c_{HX} = \frac{[H^+] c_{HX}}{[H^+] + K_a} = \frac{1 \times 10^{-4} c_{HX}}{1 \times 10^{-4} + 1 \times 10^{-5}} = 0.909 c_{HX}$$

$$[X^-] = \alpha_1 c_{HX} = 0.091 c_{HX}$$

za  $c_{HX} = 5,00 \times 10^{-5} \text{ M} \rightarrow [HX] = 0,909 \times 5 \times 10^{-5} = 4,545 \times 10^{-5} \text{ M}$   
 $[X^-] = 0,455 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$A = (120 \times 0,455 \times 10^{-5}) + (6 \times 10^3 \times 4,545 \times 10^{-5}) = 0,273$$

za  $c_{HX} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M} \rightarrow A = 0,546$

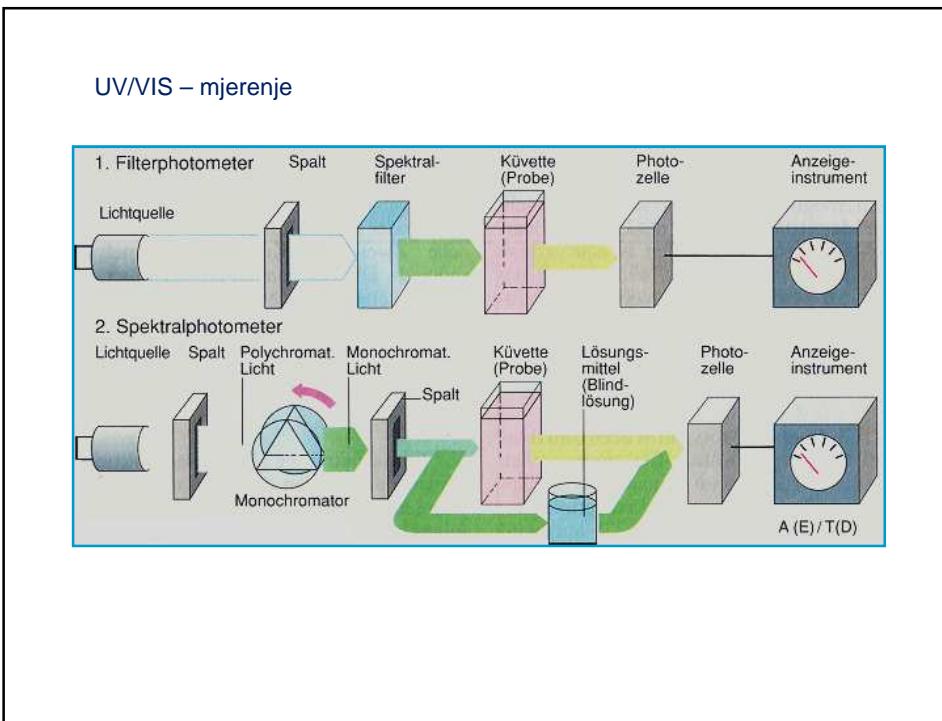
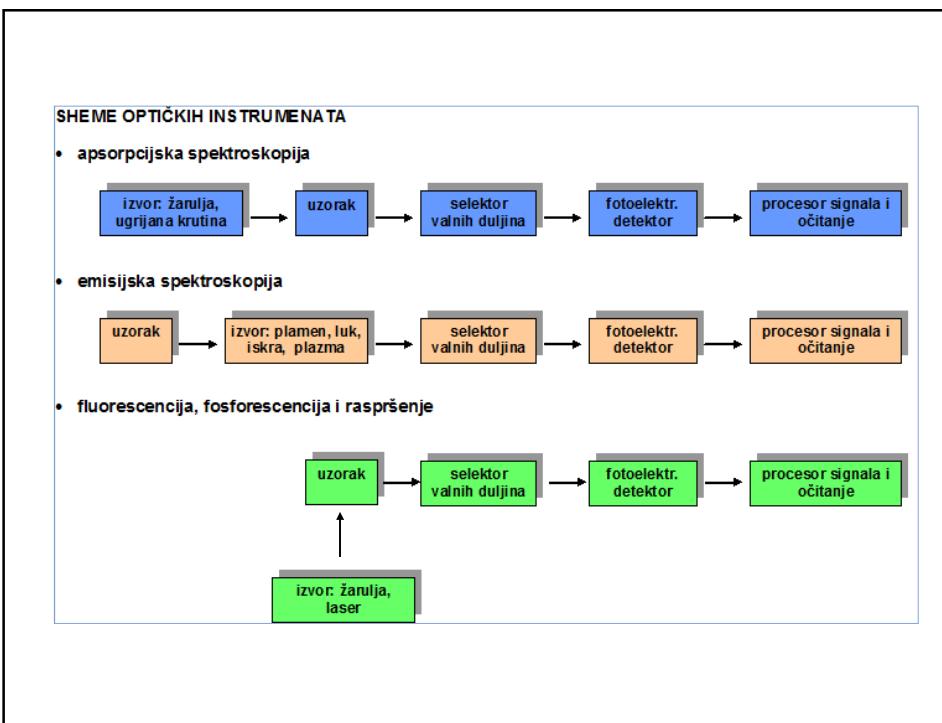
za  $c_{HX} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ M} \rightarrow A = 1,092$

za  $c_{HX} = 3,00 \times 10^{-4} \text{ M} \rightarrow A = 1,638$

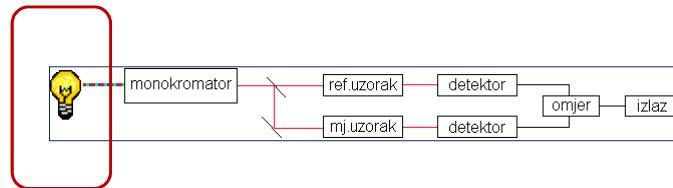


$A$  vs.  $c$  je linearno  $\rightarrow A = k c_{HX} \rightarrow k = 5460$

pH 5  $\rightarrow$  vrijedi isto uz drugačiju vrijednost  $k$

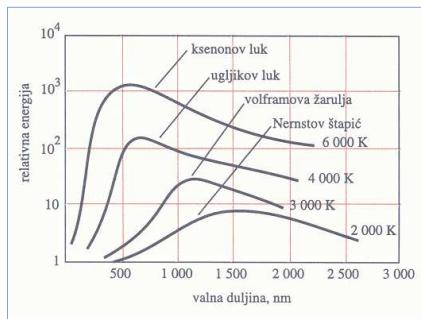


dvosnropni spektrofotometar



Izvor zračenja	Valno područje, nm	Vrsta spektroskopije
<b>kontinuirani izvori</b>		
ksenonova lampa	250–600	molekulska fluorescencijska; Ramanova
H <sub>2</sub> i D <sub>2</sub> lampa	160–380	UV molekulska apsorpcijska
volfram/halogen žarulja	240–2500	UV/VIS/bliski IR molekulska apsorpcijska
volframova žarulja	350–2200	VIS/bliski IR molekulska apsorpcijska
Nernstov štapić	400–20000	IR molekulska apsorpcijska
nikromska žica	750–20000	IR molekulska apsorcijska
Globar	1200–40000	IR molekulska apsorcijska
<b>linijski izvori</b>		
lampa sa šupljom katodom	UV/VIS	atomska apsorcijska; atomska fluorescencijska
bezelektrodna lampa uz pražnjenje	UV/VIS	atomska apsorcijska; atomska fluorescencijska
lampa s metalnim parama	UV/VIS	atomska apsorcijska; molekul- ska fluorescencijska; Ramanova
laser	UV/VIS/IR	Ramanova; molekulska apsorcijska; molekulska fluorescencijska

toplinsko zračenje  $\rightarrow$  emisija elektromagnetskih valova pobuđenih molekula i atoma



*Stefan-Boltzmannov zakon*  $\rightarrow$  ukupno zračenje crnog tijela:

$$\Phi = \sigma \times T^4$$

$$\sigma = 5.69 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$$

*Wienov zakon*  $\rightarrow$  valna duljina za koju je energija crnog tijela maksimalna:

$$\lambda_{\text{maks}} = \frac{\text{konsstanta}}{T}$$

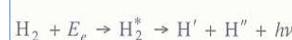
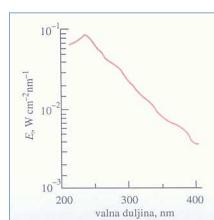
$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{2897,8}{T}, \text{ } \mu\text{m}$$

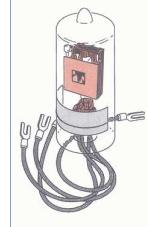
$$\lambda = c/\nu$$

vodikova/deuterijeva žarulja (UV)

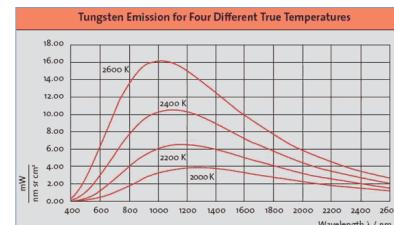


$$E_e = E_{\text{H}_2^*} = E_{\text{H}'} + E_{\text{H}''} + h\nu$$

$\rightarrow$  električna pobuda D<sub>2</sub> ili H<sub>2</sub> pri niskom tlaku  
 $\rightarrow$  kont. spektar: 160-375 nm

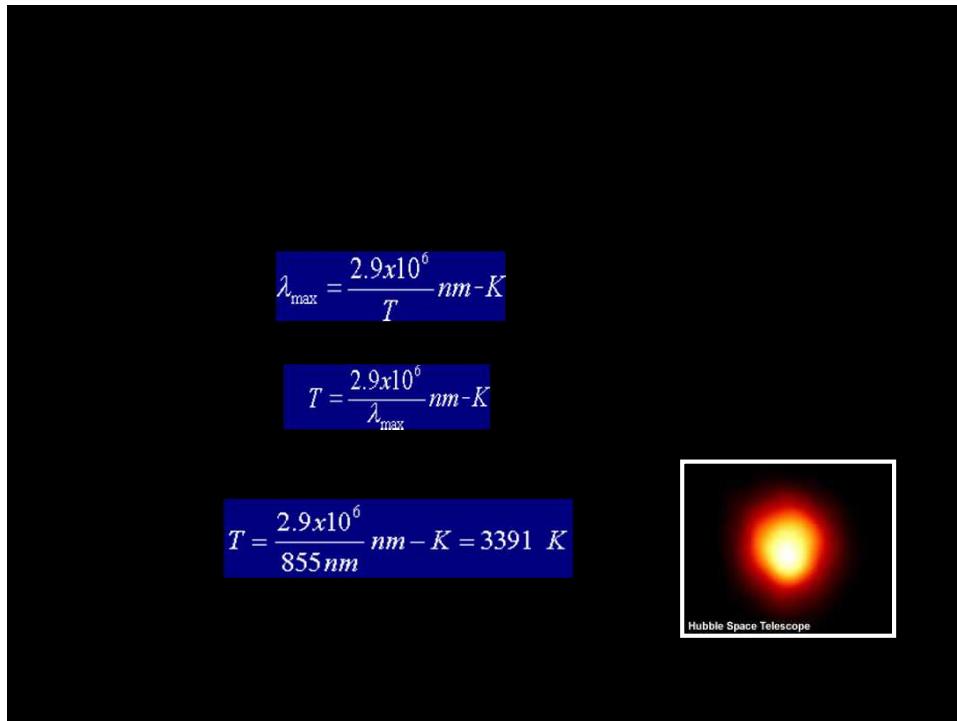


volframova žarulja (VIS)



$\rightarrow$  valno područje: 320-2500 nm





primjer, nastavak:

Nadalje, zvijezda Rigel ima temperaturu od 10 100 K. Primjenom Wienovog zakona odredite valnu duljinu maksimuma zračenja zvijezde. Kojoj to boji odgovara?

$$\text{prema Wienovom zakonu: } \lambda_{\max} = \frac{2.9 \times 10^6}{10,100 \text{ K}} \text{ nm} - K = 287 \text{ nm}$$

vršna valna duljina zvijezde iznosi 287 nm  
 → plavkasta boja (granično područje s plavim područjem vidljivog spektra)



Hubble Space Telescope



primjer:

Prema Wienovom zakonu je maksimum valne duljine zračenja crnog tijela, izražen u mikrometrima, prikazan sljedećom jednadžbom:

$$\lambda_{\text{maks}} T = 2,90 \times 10^3,$$

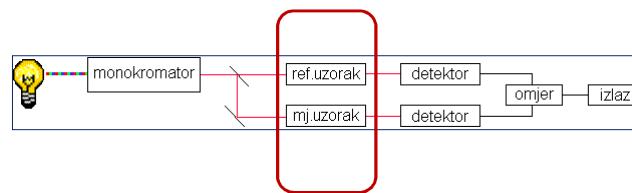
gdje je  $T$  temperatura u K.

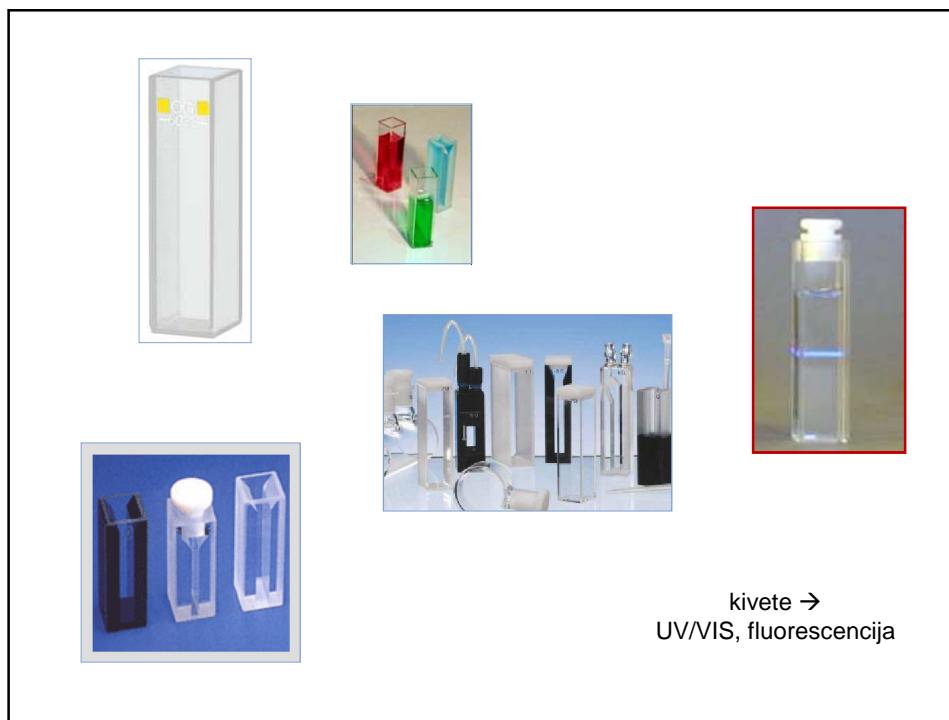
Izračunajte maksimume valnih duljina crnog tijela ugrijanog na  
 (a) 4000 K, (b) 2000 K i (c) 1000 K.

formula:  $\lambda_{\text{maks}} = \frac{2.90 \times 10^3}{T}$

- a)  $T = 4000 \text{ K} \Rightarrow \lambda_{\text{maks}} = 0,725 \mu\text{m}$
- b)  $T = 2000 \text{ K} \Rightarrow \lambda_{\text{maks}} = 1,45 \mu\text{m}$
- c)  $T = 1000 \text{ K} \Rightarrow \lambda_{\text{maks}} = 2,90 \mu\text{m}$

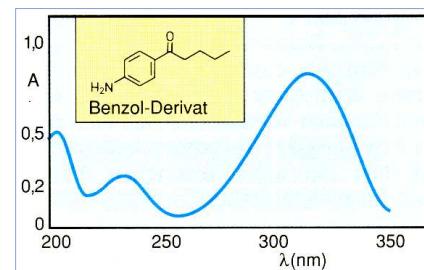
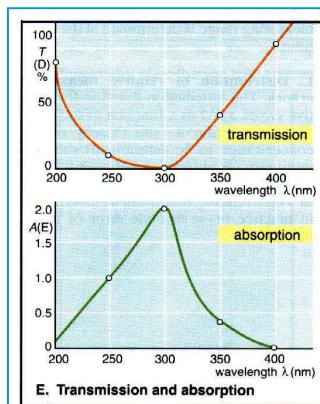
dvosnropni spektrofotometar





### UV/VIS SPEKTROSKOPIJA - primjena

→ apsorpcijski i  
transmisijski spektar



primjer:  
spektar disupstituiranog  
derivata benzena

## WOODWARDOVA PRAVILA

### pravila za empirijsko predviđanje valne duljine apsorpcijskog maksimuma

pravila vrijede za **4 tipa spojeva:**

- *konjugirani dieni i ciklički trieni*
- *nezasićeni ketoni i aldehidi*
- *supstituirani benzenski prsteni*
- *nezasićene kiseline, esteri, nitrili, amidi*

#### postupak:

osnovnoj vrijednosti  $\lambda$  pribraja se određena vrijednost za svaki dodatni supstituent



⇒ Robert Burns Woodward → (10. travnja 1917. Boston, Mass., U.S. - 8. srpnja 1979, Cambridge, Mass.), američki kemičar najpoznatiji po sintezi složenih organskih tvari, uključujući kinin (1944), kolesterol i kortizon (1951), te vitamin B12 (1971)

⇒ Nobelova nagrada za kemiju 1965.

## KONJUGIRANI DIENI I CIKLIČKI TRIENI

- 1 - **osnovna vrijednost 214 nm** → za diene otvorenog lanca ili konjugirane dvostrukе veze u odvojenim, ali spojenim šesteročlanim prstenima, ili  
**osnovna vrijednost 253 nm** → ako su konjugirane veze u jednom prstenu
- 2 - **30 nm** → svaka dodatna konjugirana dvostruka veza
- 3 - **5 nm** → svaki alkilni supstituent ili ostatak prstena spojen na sustav dvostrukih veza
- 4 - **5 nm** → svaka dvostruka veza izvan prstena

## NEZASIĆENI KETONI I ALDEHIDI ( $\alpha,\beta$ -nezasićeni karbonili)

- 1 - **osnovna vrijednost:**
  - 215 nm** →  $\alpha,\beta$ -nezasićeni keton
  - 210 nm** →  $\alpha,\beta$ -nezasićeni aldehid
  - 200 nm** →  $\alpha,\beta$ -nezasićeni keton u peteročlanom prstenu
- 2 - **30 nm** → svaka dodatna konjugirana dvostruka veza
- 3 - **10 nm** →  $\alpha$ -alkilni supstituent
- 4 - **12 nm** →  $\beta$ -alkilni supstituent
- 5 - **18 nm** →  $\gamma$ - ili viši alkilni supstituent
- 6 - **5 nm** → dvostruka veza izvan prstena
- 7 - **39 nm** → dvostruka konjugirana veza u istom prstenu

**SUPSTITUIRANI BENZENSKI PRSTENI**tip  $R-C_6H_4-COX$ , gdje je:

R – elektron-donorska skupina

COX – karbonilna skupina

X – alkil, H, OH, OAlk

**1 - osnovna vrijednost:**

250 nm → X = H

210 nm → X = alkil ili ostatak prstena

230 nm → X = OH, OAlk

2 - 3 nm → R = o- ili m-supstituirani alkil ili ostatak prstena

3 - 10 nm → R = p-supstituirani alkil ili ostatak prstena

4 - 7 nm → R = o- ili m-supstituirani OH, OMe, OAlk

5 - 25 nm → R = p-supstituirani OH, OMe, OAlk

**NEZASIĆENE KISELINE, ESTERI, NITRILI, AMIDI**

1 - osnovna vrijednost 214 nm → za kiselinu ili ester

2 - 30 nm → dodatna dvostruka veza u konjugaciji

3 - 10 nm → svaki alkilni supstituent

4 - 5 nm → egzociklička dvostruka veza

5 - 5 nm → endociklička dvostruka veza u 5- ili 7-članom prstenu

1. Izračunajte valnu duljinu apsorpcijskog maksimuma za  $(CH_3)_2C=CH-COOH$ .

rješenje:



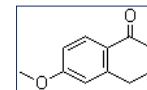
osnovna vrijednost: 197 nm

2 alkilna supstituenta:  $2 \times 10 =$  20 nm

zbroj: 217 nm

predviđena vrijednost:  $\lambda_{\text{maks}} = 217 \text{ nm}$ eksperimentna vrijednost:  $\lambda_{\text{maks}} = 216 \text{ nm}$

2. Izračunajte valnu duljinu apsorpcijskog maksimuma 6-metoksitetralona.



rješenje:

⇒ razred: supstituirani benzenski prsteni

osnovna vrijednost:	246 nm
---------------------	--------

ostatak prstena u o-položaju:	3 nm
-------------------------------	------

-OCH <sub>3</sub> u p-položaju:	25 nm
---------------------------------	-------

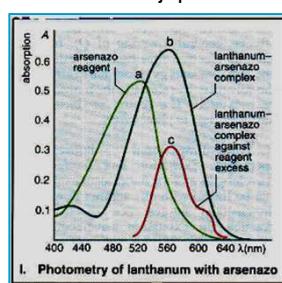
zbroj:	274 nm
--------	--------

predviđena vrijednost:	$\lambda_{\text{maks}} = 274 \text{ nm}$
------------------------	--

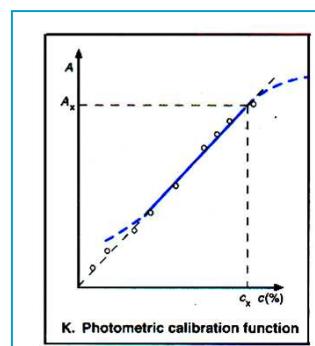
eksperimentna vrijednost:	$\lambda_{\text{maks}} = 276 \text{ nm}$
---------------------------	--

## kvantitativna analiza

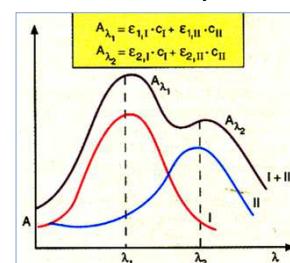
→ uzorak i "slijepi" uzorak



→ kalibracijska (baždarna) krivulja



→ analiza smjese

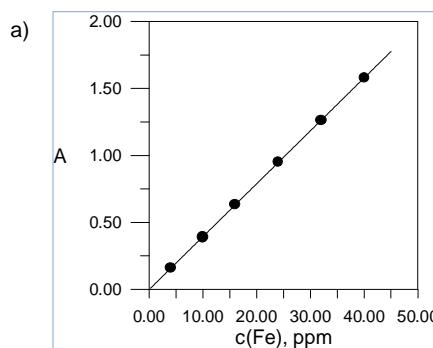


3. Razrjeđivanjem standardne otopine željeza(II) pripremljene su otopine koncentracija navedenih u priloženoj tablici. Kompleks željeza i 1,10-fenantrolina pripravljen je pomoću alikvota od 25,00 ml navedenih otopina, nakon čega su sustavi razrijeđeni na 50,00 ml. Izmjerene su apsorbancije tako pripravljenih otopina pri 510 nm.

koncentracija željeza (II) u originalnim uzorcima / ppm	$A_{510}$ ( $b = 1,00$ cm)
4,00	0,160
10,00	0,390
16,00	0,630
24,00	0,950
32,00	1,260
40,00	1,580

- a) Pomoću eksperimentnih podataka nacrtajte kalibracijsku krivulju.
- b) Pomoću metode najmanjih kvadrata odredite jednadžbu koja povezuje izmjerenu apsorbanciju i koncentraciju željeza(II).
- c) Izračunajte standardnu devijaciju regresije.
- d) Izračunajte standardnu devijaciju nagiba.

rješenje:



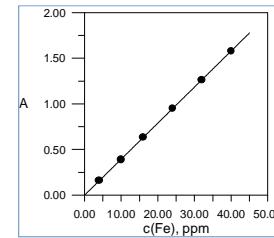
b) jednadžba pravca:  $A_{510} = 0,03949 c_{\text{Fe}} - 0,001008$

c) standardno odstupanje nagiba:  $s_a = 1,1 \times 10^{-4}$   
 standardno odstupanje odsječka:  $s_c = 2,7 \times 10^{-3}$

4. Metoda opisana u prethodnom zadatku uporabljena je za određivanje željeza u alikvotima od 25.00 ml izvorske vode. Odredite koncentraciju (ppm Fe) u uzorku kojemu je izmjerena apsorbancija 0,143 ( $b = 1,00 \text{ cm}$ ). Odredite standardnu devijaciju izračunate koncentracije. Ponovite račun uz pretpostavku da je apsorbancija srednja vrijednost tri mjerena.

iz prethodnog zadatka:

$$A_{510} = 0,03949 c_{\text{Fe}} - 0,001008$$



rješenje:

konzentracija željeza:

$$c = 3,65 \text{ ppm}$$

relativno standardno odstupanje (1 mjereno):

$$S_c = 2,8 \%$$

relativno standardno odstupanje (3 mjerena):

$$S_c = 2,1 \%$$

## ANALIZA SMJESE

Lambert-Beerov zakon može se primjeniti na otopine koje sadrže više od jedne tvari koja apsorbira

### uvjeti:

- nepostojanje međudjelovanja između pojedinačnih sastojaka smjese
- postojanje dobro odvojenih valnih duljina apsorpcijskih maksimuma

rezultat: aditivnost apsorbancija

$$A_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} c_{ij}$$

### osnovni odnosi:

$$A_{\text{ukupno}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = a_1 b_1 c_1 + a_2 b_2 c_2 + \dots + a_n b_n c_n$$



$n$  = broj sastojaka smjese

$i = \lambda$  smjese

$j$  = pojedinačne apsorbancije sastojaka

→ dvokomponentna smjesa:

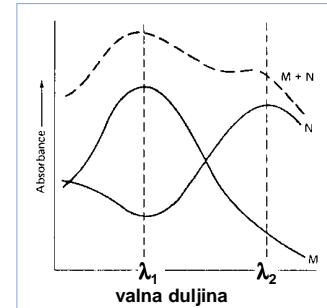
- pretpostavka  $\Rightarrow b = 1 \text{ cm}$
- mjerena se obavlja pri 2 valne duljine

$$\begin{aligned} A_1 &= a_{11}c_1 + a_{12}c_2 \\ A_2 &= a_{21}c_1 + a_{22}c_2 \end{aligned}$$

→ određe se molarni apsorpcijski koeficijenti za **M** i **N** pri valnim duljinama  $\lambda_1$  i  $\lambda_2$  (znatna razlika u apsorbancijama dva pojedinačna spektra)

→ apsorbancija smjese izmjeri se pri te dvije valne duljine

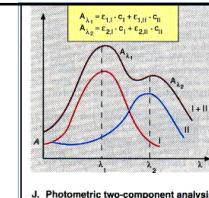
→ primjer:  
spekti tvari **M**, **N** i smjese **M+N**



*u novije vrijeme ⇒ derivacijska analiza*

5. Istodobno određivanje kobalta i nikla može se temeljiti na apsorpciji njihovih pojedinačnih kompleksa s 8-hidroksikinolinom. Molarni apsorpcijski koeficijenti koji odgovaraju njihovim apsorpcijskim maksimumima su:

kompleks sa 8-hidroksikinolinom	$a / \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	
	365 nm	700 nm
Co	3529	428.9
Ni	3228	10.2



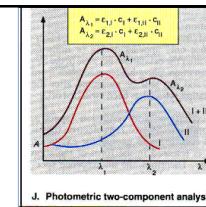
Izračunajte koncentraciju (mol/l) kobalta i nikla u otopini njihove smjese čije izmjerene apsorbancije ( $b = 1 \text{ cm}$ ) iznose  $A_{365} = 0,602$  i  $A_{700} = 0,044$ .

rješenje:

osnovne jednadžbe:

$$A_{365} = a_{\text{Co}365}c_{\text{Co}} + a_{\text{Ni}365}c_{\text{Ni}}$$

$$A_{700} = a_{\text{Co}700}c_{\text{Co}} + a_{\text{Ni}700}c_{\text{Ni}}$$



$$0,602 = 3529c_{\text{Co}} + 3228c_{\text{Ni}}$$

$$0,044 = 428,9c_{\text{Co}} + 10,2c_{\text{Ni}}$$

$$c_{\text{Ni}} = 7,58 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$c_{\text{Co}} = 1,01 \times 10^{-4} \text{ M}$$

## FOTOMETRIJSKA I SPEKTROFOTOMETRIJSKA TITRACIJA

**svrha:** određivanje završne točke titracije

**zahtjev:** jedan ili više reaktanata ili produkata apsorbiraju zračenje, ili se primijeni indikator koji apsorbira

**podjela:** izravna (apsorpcija reaktanata i/ili produkata) i neizravna (indikator)

**titracijska krivulja:** grafički prikaz *apsorbancije* kao funkcije *volumena titranta*

**uvjet:** titracijski sustav mora biti *u skladu s Lambert-Beerovim zakonom* (zbog linearnosti dijelova krivulja i mogućnosti određivanja završne točke ekstrapolacijom ravnih dijelova krivulje)

**korekcija:** ukoliko postoji velika promjena volumena za vrijeme titracije, treba apsorbanciju **pomnožiti s korigiranim volumenom**  $(V+v)/V$ , gdje je  $V$  početni volumen otopine, a  $v$  je volumen dodanog titranta

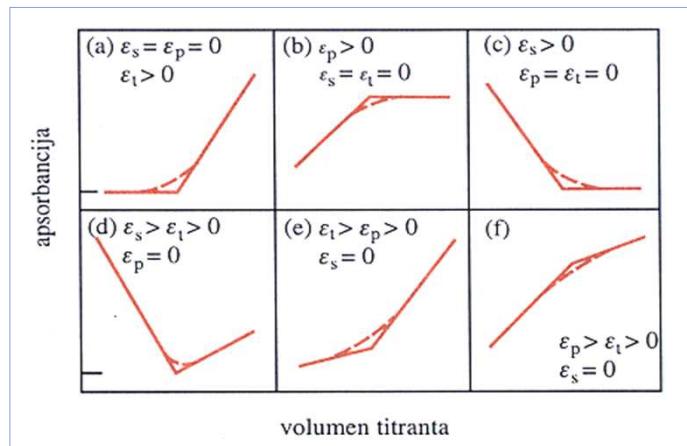
**instrumenti:** fotometri i spektrofotometri

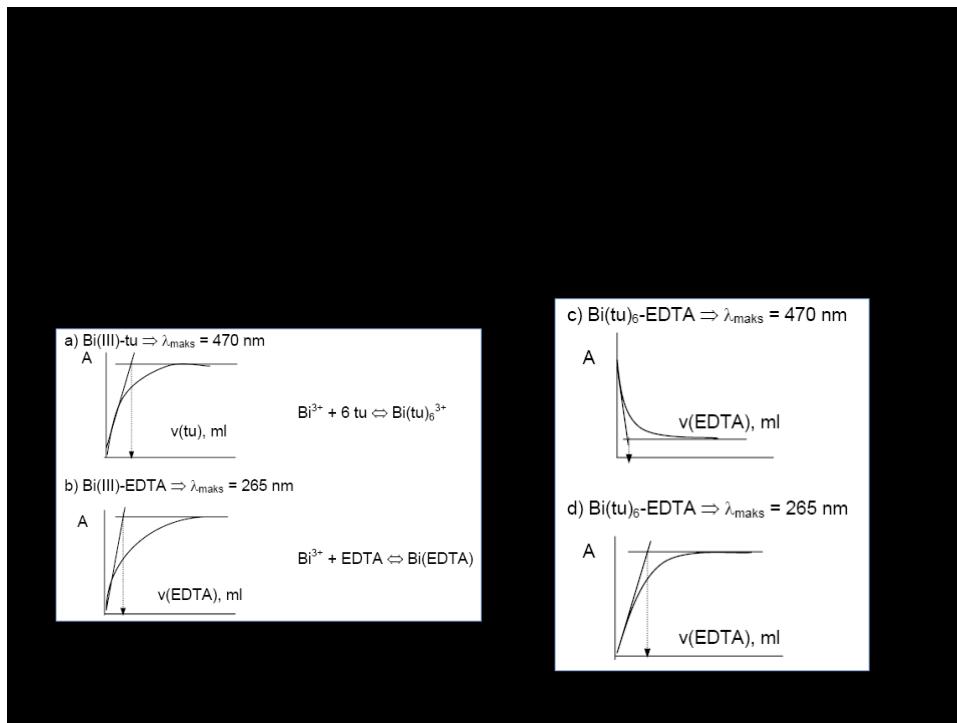
**primjena:** prikladno za sve tipove reakcija (redoks, neutralizacijske, kompleksometrijske, taložne titracije)

**prednosti:**

- ⇒ smanjena mogućnost interferencija jer se mjeri promjena apsorbancije
- ⇒ eksperimentni podaci se skupljaju izvan područja ekvivalencije, pa konstanta ravnoteže reakcije ne mora biti tako povoljna kao za titracije koje ovise o promatranju blizu točke ekvivalencije (na pr. potenciometrijska titracija, promjena boje indikatora)
- ⇒ mogu se titrirati razrijeđene otopine

→ **primjer – reakcija:** Supstancija + Titrans  $\Leftrightarrow$  Produkt

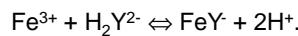




7. Poznati su podatci:

$$\begin{array}{ll} \text{Fe}^{3+} + \text{Y}^{4-} \Leftrightarrow \text{FeY}^{-} & K_f = 1,0 \times 10^{25}, \\ \text{Cu}^{2+} + \text{Y}^{4-} \Leftrightarrow \text{CuY}^{2-} & K_f = 6,3 \times 10^{18}. \end{array}$$

Samo kompleks CuY<sup>2-</sup> apsorbira pri 750 nm. Može li se i zašto Cu(II) primijeniti kao indikator za fotometrijsku titraciju željeza(III) s H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> prema reakciji:



odgovor:

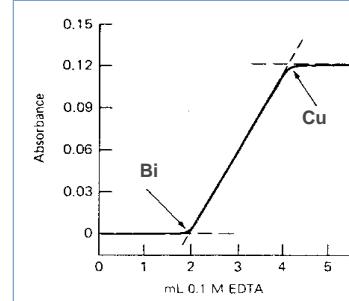
$K_f(\text{FeY}^-) \gg K_f(\text{CuY}^{2-}) \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$  titrira se bez promjene boje dok se sav Fe<sup>3+</sup> ne veže u FeY<sup>-</sup>, a tada mala količina prisutnog Cu<sup>2+</sup> naglo reagira sa suviškom H<sub>2</sub>Y<sup>2-</sup> tvoreći obojeni CuY<sup>2-</sup> koji apsorbira pri 750 nm

8. Fotometrijskom titracijom sa 0,1000 M EDTA određene su koncentracije bakra(II) i bizmuta(III) u smjesi. Pri 475 nm samo kompleks Cu(II)-EDTA snažno apsorbira. Iz priloženih eksperimentnih podataka za titraciju 20,00 ml navedene smjese odredite koncentracije Cu(II) i Bi(III).

$v$ (EDTA) / ml	$A_{475}$	$v$ (EDTA) / ml	$A_{475}$
0,0	0,000	2,5	0,030
0,3	0,000	3,0	0,060
0,7	0,000	3,7	0,102
1,2	0,000	3,8	0,108
1,6	0,000	4,0	0,120
2,1	0,003	4,2	0,125
2,2	0,010	4,5	0,125
2,3	0,017	5,0	0,125

rješenje:

iz grafičkog prikaza očitano:



$$V_1 = 2,15 \text{ ml}$$

$$V_2 = 4,15 - 2,15 \text{ ml} = 2,00 \text{ ml}$$

$V_1 \rightarrow$  kompleks Bi(III)-EDTA

$V_2 \rightarrow$  kompleks Cu(II)-EDTA

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

$$20 \times c_{\text{Bi}} = 2,15 \times 0,1000 \Rightarrow c_{\text{Bi}} = 1,075 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$20 \times c_{\text{Cu}} = 2,00 \times 0,1000 \Rightarrow c_{\text{Cu}} = 1,000 \times 10^{-2} \text{ M}$$

## SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE SASTAVA KOMPLEKSNOG SPOJA U OTOPINI

**svrha:** određivanje sastava kompleksnog iona u otopini i konstante tvorbe bez izolacije kompleksa u krutom stanju

- nema promjene ravnoteža u otopini
- primjena moguća za obojene i za neobojene kompleksne ione

**zahtjev:** sukladnost Lambert-Beer-ovom zakonu

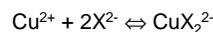
**metode:**

- metoda molnih omjera
- metoda kontinuirane varijacije (Jobova metoda)
- metoda omjera nagiba pravaca

9. Apsorpcijski spektar kompleksa  $\text{CuX}_2^{2-}$  ima apsorpcijski maksimum pri 480 nm. Uz uvjet da je koncentracija liganda veća od koncentracije metalnog iona 20 puta ili više, apsorbancija je pri toj valnoj duljini ovisna samo o koncentraciji Cu(II) i sustav je sukladan Beerovom zakonu u širokom koncentracijskom području.

Otopina koncentracije  $2,30 \times 10^{-4}$  M obzirom na  $\text{Cu}^{2+}$  i  $8,60 \times 10^{-3}$  M obzirom na  $\text{X}^{2-}$  ima apsorbanciju 0,690 mjerenu u kiveti debeline 1,00 cm. Druga otopina čije su koncentracije sastojaka  $2,30 \times 10^{-4}$  M  $\text{Cu}^{2+}$  i  $5,00 \times 10^{-4}$  M  $\text{X}^{2-}$  ima apsorbanciju 0,540 mjerenu pod istim uvjetima.

Na temelju tih podataka izračunajte uvjetnu konstantu ravnoteže za reakciju:



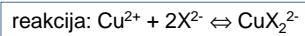
$$\begin{aligned}c_{\text{Cu}} &= 2,30 \times 10^{-4} \text{ M} \\c_X &= 8,6 \times 10^{-3} \text{ M} \\A &= 0,690\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}c_{\text{Cu}} &= 2,30 \times 10^{-4} \text{ M} \\c_X &= 5,00 \times 10^{-4} \text{ M} \\A &= 0,540\end{aligned}$$

$$a = \frac{A}{bc} = \frac{0,690}{2,3 \times 10^{-4}}$$

$a = 3 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$$\begin{aligned}c_{\text{ML}_2} &= \frac{A}{a} = \frac{0,540}{3 \times 10^3} \\c_{\text{ML}_2} &= 1,81 \times 10^{-4} \text{ M}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}c_{\text{MSI}} &= c_{\text{Mpoč}} - c_{\text{ML}_2} = \\&= 2,30 \times 10^{-4} - 1,81 \times 10^{-4} \\c_{\text{MSI}} &= 4,87 \times 10^{-5} \text{ M} \\c_{\text{LSI}} &= c_{\text{Lpoč}} - 2c_{\text{ML}_2} = \\&= 5,0 \times 10^{-4} - 2 \times 1,81 \times 10^{-4} \\c_{\text{LSI}} &= 1,38 \times 10^{-4} \text{ M}\end{aligned}$$

$$K_f = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}][\text{L}]^2} = \frac{1,81 \times 10^{-4}}{4,87 \times 10^{-5} (1,38 \times 10^{-4})^2}$$

$$K_f = 1,95 \times 10^8$$

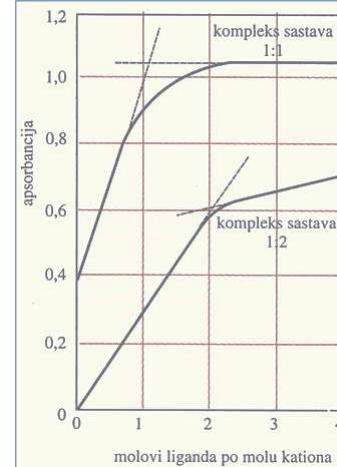
### metoda molnih omjera

→ pripravi se niz otopina u kojima je koncentracija jednog reaktanta (obično metalni ion) konstantna, a koncentracija drugoga se mijenja

→ grafički prikaz: apsorbancija prema omjeru molova reaktanata

→ sastav kompleksa je u sjecištu dvije ravne linije

mogu se odrediti stupnjevite konstante tvorbe, ako kompleksi imaju različite  $a$  i ako su im konstante dovoljno različite



10. Miješanjem otopina koje sadrže ligand L i kation  $M^{2+}$  dobiva se kompleksni spoj čiji se apsorpcijski maksimum pojavljuje pri 520 nm.

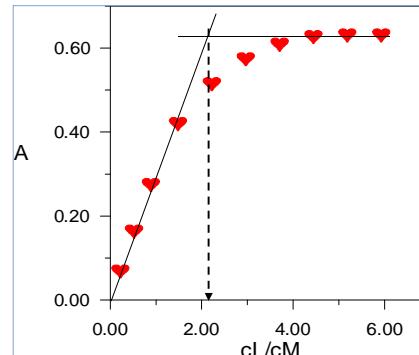
Pripravljen je niz otopina u kojima je koncentracija  $M^{2+}$  bila konstantna ( $1,35 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), a koncentracija liganda se mijenjala. Mjeranjem u kiveti debljine 1,00 cm dobiveni su podatci prikazani priloženom tablicom.

$c_L, \text{ mol dm}^{-3}$	$A_{520}$
$3,00 \times 10^{-5}$	0,068
$7,00 \times 10^{-5}$	0,163
$1,20 \times 10^{-4}$	0,274
$2,00 \times 10^{-4}$	0,419
$3,00 \times 10^{-4}$	0,514
$4,00 \times 10^{-4}$	0,573
$5,00 \times 10^{-4}$	0,608
$6,00 \times 10^{-4}$	0,626
$7,00 \times 10^{-4}$	0,630
$8,00 \times 10^{-4}$	0,630

- a) Koji je sastav kompleksnog spoja?  
 b) Izračunajte vrijednost uvjetne konstante nastajanja opisanog kompleksnog spoja.

$c_L/c_M$	$A$
0,222	0,068
0,519	0,163
0,889	0,274
1,481	0,419
2,222	0,514
2,963	0,573
3,704	0,608
4,444	0,626
5,185	0,630
5,926	0,630

grafički prikaz:



račun:  $\alpha = \frac{0,630}{1,35 \times 10^{-4}} = 4,67 \times 10^3 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

$$[\text{ML}_2] = \frac{0,514}{4,67 \times 10^3} = 1,10 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$K_f = \frac{[\text{ML}_2]}{[\text{M}][\text{L}]^2} = \frac{1,1 \times 10^{-4}}{2,5 \times 10^{-5} (8,0 \times 10^{-5})^2}$$

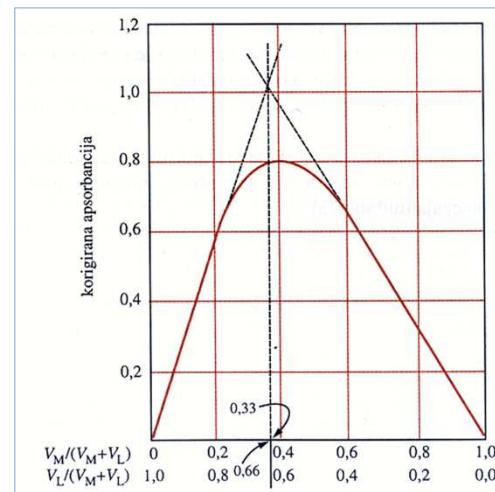
$$[\text{M}^{2+}] = 1,35 \times 10^{-4} - 1,10 \times 10^{-4} = 2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$K_f = 6,88 \times 10^{-8}$$

$$[\text{L}] = 3,00 \times 10^{-4} - 2 \times 1,10 \times 10^{-4} = 8,00 \times 10^{-5} \text{ M}$$

### metoda kontinuirane varijacije

- pripravi se niz otopina kationa i liganda u kojima je ukupan broj molova uvijek stalan, a molni omjer se sustavno mijenja
- grafički prikaz: apsorbancija prema koncentracijskom udjelu jedne od komponenata  
 $\Rightarrow c_M/(c_M + c_L)$
- sastav kompleksa je u sjecištu ravnih dijelova krivulje
- ako su početne koncentracije komponenata identične, tada se mogu primjeniti volumni omjeri  $[V_M]/(V_M + V_L)$

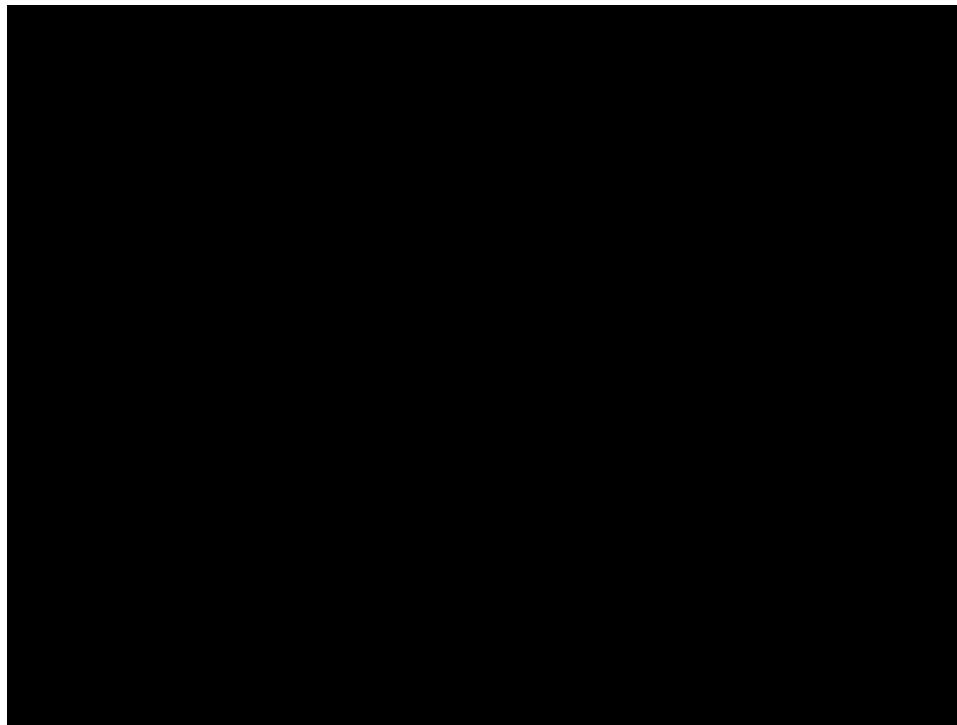


11. a) Bakar(II) tvori kompleksni spoj s ligandom  $H_2B$ . Pomoću eksperimentnih podataka prikazanih priloženom tablicom odredite sastav kompleksnog spoja ( $b = 1,00 \text{ cm}$ ).

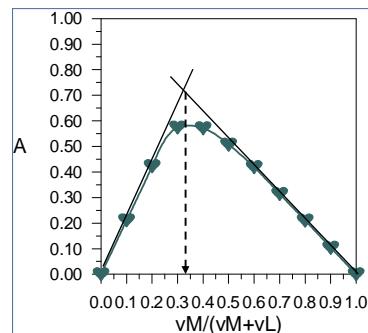
b) Izračunajte prosječnu molarnu apsorptivnost nastalog kompleksa, uz pretpostavku da je u područjima linearnih dijelova krivulje komponenta prisutna u manjoj količini potpuno vezana u kompleks.

c) Izračunajte uvjetnu konstantu nastajanja kompleksa,  $K_f$ , primjenom stehiometrijskih odnosa koji postoje pod uvjetima maksimalne apsorpcije.

otopina	volumen reaktanata, ml		$A_{475}$
	$8,00 \times 10^{-5} \text{ M Cu}$	$8,00 \times 10^{-5} \text{ M } H_2B$	
0	10,00	0,00	0,000
1	9,00	1,00	0,104
2	8,00	2,00	0,210
3	7,00	3,00	0,314
4	6,00	4,00	0,419
5	5,00	5,00	0,507
6	4,00	6,00	0,571
7	3,00	7,00	0,574
8	2,00	8,00	0,423
9	1,00	9,00	0,211
10	0,00	10,00	0,000



a) grafički prikaz:



→ očita se sjecište (0,33)  
→ izračuna se omjer volumnih  
udjela metala i liganda  
(0,33:0,66) →

$$M : L = 1 : 2$$

b) iz tablice izračunatih podataka:  

$$a = (2,60 \times 10^4 + 2,63 \times 10^4 + 2,62 \times 10^4 + 2,64 \times 10^4 + 2,64 \times 10^4) / 6 = 2,625 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

c)  $A_{ML_2} = 0,574;$

$$c_M = \frac{3 \times 8 \times 10^{-5}}{10} = 2,4 \times 10^{-5} \text{ M} \quad c_L = \frac{7 \times 8 \times 10^{-5}}{10} = 5,6 \times 10^{-5} \text{ M} \rightarrow$$

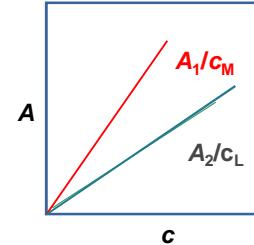
$$\Rightarrow c_{ML_2} = \frac{0,574}{2,625 \times 10^4} = 2,187 \times 10^{-5} \text{ M} \quad \Rightarrow c_{MSl} = 2,400 \times 10^{-5} - 2,187 \times 10^{-5} = 2,13 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$\downarrow \\ c_{L_{sl}} = 5,6 \times 10^{-5} - 2 \times 2,187 \times 10^{-5} = 1,226 \times 10^{-5} \text{ M}$$

rješenje:  $K_f = \frac{2,187 \times 10^{-5}}{2,13 \times 10^{-6} (1,226 \times 10^{-5})^2} = 6,83 \times 10^{10}$

### metoda omjera nagiba pravaca

- prikladno za slabe komplekse
- prikladno za sustave u kojima nastaje samo jedan kompleks
- **pretpostavka:** dodatkom velikog suviška bilo kojeg od reaktanata postiže se potpunost reakcije, a time i sukladnost Lambert-Beerovom zakonu



pretpostavljena reakcija:



pretpostavljena reakcija:

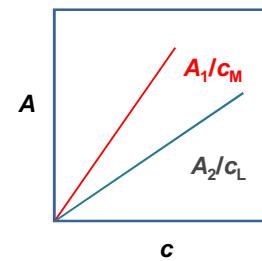


- **ligand u suvišku** ⇒ apsorbancija kompleksa ovisna o promjeni koncentracije metalnog iona
- nagib pravca:

$$\operatorname{tg} \alpha = A_1/c_M$$

- **metal u suvišku** ⇒ apsorbancija kompleksa ovisna o promjeni koncentracije liganda
- nagib pravca:

$$\operatorname{tg} \beta = A_2/c_L$$

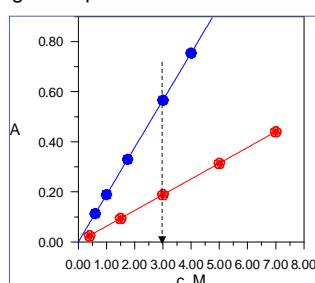


$$\rightarrow \text{konačan odnos: } \frac{A_1/c_M}{A_2/c_L} = \frac{ab \frac{c_M}{x}/c_M}{ab \frac{c_L}{y}/c_L} = \frac{y}{x} = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{\operatorname{tg} \beta}$$

12. Željezo(II) tvori kelat s ligandom P. Odredite sastav spoja  $\text{FeP}_n$  pomoću podataka priloženih u tablici ( $b = 1.00 \text{ cm}$ ).

$c_{\text{Fe(II)}} = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$		$c_P = 2,00 \times 10^{-3} \text{ M}$	
$c_P, \text{ mol l}^{-1}$	A	$c_{\text{Fe}}, \text{ mol l}^{-1}$	A
$4,00 \times 10^{-6}$	0,025	$6,00 \times 10^{-6}$	0,113
$1,50 \times 10^{-5}$	0,094	$1,00 \times 10^{-5}$	0,189
$3,00 \times 10^{-5}$	0,189	$1,75 \times 10^{-5}$	0,330
$5,00 \times 10^{-5}$	0,314	$3,00 \times 10^{-5}$	0,566
$7,00 \times 10^{-5}$	0,440	$4,00 \times 10^{-5}$	0,754

grafički prikaz:



račun:

$$\rightarrow \text{ligand u suvišku: } A_m = ab \frac{c_M}{m}$$

$$\rightarrow \text{metal u suvišku: } A_l = ab \frac{c_L}{l}$$

$\rightarrow$  omjer nagiba pravaca:

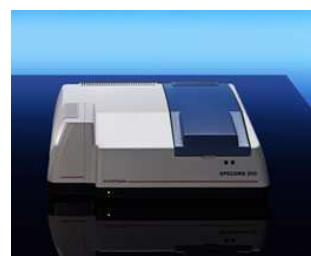
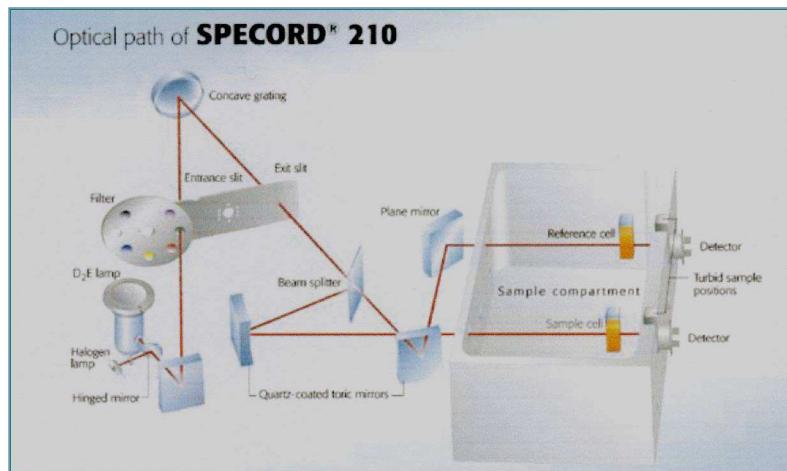
$$\frac{A_m/c_M}{A_l/c_L} = \frac{\frac{abc_M}{mc_M}}{\frac{abc_L}{lc_L}} = \frac{l}{m}$$

↓

$$\frac{0.566}{\frac{3 \times 10^{-5}}{0.189}} = \frac{0.566}{0.189} = \frac{2.99}{1}$$

↓

$$l : m = 3 : 1 \Rightarrow \text{ML}_3$$

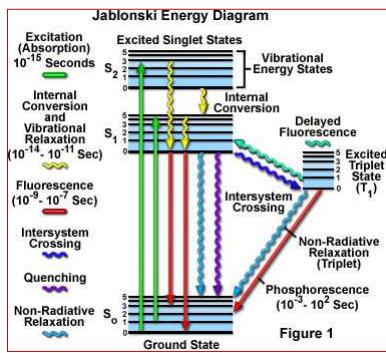


## SPEKTROFLUORIMETRIJA

fluorescencija → svojstvo nekih atoma i molekula da apsorbiraju zračenje određene valne duljine i potom emitiraju zračenje veće valne duljine

emisija se odvija nakon kratkog vremenskog razdoblja → fluorescencijsko vrijeme trajanja (vremenska ljestvica!)

fluorescencijski proces → tri osnovna stupnja odvojena u vremenskoj ljestvici  
 pobuda (ekscitacija)  
 vibracijska relaksacija  
 emisija fotona duljih valnih duljina i povratak u osnovno stanje



<http://www.olympusconfocal.com/theory/fluoroexciteemit.html>

Energijske razine uključene u apsorpciju i emisiju zračenja uzorka klasično se prikazuju energijskim dijagramom po Jablonskom (shema), u čast poljskom fizičaru Aleksandru Jablonskom.



Alexander Jablonski  
(1898-1980)  
(Ukrajina)

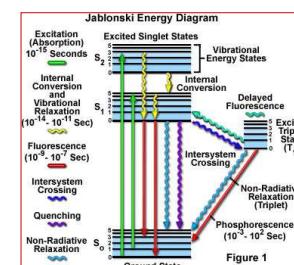
- fluorescencija → visokokonjugirane policikličke aromatske molekule (rigidne strukture)

- svaka pojedina molekula posjeduje nekoliko različitih elektronskih stanja (S<sub>0</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>), ovisno o sveukupnoj elektronskoj energiji i simetriji različitih elektronskih spinskih stanja

- svako elektronsko stanje se dijeli u niz vibracijskih i rotacijskih energijskih stanja povezanih s atomskim jezgrama i veznim orbitalama

- osnovno stanje → za većinu organskih molekula je elektronski singlet sa sparskim elektronima

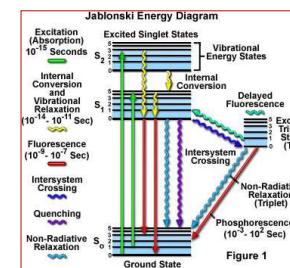
- pri sobnoj temperaturi → malo molekula ima dovoljno unutrašnje energije za postizanje bilo kojeg stanja osim najnižeg vibracijskog stanja osnovnog stanja → pobudni procesi obično potječu iz tog energijskog stanja



apsorpcija energije → odvija se između blisko smještenih vibracijskih i rotacijskih razina pobuđenih stanja u različitim molekulskim orbitalama

tipičan dijagram po Jablonskom prikazuje singletno osnovno stanje  $S_0$ , te prvo i drugo pobuđeno singletno stanje,  $S_1$  i  $S_2$  (skupina horizontalnih linija – elektronska i vibracijska energijska stanja – rotacijske energije su izostavljene)

prijelazi između stanja prikazani su ravnim ili valovitim strelicama  
ravne strelice → apsorpcija ili emisija fotona (praktički trenutačan proces)  
valovite strelice → molekulska unutrašnja pretvorba (konverzija) ili relaksacijski proces bez otpuštanja zračenja (znatno dulji proces na vremenskoj skali)

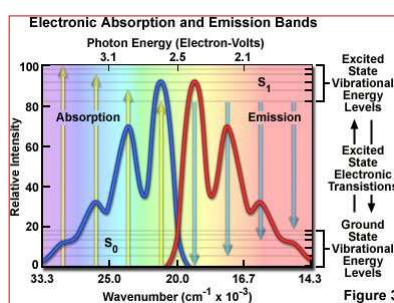


hipotetički apsorpcijski spektar (plavo) nastaje zbog nekoliko favoriziranih elektronskih prijelaza iz osnovnog stanja u najniže pobuđeno stanje ( $S_0$  i  $S_1$ )  
žute linije → prijelazi iz najnižeg vibracijske razine osnovnog stanja u više vibracijske energijske razine pobuđenog stanja

apsorpcijski spektar = pobudni (ekscitacijski) spektar

snimanje emisijskog spektra (fluorescencijskog – crvena linija) → pobuda jednom valnom duljinom, ponajprije valnom duljinom najviše apsorpcije

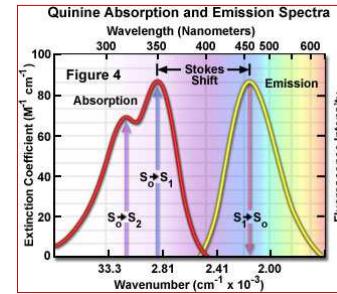
pobudni i emisijski spektar → raspodjela vjerojatnost da će se foton neke kvantne energije apsorbirati i omogućiti u molekuli emisiju drugog fotona u obliku fluorescencijskog zračenja



otopine → detaljna vibracijska struktura se općenito gubi i ostaje emisijski spektar kao široka vrpca

vjerojatnost da se elektron emisijom vrati u određenu vibracijsku energijsku razinu osnovnog stanja slična je vjerojatnosti nalaženja tog elektrona u tom položaju, u osnovnom stanju, prije ekscitacije → **zrcalna slika**

apsorpcijski i emisijski spektar kinina  
 → prirodni antimalarijski agens, prvi poznati fluorescencijski spoj, fluorescencijska svojstva opisana 1845.  
 kinin se ne podvrgava pravilu zrcalne slike (samo jedan maksimum pri 460 nm)  
 → kratkovalna UV apsorpcija pri 310 nm nastaje zbog pobudnog prijelaza u drugo pobuđeno stanje ( $S_2$ ) iz kojeg se brzo opušta u najniže pobuđeno stanje  $S_1$   
 → fluorescencijska emisija se odvija samo iz najnižeg pobuđenog singletnog stanja



energija povezana s fluorescencijskim emisijskim prijelazima tipično je manja od one apsorpcijskih → rezultirajući emitirani fotoni imaju manju energiju i pomaknuti su prema višim valnim duljinama → **Stokesov pomak**

Sir George G. Stokes → prvi opisao fluorescenciju 1852. godine  
 → otkrio pomak valnih duljina prema višim vrijednostima



### Fluorescentne vrste

sve molekule koje apsorbiraju imaju eventualnu mogućnost fluorescencije – većina spojeva ne fluoresciira jer njihova struktura dopušta relaksaciju bez otpuštanja zračenja bržu od fluorescencijske emisije

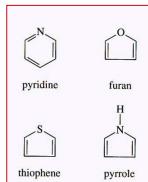
**kvantno iskorištenje (kvantni prinos; kvantna djelotvornost)** molekulske fluorescencije = omjer broja molekula koje fluoresciiraju i ukupnog broja pobuđenih molekula – ili omjer emitiranih fotona i apsorbiranih fotoma visokofluorescentne molekule (npr. fluorescein) imaju kvantni prinos približno jednak jedinici

#### temperatura i otapala

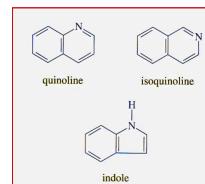
- kvantna djelotvornost fluorescencije opada s porastom temperature → povećane učestalosti kolizija pri povišenim temperaturama povećavaju vjerojatnost kolizijske relaksacije
- smanjenje viskoznosti otapala smanjuje kvantnu djelotvornost

### fluorescencija i struktura

- spojevi koji sadrže aromatske prstene
  - supstitucija mijenja svojstva  
(tablica!)
- neki alifatski i aliciklički spojevi kao i strukture s visoko konjugiranim dvostrukim vezama
- većina nesupstituiranih aromatskih ugljikovodika fluorescira u otopini → kvantni prinos se povećava s brojem prstena i stupnjem kondenzacije
  - najjednostavniji heterocikli ne fluoresciraaju



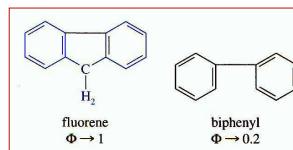
- kondenzirane strukture koje ih sadrže fluoresciraaju



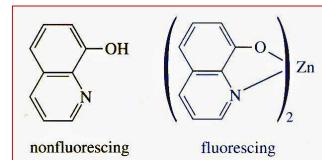
**Effect of Substitution on the Fluorescence of Benzene Derivatives\***

Compound	Relative Intensity of Fluorescence
Benzene	10
Toluene	17
Propylbenzene	17
Fluorobenzene	10
Chlorobenzene	7
Bromobenzene	5
Iodobenzene	0
Phenol	18
Phenolate ion	10
Anisole	20
Aniline	20
Anilinium ion	0
Benzoic acid	3
Benzonitrile	20
Nitrobenzene	0

→ fluorescencija je posebice povoljna u rigidnim molekulama  
→ rigidnost smanjuje brzinu relaksacije bez otpuštanja zračenja i time pogoduje fluorescenciji



→ rigidnost može objasniti povećanje fluorescencije nekih kelatnih agensa pri kompleksiranju s metalnim ionima



### Fluorescencijski intenzitet i koncentracija

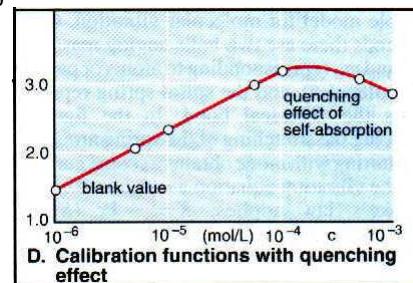
- snaga fluorescencijskog zračenja  $F$  proporcionalna je snazi zračenja pobudnog snopa koji se apsorbira u sustavu

$$F = K'(P_0 - P)$$

$P_0$  = snaga upadnog snopa  
 $P$  = snaga snopa nakon prolaza duljinom  $b$  sredstva

$K'$  = konstanta ovisna o kvantnoj djelotvornosti fluorescentnog sustava

- Beerov zakon  $\frac{P}{P_0} = 10^{-abc}$



- konačan odnos  $F = Kc$

→ gašenje fluorescencije  
 može biti prouzročeno interakcijom analita s fluorescencnim reagensom

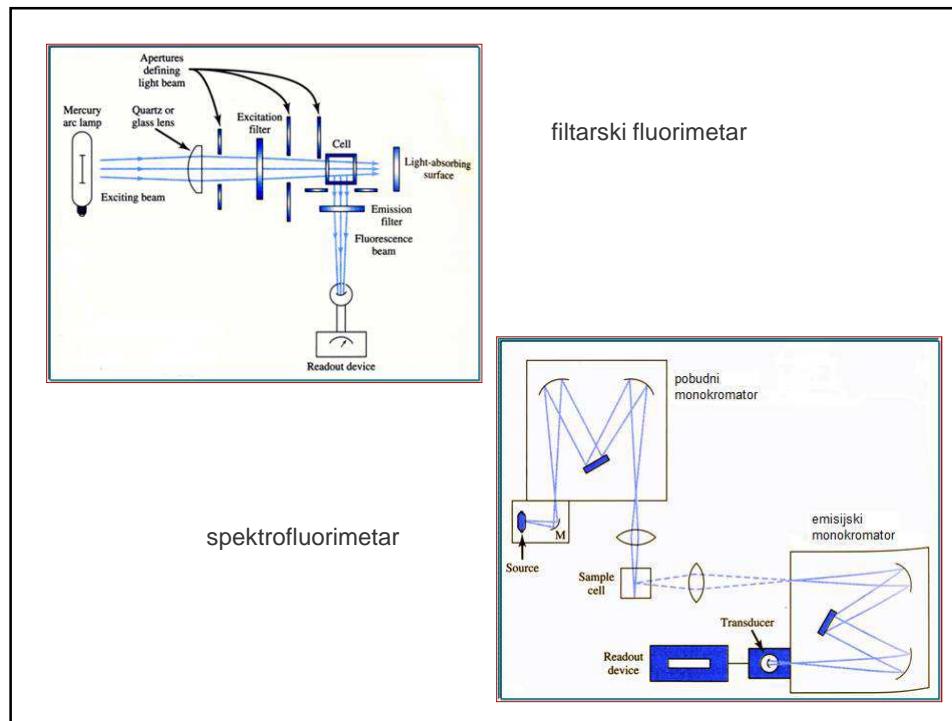
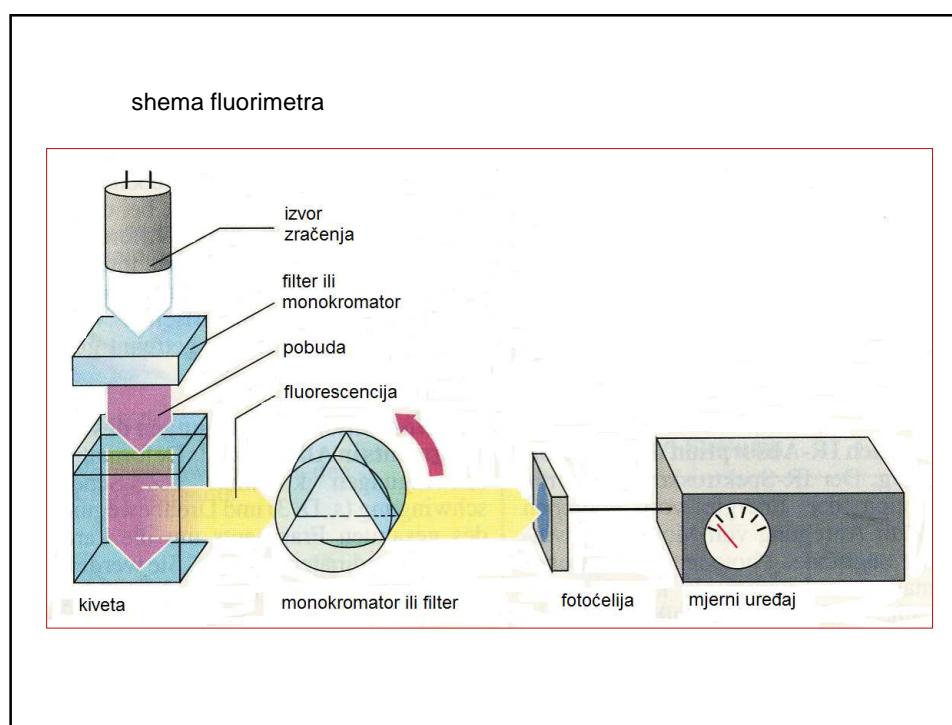
### primjena

kvantitativna analiza: anorganske, organske i biokemijske specije

Selected Fluorometric Methods for Inorganic Species\*

Ion	Reagent	Wavelength, nm		Sensitivity, μg/mL	Interference
		Absorption	Fluorescence		
Al <sup>3+</sup>	Alizarin garnet R	470	500	10.007	Be, Co, Cr, Cu, F <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Ni, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Th, Zr
F <sup>-</sup>	Al complex of Alizarin garnet R (quenching)	470	500	0.001	Be, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Th, Zr
B <sub>4</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	Benzoin	370	450	0.04	Be, Sb
Cd <sup>2+</sup>	2-(o-Hydroxyphenyl)-benzoxazole	365	Blue	2	NH <sub>3</sub>
Li <sup>+</sup>	8-Hydroxyquinoline	370	580	0.2	Mg
Sn <sup>4+</sup>	Flavanol	400	470	0.1	F <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , Zr
Zn <sup>2+</sup>	Benzoin	—	Green	10	B, Be, Sb, colored ions

\*From J. A. Dean, *Analytical Chemistry Handbook*, New York, McGraw-Hill, 1995, pp. 5.60–5.62.



13. U lijevke za odjeljivanje, od kojih je svaki sadržavao po 5 ml nepoznate otopine cinka, pipetirani su sljedeći volumeni standardne otopine cinka ( $c = 1,10 \text{ ppm}$ ): 0,00, 4,00, 8,00 i 12,00. Svaka tako pripravljena otopina ekstrahirana je s tri alikvota od po 5,00 ml  $\text{CCl}_4$  koji je sadržavao suvišak 8-hidroksikinolina. Pripadni ekstrakti sakupljeni su i svaka je otopina razrijeđena na 25,00 ml. Mjereni su fluorescencijski intenziteti:

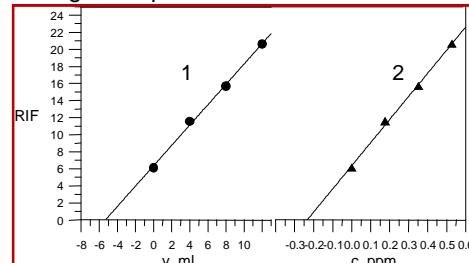
volumen stand. ot. Zn(II)	rel. fluor. intenzitet
0.00	6.12
4.00	11.16
8.00	15.68
12.00	20.64

- a) Grafički prikažite podatke.
- b) Izvedite jednadžbu metodom najmanjih kvadrata za napravljeni crtež.
- c) Izračunajte standardnu devijaciju nagiba i odsječka.
- d) Izračunajte koncentraciju cinka u uzorku nepoznate koncentracije.
- e) Izračunajte standardnu devijaciju rezultata dobivenog u d).

a)

$v_{\text{standard}}, \text{ml}$	$c_{\text{standard}}, \text{ppm}$	RIF
0.00	0.00	6.12
4.00	0.176	11.56
8.00	0.352	15.68
10.00	0.528	20.64

grafički prikazi:



$$\text{b) } \text{RIF} = 1.192 \times v_{\text{Zn}} + 6.35$$

$$\text{c) } s_m = 0.017; s_y = 0.15$$

$$\text{d) } c = 1.18 \text{ ppm Zn}$$

$$\text{e) } s_c = 0.025 \text{ ppm Zn}$$

1. grafički prikaz (RIF vs.  $v_{\text{standard}}$ )

podaci računalne statističke obrade:  
Fit 1: Linear,  $Y=B \cdot X+A$   
Equation:  
 $Y = 1.192 \cdot X + 6.348$   
Number of data points used = 4  
Regression sum of squares = 113.669  
Residual sum of squares = 0.29088  
Coef of determination, R-squared = 0.997448

račun koncentracije:  
očitano iz 1. grafičkog prikaza  $\Rightarrow$   
 $v_{\text{standard}} = 5.35 \text{ ml}$   
 $\frac{5.35 \times 1.10}{25} = 0.2354 \text{ ppm}$   
 $0.2354 \times 5 = 1.18 \text{ ppm Zn}$

2. grafički prikaz (RIF vs.  $c_{\text{standard}}$ )

podaci računalne statističke obrade:  
Fit 2: Linear,  $Y=B \cdot X+A$   
Equation:  
 $Y = 27.0909 \cdot X + 6.348$   
Number of data points used = 4  
Regression sum of squares = 113.669  
Residual sum of squares = 0.29088  
Coef of determination, R-squared = 0.997448

račun koncentracije:  
očitano iz 2. grafičkog prikaza  $\Rightarrow$   
 $c_{\text{standard}} = 0.235 \text{ ppm}$   
 $0.235 \times 5 = 1.18 \text{ ppm Zn}$

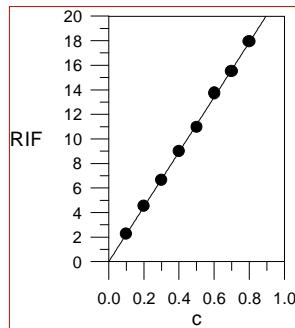
14. Reducirani oblik nikotinamid adenin dinukleotida (NADH) važan je i vrlo fluorescentan koencim. Njegov se apsorpcijski maksimum pojavljuje pri 340 nm, a emisijski pri 465 nm.

Pomoću niza standardnih otopina NADH dobiveni su podatci o fluorescencijskim intenzitetima prikazani tablicom:

$c_{\text{NADH}}, \mu\text{mol/l}$	relativni intenzitet
0.100	2,24
0.200	4,52
0.300	6,63
0.400	9,01
0.500	10,94
0.600	13,71
0.700	15,49
0.800	17,91

- a) Nacrtajte baždarnu krivulju.
- b) Izvedite jednadžbu metodom najmanjih kvadrata za napravljeni crtež.
- c) Izračunajte standardnu devijaciju nagiba i standardnu devijaciju regresije.
- d) Uzorak nepoznate koncentracije pokazuje vrijednost relativne fluorescencije 12,16. Izračunajte koncentraciju NADH u tom uzorku.
- e) Izračunajte relativnu standardnu devijaciju rezultata dobivenog u d).
- f) Izračunajte relativnu standardnu devijaciju rezultata iz d), uz pretpostavku da je podatak 12,16 srednja vrijednost tri mjerena.

a)



podaci računalne statističke obrade:

Fit 1: Linear,  $Y=B'X+A$   
Equation:  $Y = 22.3464 * X + 0.000357148$   
Number of data points used = 8  
Regression sum of squares = 209.732  
Residual sum of squares = 0.183182  
Coef of determination, R-squared = 0.999127

b)  $\text{RIF} = 22,35 \times c + 3,6 \times 10^{-4}$

c)  $s_m = 0.27$ ;  $s_r = 0.17$

d)  $\text{RIF} = 12,16 \Rightarrow c = 0,544 \mu\text{mol/l NADH}$

e)  $s_c = 0,0084 \mu\text{mol/l}$

f)  $s_c = 0,0054 \mu\text{mol/l}$

15. U četiri alikvota od po 5,00 ml uzorka vode dodano je po 0,00, 1,00, 2,00 i 3,00 ml standardne otopine NaF koja je sadržavala 10,0 ppb F<sup>-</sup>. Potom je u svaku od otopina dodano po 5,00 ml otopine koja je sadržavala snažno fluorescentan kompleks Al - Alizarin Garnet R, te su otopine nadopunjene do 50,00 ml. Izmjereni su fluorescencijski intenziteti pripravljenih otopina:

ml uzorka	ml stand. ot. F <sup>-</sup>	očitanje
5.00	0.00	68.2
5.00	1.00	55.3
5.00	2.00	41.3
5.00	3.00	28.8

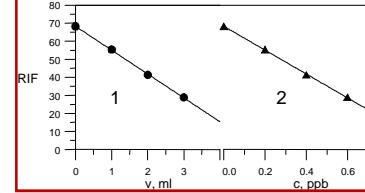
- a) Objasnite kemijsku pozadinu analitičkog postupka.
- b) Grafički prikažite podatke.
- c) Metodom najmanjih kvadrata odredite jednadžbu koja povezuje smanjenje fluorescencijskog intenziteta i volumen standardnog reagensa.
- d) Izračunajte standardnu devijaciju nagiba i odsječka.
- e) Izračunajte ppb F<sup>-</sup> u uzorku.
- f) Izračunajte standardnu devijaciju rezultata dobivenog u e).

a) gašenje fluorescencije → objasniti

b)

V <sub>standard</sub> , ml	C <sub>standard</sub> , ppm	RIF
0.0	0.0	68.2
1.0	0.2	55.3
2.0	0.4	41.3
3.0	0.6	28.8

grafički prikazi:



1. grafički prikaz (RIF vs. V<sub>standard</sub>)

podatci računalne statističke obradbe:  
Fit 1: Linear, Y=B\*X+A  
Equation:  
 $Y = -13.22 * X + 68.23$   
Number of data points used = 4  
Regression sum of squares = 873.842  
Residual sum of squares = 0.378  
Coef of determination, R-squared = 0.999568

2. grafički prikaz (RIF vs. C<sub>standard</sub>)

podatci računalne statističke obradbe:  
Fit 2: Linear, Y=B\*X+A  
Equation:  
 $Y = -66.1 * X + 68.23$   
Number of data points used = 4  
Regression sum of squares = 873.842  
Residual sum of squares = 0.378001  
Coef of determination, R-squared = 0.999568

c)  $RIF = -13,22 \times V_{\text{standard}} + 68,23$

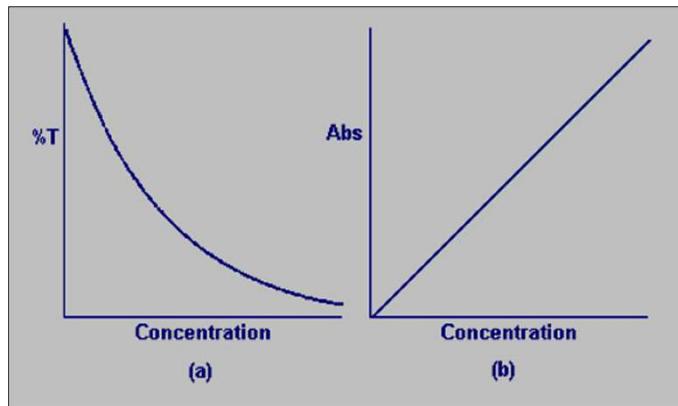
d)  $s_m = 0,19$ ;  $s_y = 0,43$ ;  $s_b = 0,36$

e)  $c = \frac{68,2 \times 0,2}{68,2 - 55,3} = 1,057 \text{ ppb F}^- \Rightarrow c = 1,057 \frac{50}{5} = 10,57 \text{ ppb F}^-$

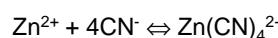
f)  $s_c = 0,16 \text{ ppb F}^-$

**DODATNI ZADACI I PITANJA**

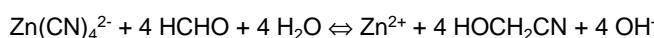
$$A = abc = -\log T$$



15. a) Uzorak (0,4085 g) koji je sadržavao olovo, magnezij i cink otopljen je i obrađen cijanidnim ionima koji tvorbom kompleksa maskiraju cink:



Titracija olova i magnezija zahtijevala je 42,22 ml 0,02064 M EDTA. Oovo je potom maskirano pomoću BAL (2,3-dimerkaptopropanol), a oslobođena EDTA titrirana je s 19,35 ml 0,007657 M otopinom magnezija. Konačno je uveden formaldehid za demaskiranje cinka



koji je potom titriran sa 28,63 ml 0,02064 M EDTA. Izračunajte sadržaj (%) sva tri metala u uzorku.

b) Može li se EDTA primijeniti kao titracijski reagens u spektrofotometrijskoj titraciji? Obrazložite!

rješenje:

$$\begin{aligned} w(\text{Zn}) &= 9,46 \% \\ w(\text{Pb}) &= 7,52 \% \\ w(\text{Mg}) &= 4,31 \% \end{aligned}$$

16. a) Uzorak 24-satnog urina razrijeđen je na 2,000 L. Nakon ugađanja kiselosti otopine na vrijednost pH 10 pomoću prikladnog pufera, alikvot od 10,00 ml titriran je sa 26,81 ml 0,003474 M EDTA.

U drugom alikvotu od 10,00 ml kalcij je kvantitativno istaložen kao  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , odfiltriran i ponovno otopljen u kiselini. Titracijom je utrošeno 11,63 ml otopine EDTA.

Dnevne količine od 15-300 mg magnezija i 50-400 mg kalcija u urinu normalne su vrijednosti. Je li uzorak analiziranog urina uzorak zdrave osobe?

b) Može li se EDTA primijeniti kao titracijski reagens u spektrofotometrijskoj titraciji? Obrazložite!

rješenje:

$$\begin{aligned} m(\text{Ca}) &= 324 \text{ mg} \\ m(\text{Mg}) &= 256 \text{ mg} \end{aligned}$$

17. Molarna apsorptivnost slabe kiseline HX ( $K_a = 1,00 \times 10^{-5}$ ) iznosi  $1,100 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pri 305 nm. Pri toj valnoj duljini sam kiselinski anion ne apsorbira. Pomoću izračunatih apsorbancijskih vrijednosti za  $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $5,00 \times 10^{-4} \text{ M}$  i  $2,00 \times 10^{-4} \text{ M}$  otopine HX predvidite hoće li sustav biti u skladu s Beerovim zakonom pri 305 nm ( $b = 1,00 \text{ cm}$ ). Objasnite!

odgovor:

Sustav je u skladu s Lambert-Beerovim zakonom za ovisnost pravih vrijednosti  $A$  i pravih vrijednosti  $c$  (ne za ovisnost mjerenih  $A$  i nazivnih  $c$ !).

18. Logaritam molarne apsorptivnosti acetona u etanolu iznosi 2,75. Izračunajte koncentracijsko područje acetona koje se može uporabiti, ako transmitancija mora biti veća od 10 % i manja od 90 %, uz primjenu kiveta od 1,50 cm.

rješenje:

$$c_1 = 1,185 \times 10^{-3} \text{ M}, c_2 = 5,43 \times 10^{-5} \text{ M}$$

19. Transmitancije otopina B i D supstancije X iznose 15,85 %, odnosno 50,12 %. U kojem omjeru treba pomiješati volumene otopina B i D za pripravu otopine, čija bi transmitancija iznosila 21,13 %? Pretpostavite da se sva mjerena obavljuju u istoj kiveti i pri istoj valnoj duljini.

rješenje:

$$V_B/V_D = 3,0$$

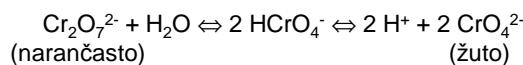
20. Spektrofotometrijski je analiziran sadržaj mangana u uzorku čelika. Za analizu je uzet 1,0000 g uzorka. Mangan je oksidiran u permanganovu kiselinu, a otopina je razrijeđena do točno 500 cm<sup>3</sup>. Pri valnoj duljini od 545 nm izmjerena je vrijednost apsorbancije 0,680 u kiveti debljine 2,0 cm.

- Ako je molarni apsorpcijski koeficijent permanganove kiseline pri 545 nm  $3 \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , koliko mangana (izraženo u %) sadrži uzorak čelika?
- Baždarna krivulja dobivena pomoću standardnih otopina KMnO<sub>4</sub> linearna je i prolazi kroz ishodište. Baždarna krivulja dobivena pomoću standardnih uzoraka čelika s različitim sadržajem mangana također je linearna, ali ne prolazi kroz ishodište. Mjerenjem standardnih uzoraka čelika s različitim sadržajem Mn, Cr, V i Mo dobiven je niz raspršenih točaka. Objasnite!
- Primjenom drugih analitičkih metoda utvrđeno je da je rezultat dobiven mjerenjem apsorbancije povišen u odnosu na stvarni sadržaj mangana. Nakon selektivne redukcije permanganata noga iona nađeno je da "slijepi" (referentni) uzorak ima apsorbanciju 0,160 mjerenu u kiveti debljine 4,0 cm. Koliki je pravi sadržaj mangana u uzorku čelika?
- 20,0 ml oksidirane otopine uzorka čelika spektrofotometrijski je titrirano pomoću 0,001 M otopine natrijevog arsenita, koji selektivno reducira permanganatni ion do mangana(II). Skicirajte i objasnite titracijsku krivulju.

rješenje: a)  $w = 0,311 \% \text{ Mn}$ ; c)  $w = 0,273 \% \text{ Mn}$ ; d)  $v = 4,99 \text{ ml}$

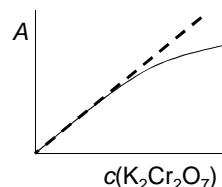
21. Apsorpcijski maksimum kalijevog bikromata pojavljuje se u vidljivom dijelu spektra pri 450 nm. Dvostrukim, trostrukim, odnosno četverostrukim razređivanjem 0,1000 M otopine  $KCr_2O_7$  priprave se otopine nazivnih koncentracija 0,0500 M, 0,0333 M, odnosno 0,025 M.

Skicirajte i objasnite baždarnu krivulju za spektrofotometrijsko određivanje kalijevog bikromata pri 450 nm, ako u otopinama pri razrjeđivanju postoje sljedeće ravnoteže:



Kako se mogu izbjegići poteškoće koje se javljaju?

riešenie:



- ⇒ odstupanje od linearnosti (dva su oblika ovisna o pH)
- ⇒ linearnost se postiže uz  $\text{pH} = \text{konst.}$  (pufer)

22. Podatci o molarnim apsorpcijskim koeficijentima za kobaltov i niklov kompleks sa 2,3-kinoksalinditiolem (L) prikazani su u tablici:

kompleks	$a, \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ( $\lambda=510 \text{ nm}$ )	$a, \text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ( $\lambda=656 \text{ nm}$ )
Co-L	36400	1240
Ni-L	5520	17500

Uzorak mase 0,425 g otopljen je i razrijeđen do 50,0 ml; alikvot od 25,0 ml obrađen je sa ciljem uklanjanja interferencija; nakon dodatka 2,3-kinoksalinditola otopina je nadopunjena do 50,0 ml. U kiveti od 1,00 cm izmjerena je apsorbancija tako pripravljene otopine, te su dobiveni podaci:  $A(510\text{ nm}) = 0,446$ ;  $A(656\text{ nm}) = 0,326$ . Izračunajte sadržaj kobalta i nikla u izvornom uzorku i rezultat analize izrazite u ppm.

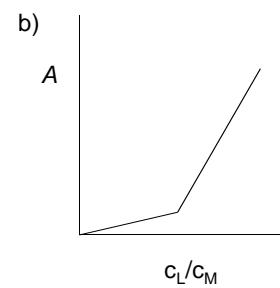
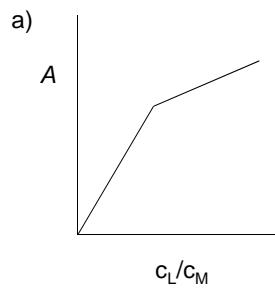
rješenje:

$c_1 = 496$  ppm Ni,  $c_2 = 264.2$  ppm Co

23. Skicirajte krivulje koje prikazuju određivanje sastava kompleksnog spoja  $M_xL_y$  metodom molarnih omjera, uz konstantnu koncentraciju metalnih iona u pripravljenim otopinama, ako je:

- a)  $a_{MxLy} > y a_L$ ;
- b)  $a_{MxLy} < y a_L$ .

rješenje:



24. Prikazani podaci prikupljeni su spektrofotometrijskom titracijom 10,00 ml Pd(II) sa  $2,44 \times 10^{-4}$  M nitrozo R (O.W. Williams, M.M. Oldham, *Anal. Chem.*, **43** (1971) 262):

volumen reagensa, ml	$A_{500}$
0,00	0,000
1,00	0,147
2,00	0,271
3,00	0,375
4,00	0,371
5,00	0,347
6,00	0,325
7,00	0,306
8,00	0,289

Izračunajte koncentraciju Pd(II) u ishodnoj otopini, ako u obojenom titracijskom produktu omjer liganda i metala iznosi 2:1.

rješenje:

$$c = 3,66 \times 10^{-5} \text{ M Pd}$$

25. a) Primijenite sljedeće apsorbancijske podatke ( $b = 1 \text{ cm}$ ) za određivanje omjera liganda i kationa u kompleksnom spoju koji tvori Co(II) s bidentatnim ligandom Q:

otopina	volumen reaktanata, ml		
	$9,50 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{Co}^{2+}$	$9,50 \times 10^{-3} \text{ M}$ Q	$A_{560}$
0	10,00	0,00	0,000
1	9,00	1,00	0,094
2	8,00	2,00	0,193
3	7,00	3,00	0,291
4	6,00	4,00	0,387
5	5,00	5,00	0,484
6	4,00	6,00	0,570
7	3,00	7,00	0,646
8	2,00	8,00	0,585
9	1,00	9,00	0,295
10	0,00	10,00	0,000

b) Izračunajte prosječnu vrijednost molarne apsorptivnosti opisanog kompleksa; pri tome pretpostavite da su one vrste koje su prisutne u manjim količinama, potpuno vezane u kompleksni spoj u mjerenim otopinama kojima odgovaraju linearni dijelovi krivulje.

c) Izračunajte  $K_f$  kompleksa primjenom stehiometrijskih odnosa koji postoje pod uvjetima maksimalne apsorbacije.

d) Ukratko objasnite princip opisane analitičke metode.

rješenje: a) sastav kompleksa:  $\text{ML}_3$ ; b)  $a = 3054 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ; c)  $\log K_f = 10,57$

26. Sljedeći eksperimentni podatci dobiveni su pri određivanju sastava kompleksnog spoja koji Ni(II) tvori s 1-ciklopenten-1-ditiokarboksilnom kiselinom (CDA).

$C_{\text{CDA}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$		$C_{\text{Ni}} = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$	
$C_{\text{Ni}}, \text{M}$	$A_{530}$	$C_{\text{CDA}}, \text{M}$	$A_{530}$
$5,00 \times 10^{-6}$	0,051	$9,00 \times 10^{-6}$	0,031
$1,20 \times 10^{-5}$	0,123	$1,50 \times 10^{-5}$	0,051
$3,50 \times 10^{-5}$	0,359	$2,70 \times 10^{-5}$	0,092
$5,00 \times 10^{-5}$	0,514	$4,00 \times 10^{-5}$	0,137
$6,00 \times 10^{-5}$	0,616	$6,00 \times 10^{-5}$	0,205
$7,00 \times 10^{-5}$	0,719	$7,00 \times 10^{-5}$	0,240

- a) Odredite sastav opisanog kompleksnog spoja.  
b) Ukratko objasnite primjenjenu analitičku metodu.

rješenje:

sastav spoja:  $\text{ML}_3$

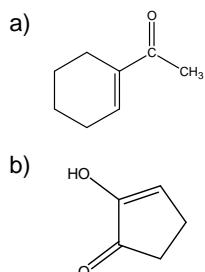
27. Prilikom određivanja sastava kompleksa metodom kontinuirane varijacije maksimalnu apsorbanciju je pokazao uzorak sljedećeg sastava: 3,0 ml  $1 \times 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$  otopine liganda u CH $_3$ COOH; 1,0 ml  $1 \times 10^{-2}$  mol dm $^{-3}$  otopine Ni $^{2+}$  u vodi; 5,0 ml etanola; 1,0 ml vode.

- a) Kako treba odabratи sastav referentnog uzorka ("slijepi uzorak"), ako ligand apsorbira u blizini apsorpcijskog maksimuma kompleksa?
- b) Koji je sastav kompleksa?

rješenje:

- a) slijepi uzorak: 3,0 ml  $1 \times 10^{-2}$  M liganda +  
5,0 ml CH $_3$ CH $_2$ OH + 2,0 ml H $_2$ O;  
b) sastav kompleksa: ML $_3$

28. Pomoću podataka prikazanih priloženom tablicom odredite približan položaj apsorpcijskog maksimuma za sljedeće spojeve snimljene u etanolu.



rješenje:  
 $\lambda_1 = 237$  nm  
 $\lambda_2 = 249$  nm

vrijednosti apsorpcijskih maksimuma  
 $\alpha,\beta$ -nezasićenih karbonila

<i>osnovna vrijednost</i>	$\lambda$ , nm
ravolančani $\alpha,\beta$ -nezasićeni ketoni	215
šesteročlani ciklički $\alpha,\beta$ -nezasićeni ketoni	215
peteročlani ciklički $\alpha,\beta$ -nezasićeni ketoni	202
$\alpha,\beta$ -nezasićeni aldehydi	210
$\alpha,\beta$ -nezasićene karboksilne kiseline i esteri	195
<i>dodataci za supstituente</i>	$\lambda$ , nm
dvostruka veza u konjugaciji	+30
alkilna skupina, ostatak prstena u položajima:	$\alpha$ $\beta$
	+10 +12
polarne skupine: -OH	$\alpha$ $\beta$
	+35 +30
-OAc	$\alpha, \beta$
	+6
-OMe	$\alpha$ $\beta$
	+35 +30
<i>korekcija otapala</i>	$\lambda$ , nm
etanol	+0
dioksan	+5
kloroform	+1
voda	-8

29. Uzorak urina volumena 2,00 ml obrađen je reagensima koji s fosfatima daju obojenu otopinu, te je u odmjerenoj tikvici razrijeđen do 100 ml. Alikvot od 25,0 ml izmjerena je apsorbancija 0,428. Drugom alikvotu od 25,00 ml dodan je 1,00 ml otopine koja je sadržavala 0,0500 mg fosfata, te mu je izmjerena apsorbancija 0,517. Izračunajte sadržaj fosfata u uzorku urina (mg/ml).

rješenje:

$$c = 0,390 \text{ mg/ml}$$

30. Dvije tablete vitaminsko-mineralnog pripravka mase 6,08 g razorene su mokrim spaljivanjem u svrhu uklanjanja organskih tvari, a zatim razrijeđene do 1,00 L. Za analizu su uzeta dva alikvota od po 10,00 ml. Na temelju sljedećih spektrofotometrijskih podataka izračunajte prosječnu masu željeza u pojedinačnoj tabletici:

volumen dodanih reagenasa			A
Fe(III), 1.0 ppm	ligand	H <sub>2</sub> O	
0,00	25,00	15,00	0,492
15,00	25,00	0,00	0,571

rješenje:

$$m = 4,66 \text{ mg}$$

31. Reakcija paladija(II) sa 4,4'-bis(dimetilamino)tiobenzofenonom jedna je od osjetljivijih kromogenih reakcija ( $a = 2,12 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

- a) Izračunajte najmanju koncentraciju paladija (mol dm<sup>-3</sup>) koju se može odrediti mjerjenjem navedenog kompleksnog spoja u kiveti debljine 10 cm, ako najmanje moguće očitanje apsorbancije na mjernoj ljestvici spektrofotometra iznosi 0,001.
- b) Koja je najmanja masa paladija koju se ovim načinom može odrediti ukoliko volumen kivete iznosi 10 cm<sup>3</sup>?

rješenje:

$$\begin{aligned} a) \quad & c = 4,72 \times 10^{-10} \text{ M}, \\ b) \quad & m = 5,02 \times 10^{-7} \text{ mg} \end{aligned}$$

32. Otopina kelata  $[CuX_2]^{2+}$  u skladu je s Beerovim zakonom pri 575 nm u širokom koncentracijskom području. Pojedinačni sastojci mernog sustava ne apsorbiraju pri toj valnoj duljini. Otopina  $[CuX_2]^{2+}$  koncentracije  $3,4 \times 10^{-5} M$  ima transmitanciju 18,2 % izmjerenu u kiveti debijine 1,00 cm.

- Izračunajte apsorbanciju izmjerene otopine.
- Izračunajte apsorbanciju otopine  $[CuX_2]^{2+}$  čija transmitancija pri zadanoj valnoj duljini iznosi 36,4 %.
- Izračunajte apsorbanciju otopine u kojoj je koncentracija kelata jednaka polovici koncentracije prve opisane otopine.
- Izračunajte koncentraciju  $[CuX_2]^{2+}$  u otopini čija transmitancija pri zadanoj valnoj duljini iznosi 36,4 %.

rješenje:

- $A = 0,740$ ;
- $A = 0,439$ ;
- $A = 0,371$ ;
- $c = 2,01 \times 10^{-5} M$

33. Uz pretpostavku da vrijedi aditivnost apsorbancija dvokomponentne smjese, izvedite izraze za koncentracije komponenata M i N. Poznati su molarni apsorpcijski koeficijenti sastojaka M i N,  $a'_N$ ,  $a''_N$ ,  $a'_M$  i  $a''_M$ , te apsorbancije A' i A'' smjese komponenata M i N pri valnim duljinama  $\lambda'$  i  $\lambda''$ .

rješenje:

$$c_M = \frac{a'_N A'' - a''_N A'}{b(a''_M a'_N - a'_M a''_N)}$$

$$c_N = \frac{a''_M A' - a'_M A''}{b(a''_M a'_N - a'_M a''_N)}$$

34. Proučavanjem niza otopina koje su sadržavale čiste spojeve X i Y dobiveni su sljedeći spektrofotometrijski podatci ( $b = 1.00 \text{ cm}$ ):

podatci	otopine			
	(1)	(2)	(3)	(4)
$c_X, \text{M}$	$2,00 \times 10^{-4}$	0		
$c_Y, \text{M}$	0	$3,00 \times 10^{-4}$		
$A_{394} (\lambda_{\text{maks}} \text{ za } X)$	0,973	0,084	0,776	0,812
$A_{502}$ (izobestična točka)	0,364	0,546		0,602
$A_{610} (\lambda_{\text{maks}} \text{ za } Y)$	0,102	1,076	0,934	

- a) Izračunajte koncentracije X i Y u otopini (3).
- b) Izračunajte apsorbanciju otopine (3) u izobestičnoj točki.
- c) Izračunajte koncentracije X i Y u otopini (4).
- d) Kolika je apsorbancija otopine (4) pri 610 nm?

rješenje:

- a)  $c_X = 1,64 \times 10^{-4} \text{ M}, c_Y = 2,39 \times 10^{-4} \text{ M}$
- b)  $A = 0,701$
- c)  $c_X = 1,57 \times 10^{-4} \text{ M}, c_Y = 1,74 \times 10^{-4} \text{ M}$
- d)  $A = 0,705$

35. U čeliku se simultano mogu odrediti titan i vanadij u obliku njihovih peroksidnih kompleksa.

Pripravljeno je 50,00 ml otopine uzorka čelika mase 1,00 g koji sadrži 1,00 mg titana, te su izmjerene apsorbancije 0,269 pri 400 nm i 0,134 pri 460 nm.

Na isti način obrađen 1,00 g uzorka čelika koji sadrži 1,00 mg vanadija ima apsorbanciju 0,057 pri 400 nm i 0,091 pri 460 nm.

Za niz uzoraka čelika mase 1,00 g obrađenih na prethodno navedeni način izmjerene su sljedeće vrijednosti apsorbancija, pomoću kojih izračunajte maseni udio (%) vanadija i titana u svakom od uzoraka:

uzorak	$A_{400}$	$A_{460}$
1	0,172	0,116
2	0,366	0,430
3	0,370	0,298
4	0,640	0,436
5	0,902	0,570
6	0,600	0,660
7	0,393	0,215
8	0,206	0,130
9	0,323	0,177

rješenje:

uzorak	$w_V, \%$	$v_T, \%$
1	0,049	0,054
2	0,396	0,052
3	0,182	0,099
4	0,188	0,198
5	0,194	0,294
6	0,577	0,101
7	0,031	0,140
8	0,044	0,067
9	0,026	0,115

36. Količina željeza u izvorskoj vodi određena je sljedećim postupkom. U 25,0 ml uzorka dodana je dušična kiselina i suvišak KSCN, a tako dobivena otopina razrijeđena je do 50,00 ml.

Otopina željeza volumena 10,0 ml i koncentracije  $7,30 \times 10^{-4}$  M obrađena je na isti način.

Slaganje u boji postignuto je kada je duljina puta svjetlosti kroz otopinu standarda iznosila 2,62 cm, a duljina puta svjetlosti kroz uzorak 1,98 cm.

Izračunajte koncentraciju željeza (ppm) u uzorku izvorske vode.

rješenje:

$$c = 21,6 \text{ ppm}$$

37. Miješanjem otopina koje sadrže ligand L i kation  $M^{2+}$  dobiva se kompleksni spoj čiji se apsorpcijski maksimum pojavljuje pri 520 nm.

Pripravljen je niz otopina u kojima je koncentracija  $M^{2+}$  bila konstantna ( $c = 1,35 \times 10^{-4}$  M), a koncentracija L se mijenjala. Mjerenjem u kiveti debljine 1,00 cm dobiveni su sljedeći eksperimentni podatci:

$c_L, \text{M}$	$A_{520}$
$3,00 \times 10^{-5}$	0,068
$7,00 \times 10^{-5}$	0,163
$1,20 \times 10^{-4}$	0,274
$2,00 \times 10^{-4}$	0,419
$3,00 \times 10^{-4}$	0,514
$4,00 \times 10^{-4}$	0,573
$5,00 \times 10^{-4}$	0,608
$6,00 \times 10^{-4}$	0,626
$7,00 \times 10^{-4}$	0,630
$8,00 \times 10^{-4}$	0,630

- a) Koji je sastav kompleksa?  
 b) Izračunajte vrijednost uvjetne konstante tvorbe kompleksnog spoja.

rješenje:

- a)  $M : L = 1 : 2$ ;  
 b)  $K_f = 6,8 \times 10^8$

38. Skupina autora objavila je (Anal. Chem. 29 (1957) 1426) da torij(IV) tvori žuti kompleks s kvercetinom (3,3',5,7-pentahidroksiflavon), apsorpcijskog maksimuma pri 422 nm. Odredite sastav kompleksa na temelju sljedećih eksperimentnih podataka izmjerениh u kiveti debljine 1,00 cm:

$c_{\text{kvercetin}}, \text{M}$	$\text{A}$	$c_{\text{torij}}, \text{M}$	$\text{A}$
$(c_{\text{torij}} = \text{konst} = 5,7 \times 10^{-5} \text{ M})$		$(c_{\text{kvercetin}} = \text{konst} = 5,7 \times 10^{-5} \text{ M})$	
$6,0 \times 10^{-6}$	0,101	$4,0 \times 10^{-6}$	0,134
$1,1 \times 10^{-5}$	0,185	$9,0 \times 10^{-6}$	0,302
$1,5 \times 10^{-5}$	0,253	$1,6 \times 10^{-5}$	0,537
$2,0 \times 10^{-5}$	0,338	$2,0 \times 10^{-5}$	0,675
$2,5 \times 10^{-5}$	0,422	$2,3 \times 10^{-5}$	0,778

rješenje:  $\text{ThQ}_2$

39. Metoda kontinuirane varijacije primjenjena je za ispitivanje sastava vrsta koje apsorbiraju pri 480 nm u otopinama smjese željeza(III) i tiocijanatnog iona.

Priloženi podatci dobiveni su mjeranjem apsorbancija otopina pripravljenih miješanjem navedenih volumena  $1,90 \times 10^{-3} \text{ M}$  Fe(III) s odgovarajućim volumenima  $1,90 \times 10^{-3} \text{ M}$  kalijeva tiocijanata, da i se postigao ukupni volumen od 20,0 ml. U obje izvorne otopine koncentracija  $\text{HNO}_3$  iznosila je 0,02 M.

Pomoću priloženih podataka odredite sastav kompleksa.

$v_{\text{Fe(III)}}, \text{ml}$	$\text{A}$
0,00	0,000
2,00	0,183
4,00	0,340
6,00	0,440
8,00	0,501
10,00	0,525
12,00	0,493
14,00	0,435
16,00	0,336
18,00	0,185
20,00	0,002

rješenje:



40. Amini se mogu odrediti ukoliko im se brzine acetiliranja dovoljno razlikuju, a apsorpcijski maksimumi su im razlučeni.  
 Smjesa anilina i 2-naftilamina titrirana je anhidridom octene kiseline, a titracija je praćena pri valnoj duljini apsorpcijskog maksimuma 2-naftilamina. Anilin se brže acetilira. Eksperimentni podatci prikazani su tablično.  
 Odredite volumen anhidrida octene kiseline koji se može pripisati završetku titracije opisane smjese. Objasnite.

$v, \text{ ml}$	A
0,15	0,460
0,30	0,460
0,45	0,460
1,20	0,361
1,30	0,318
1,40	0,275
1,50	0,233
1,60	0,192
3,00	0,040
3,25	0,034
3,50	0,034
4,00	0,034

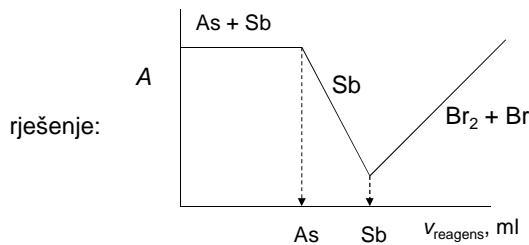
rješenje:

anilin:  $v = 1 \text{ ml}$ ; 2-naftilamin:  $v = 2 \text{ ml}$

41. Objavljena je metoda za određivanje smjese arsena(III) i antimona(III) u klorovodično kiseloj sredini, spektrofotometrijskom titracijom pomoću standardnog reagensa bromat-bromid pri 326 nm.

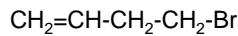
- ⇒ Arsen(III) se bromom oksidira u arsen(V) brže nego što se antimon(III) oksidira u antimon(V).
- ⇒ Antimon(III) tvori s kloridnim ionima kompleks kojemu se apsorpcijski maksimum nalazi pri 326 nm. Antimon(V), arsen(III) i arsen(V) ne tvore takve komplekse
- ⇒ Slobodni brom u prisutnosti suviška bromidnog iona apsorbira pri 326 nm. Sam bromidni ion ne apsorbira pri toj valnoj duljini.

Na temelju navedenih podataka skicirajte i opišite titračijsku krivulju.



42. Spoj formule  $C_4H_7Br$  ima jednu dvostruku vezu. Ultraljubičasti spektar spoja nema apsorpcijskih maksimuma pri valnim duljinama višim od 210 nm. Predložite strukturu spoja.

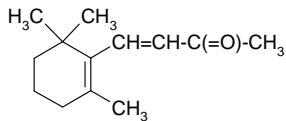
odgovor:



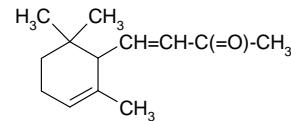
43. Na temelju sljedećih podataka i predloženih strukturnih formula odredite koji izomer je  $\alpha$ , a koji je  $\beta$ .

$$\alpha\text{-izomer} \quad \lambda_{\text{maks}} = 228 \text{ nm}; \quad a_{\text{maks}} = 14000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta\text{-izomer} \quad \lambda_{\text{maks}} = 296 \text{ nm}; \quad a_{\text{maks}} = 11000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$



strukturna formula I



strukturna formula II

44. Ukratko objasnite uporabu:

- metode unutrašnjeg standarda;
- metode dodatka standarda.

45. Ukratko objasnite:

- a) Boltzmannova raspodjela – značenje u analitičkoj kemiji;
- b) statistička obradba podataka – značenje u analitičkoj kemiji.

46. Što je općenito baždami dijagram i koja mu je uloga u analitičkoj kemiji?

47. Uloga statistike u analitičkoj kemiji.

48. Ukratko objasnite pojmove:

- baždarna krivulja;
- Gaussova raspodjela.

49. Objasnite:

- ⇒preciznost,
- ⇒točnost.

Navedite načine izražavanja preciznosti i točnosti analitičkih rezultata.

50. Objasnite metodu najmanjih kvadrata za dobivanje baždarne krivulje.

51. Definirajte:

- aritmetičku sredinu;
- medijan;
- standardnu devijaciju;
- prosječno odstupanje od srednje vrijednosti;
- relativnu standardnu devijaciju;
- apsolutnu pogrešku;
- relativnu pogrešku.

52. Što je elektromagnetsko zračenje? Kojim se parametrima opisuje?

53. Lambert-Beerov zakon. Izvod i analitičko značenje.

54. Može li se  $\text{Sn}^{2+}$  određivati fotometrijskom titracijom pomoću  $\text{MnO}_4^-$ ? Objasnite.

55. Skicirajte i objasnite krivulju koja opisuje fotometrijsku titraciju željeza(III) otopinom tiocijanatnog iona uz primjenu zelenog filtra. Zašto treba primijeniti zeleni filter?

56. Opišite metodu kontinuirane varijacije, kao spektrofotometrijsku metodu za određivanje sastava kompleksnog spoja u otopini.

57. Objasnite metodu molarnih omjera za određivanje sastava vrste koja apsorbira.

58. U postupku spektrofotometrijskog određivanja bezbojnog iona M, on reagira s kontroliranim velikim suviškom bezbojnog reagensa L (naboji su izostavljeni zbog jednostavnosti). U toj reakciji samo djelomice nastaje obojeni kompleksni spoj ML, konstante nastajanja  $K_f$ . Dokažite da je apsorbancija A proporcionalna ukupnoj analitičkoj koncentraciji  $c_M$ .

59. Ukratko objasnite Woodwardova pravila.

60. Objasnite podatke prikazane priloženom tablicom:

spoj	tip spoja	$\lambda_{\text{maks}}(\text{nm})$	$a_{\text{maks}} (\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	olefin	184	$\approx 10\ 000$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	diolefin	185	$\approx 20\ 000$
$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	diolefin	217	21 000