

ASTRID GOJMERAC IVŠIĆ

PRAKTIKUM ANALITIČKE KEMIJE II
(upute za rad u praktikumu za internu uporabu)

PRIPREMA STANDARDNE OTOPINE $c(\text{HCl}) \approx 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

Potreban pribor

Odmjerna tikvica od 1000 cm^3 (1 kom)
Odmjerna tikvica od 100 cm^3 (2 kom)
Lijevak
Menzura od 10 cm^3
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm^3 (3 kom)
Posudica za vaganje
Bireta od 50 cm^3
Pipeta od 20 cm^3
Staklena boca od 1000 cm^3

Potrebne reagensije

Natrijev karbonat, Na_2CO_3 p.a. (sušen 30-60 min na temperaturi $270\text{-}300^\circ\text{C}$ do konstantne mase)
Klorovodična kiselina, p.a.; $w(\text{HCl})=36\%$, $\rho(\text{HCl})=1,18 \text{ g cm}^{-3}$
Metiloranž, vodena otopina ($w=0,1 \%$)

Postupak

Priprema otopine približne koncentracije $c(\text{HCl}) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

9,0 ml HCl p.a. gustoće $1,18 \text{ g cm}^{-3}$ razrijedi se sa destiliranom vodom do 1000 cm^3 (najpogodnije u odmjernoj tikvici). Tako pripremljena otopina HCl čuva se u staklenoj boci na koju se napiše što sadrži.

Priprema otopine Na_2CO_3

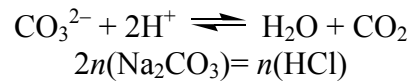
Oko 1,5 g osušenog Na_2CO_3 stavi se u posudicu za vaganje. Zatim se odvagne 0,5-0,6 g Na_2CO_3 (na 0,2 mg točno) na taj način, da se važe zatvorena posudica sa Na_2CO_3 , a zatim se isipa približno trećina sadržaja preko lijevka u odmjernu tikvicu od $100,00 \text{ cm}^3$. Posudica se oprezno poklopi i vrati u eksikator, te se nakon nekoliko minuta ponovo izvaže. Masa isipanog Na_2CO_3 dobije se iz razlike prve i druge odvage. Na_2CO_3 zaostao na lijevku ispere se destiliranom vodom u odmjernu tikvicu, otopi i nadopuni do oznake.

Titracija Na_2CO_3 s HCl - određivanje točne koncentracije HCl

Bireta se napuni otopinom HCl čija se točna koncentracija određuje. Pripremljena otopina Na_2CO_3 se promućka, a zatim se pipetira $20,00 \text{ cm}^3$ otopine u Erlenmeyerovu tikvicu od $250\text{-}300 \text{ cm}^3$, razrijedi s oko 20 cm^3 destilirane vode, doda 1-2 kapi otopine metiloranža i titrira s kiselinom koju se želi standardizirati. Titracija se vrši do promjene boje indikatora od žute u narančastu. Izvode se tri paralelne titracije. Koncentracija kiseline se izračuna iz srednje vrijednosti tri paralelne titracije.

Za kontrolu se ponovi postupak standardiziranja s još jednom odvagom Na₂CO₃ na gore opisani način. Dobivene vrijednosti za koncentraciju ne smiju se razlikovati za više od 1 %.

Reakcija:



Račun:

m_1 = masa posudice za vaganje prije odsipavanja Na₂CO₃

m_2 = masa posudice za vaganje nakon odsipavanja Na₂CO₃

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = m_1 - m_2$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ u } 20 \text{ cm}^3) = \frac{m}{5 \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = \frac{m}{5 \cdot 106,004}$$

$$n(\text{HCl}) = 2 \cdot n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

$$c(\text{HCl}) = \frac{n(\text{HCl})}{V(\text{HCl utrošen za titraciju})}$$

ODREĐIVANJE NATRIJEVE LUŽINE

Potrebni pribor

Odmjerna tikvica od 100 cm³
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm³
Pipeta od 20 cm³
Bireta od 50 cm³

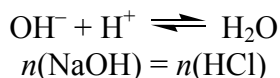
Potrebne reagensije

Standardna otopina c(HCl) \cong 0,1 mol dm⁻³
Metiloranž, vodena otopina (w = 0,1 %)

Postupak

Bireta se napuni standardnom otopinom HCl.
Uzorak za analizu se razrijedi destiliranom vodom na volumen od 100,00 cm³.
Otpipetira se 20,00 cm³ te otopine u Erlenmeyerovu tikvicu, doda 1-2 kapi metiloranža i titrira sa standardnom otopinom c(HCl) \approx 0,1 mol dm⁻³ do prijelaza boje indikatora od žute u narančastu. Izvode se tri paralelne titracije. Rezultat analize se izračuna iz srednje vrijednosti tri paralelne titracije.

Reakcija:



Račun:

Rezultati se predaju u mg NaOH koje sadrži 25 cm³ otopine

$$n(\text{HCl}) = c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$m(\text{NaOH u 25 cm}^3) = \frac{n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 25}{20}$$

ANALIZA SMJESE NaOH i Na₂CO₃

Potreban pribor

Odmjerna tikvica od 100 cm³
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm³
Pipeta od 20 cm³
Bireta od 50 cm³

Potrebne reagensije

Standardna otopina $c(\text{HCl}) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$
Otopina fenolftaleina u etanolu, $w=0,2 \%$
Miješani indikator (smjesa vodene otopine metiloranža $w=0,1 \%$ i vodene otopine indigo karmina $w=0,25 \%$ u volumnom omjeru 1:1)

Postupak

Bireta se napuni standardnom otopinom HCl.
Otpipetira se 20,00 cm³ uzorka koji sadrži smjesu NaOH i Na₂CO₃ u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³, doda 5 kapi otopine fenolftaleina i titrira sa standardnom otopinom $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ do prelaza boje od crvene u bezbojnu. Bezbojnoj otopini doda se 5 kapi miješanog indikatora (metiloranž + indigokarmin) i nastavi se titracija do promjene boje od zelene u sivu. Izvode se tri paralelne titracije.

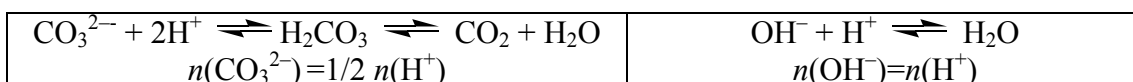
Reakcije

Titracijom sa standardnom otopinom kiseline može se uz upotrebu dva pogodna indikatora odrediti NaOH i Na₂CO₃ u smjesi koja osim navedenih tvari sadrži samo inertne nečistoće.

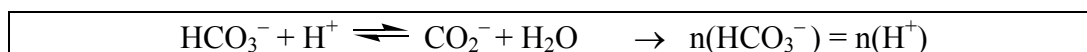
Titracijom uz fenolftalein kao indikator neutralizira se sva prisutna natrijeva lužina, a karbonati se prevode u hidrokarbonate.



Titracijom uz metiloranž neutralizira se sva prisutna lužina i karbonati do CO₂.



Fenolftalein je u neutralnom i slabo kiselom području bezbojan pa se titracija uz metiloranž može nastaviti iza titracije uz fenolftalein u istoj otopini. U tom slučaju volumen kiseline utrošen uz metiloranž odgovara samo reakciji prelaza hidrokarbonata u CO₂.



Račun

Treba odrediti masu Na_2CO_3 i masu NaOH koju sadrži 25 cm^3 analizirane otopine.

$$n_1(\text{HCl uz fenolftalein}) = \{n(\text{NaOH}) + n(\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-)\} = V_{\text{ff}}(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl})$$

$$n(\text{NaOH}) + n(\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^-) = x + y$$

$$n_2(\text{HCl uz mješani indikator}) = n(\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2): V_{\text{mi}}(\text{HCl}) \cdot c(\text{HCl})$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCO}_3^-) = n_2(\text{HCl uz mješani indikator}) = y$$

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ u } 25 \text{ cm}^3) = \frac{n(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot M(\text{Na}_2\text{CO}_3) \cdot 25}{20}$$

$$n(\text{NaOH}) = n_1(\text{HCl uz fenolftalein}) - n_2(\text{HCl uz mješani indikator})$$

$$m(\text{NaOH u } 25 \text{ cm}^3) = \frac{n(\text{NaOH}) \cdot M(\text{NaOH}) \cdot 25}{20}$$

		NaOH	←doda se fenolftalein
↓	↓	↓	
$(x+2y)$ $\text{cm}^3 \text{ HCl}$	$(x+y)$ $\text{cm}^3 \text{ HCl}$	$x \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ ↓	
		NaCl	Na_2CO_3
	↓		↓
	NaHCO_3		$y \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ ↓
			NaHCO_3
			fenolftalein mijenja boju doda se metiloranž
↓			↓
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$			$y \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ ↓
			$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
			← metiloranž mijenja boju

PRIPREMA STANDARDNE OTOPINE $c(\text{NaOH}) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

Potrebni pribor

Staklena boca od 1000 cm^3
Satno staklo
Erlenmeyerova tikvica od 200 cm^3
Pipeta od 20 cm^3
Bireta od 50 cm^3

Potrebne reagensije

NaOH p.a.
Standardna otopina $c(\text{HCl}) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$
Metiloranž, vodena otopina ($w = 0,1 \%$)

Postupak

Priprema otopine približne koncentracije

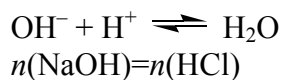
Na tehničkoj vagi na satnom staklu odvažuje se $4,5 \text{ g}$ NaOH i otopi u prokuhanoj i ohlađenoj destiliranoj vodi, te nadopuni na volumen od 1000 cm^3 . Otopina se čuva u dobro zatvorenoj staklenoj boci.

Standardiziranje sa standardnom otopinom $c(\text{HCl}) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$

Bireta se napuni standardnom otopinom HCl.

Otpipetira se $20,00 \text{ ml}$ otopine NaOH, koju se želi standardizirati, u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 ml , doda 1-2 kapi metiloranža i titrira sa standardnom otopinom $c(\text{HCl}) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ do promjene boje indikatora od žute u narančastu. Izvode se tri paralelne titracije.

Reakcija:



Račun:

$$n(\text{HCl}) = n(\text{NaOH})$$

$$c(\text{NaOH}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl utrošen za titraciju})}{V(\text{NaOH})}$$

ODREĐIVANJE FOSFORNE KISELINE

Potreban pribor

Odmjerna tikvica od 100 cm³
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm³
Pipeta od 20 cm³
Bireta od 50 cm³

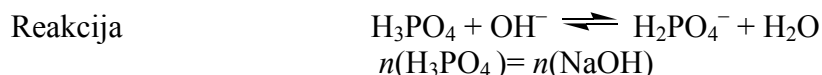
Potrebne reagensije

Standardna otopina $c(\text{NaOH}) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$
Otopina fenolftaleina u etanolu, $w=0,2 \%$
Miješani indikator (smjesa vodene otopine metiloranža $w=0,1 \%$ i vodene otopine indigo karmina $w=0,25 \%$ u volumnom omjeru 1:1)

Postupak

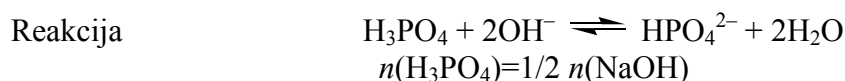
Titracija do prve točke ekvivalencije

Otpipetira se 20,00 cm³ otopine H₃PO₄ za analizu u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³, doda se 4-5 kapi miješanog indikatora, te se titrira sa standardnom otopinom $c(\text{NaOH}) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ do prelaza boje indikatora od ljubičaste u sivu. Izvode se dvije paralelne titracije.



Titracija do druge točke ekvivalencije

Otpipetira se 20,00 cm³ otopine H₃PO₄ za analizu u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³, doda se oko 5 kapi fenolftaleina, te se titrira sa standardnom otopinom $c(\text{NaOH}) \approx 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ do pojave blijedo crvene boje. Izvode se dvije paralelne titracije.



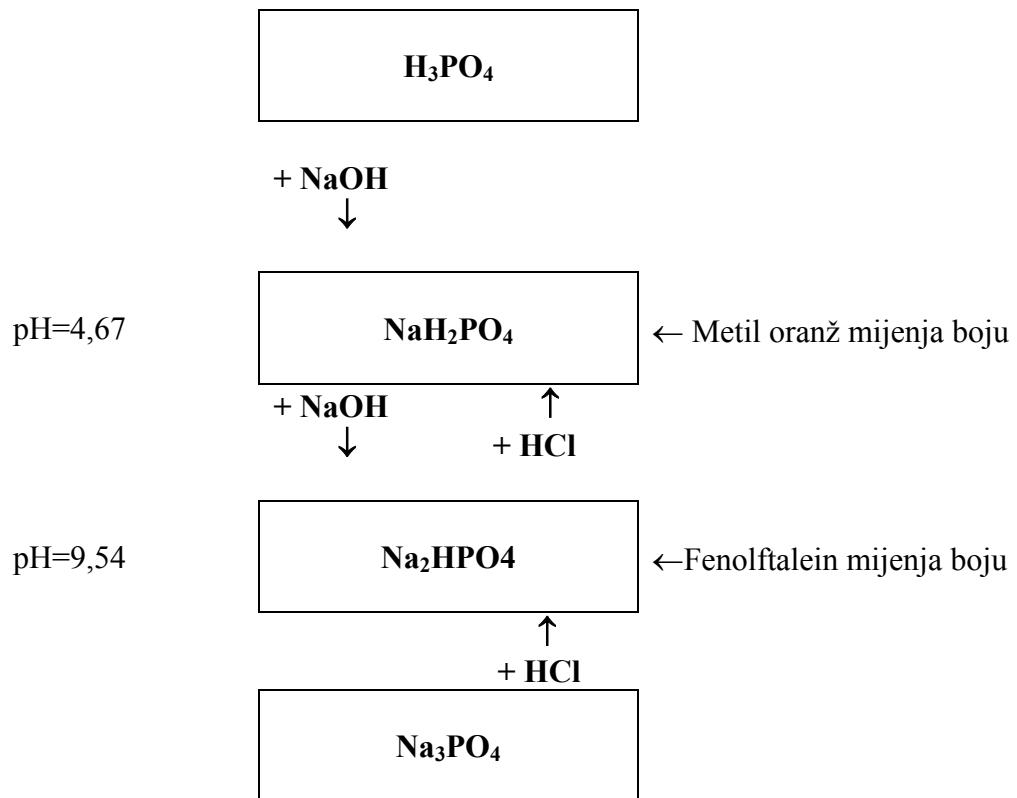
Račun

Rezultati se predaju u mg H₃PO₄ koje sadrži 25 cm³ analizirane otopine (posebno se izračuna rezultat dobiven titracijom do prve, odnosno do druge točke ekvivalencije).

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = n(\text{NaOH uz miješani indikator}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH uz miješani indikator})$$

$$n(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{1}{2} n(\text{NaOH uz fenolftalein}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH uz fenolftalein})$$

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ u } 25 \text{ cm}^3) = \frac{n(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot 25}{20}$$



H₃PO₄ ⇌	NaH₂PO₄ ⇌	Na₂HPO₄ ⇌	Na₃PO₄
$K_1=7,6 \times 10^{-3}$	$K_2=6,3 \times 10^{-8}$	$K_3=1,3 \times 10^{-12}$	

PRIPREMA STANDARDNE OTOPINE $c(\text{KMnO}_4) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

Potreban pribor

Čaša od 1 dm^3
Tamna staklena boca
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm^3
Stakleni filter lijevak
Pipeta od 20 cm^3
Bireta od 50 cm^3

Potrebne reagensije

KMnO_4 p.a.
 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ p.a.
Otopina $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$

Postupak

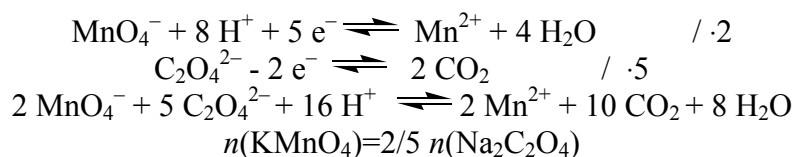
Priprema otopine približne koncentracije

Odvagne se $1,7 \text{ g KMnO}_4$ p.a. na tehničkoj vagi i otopi u 1 dm^3 destilirane vode. Otopina se ostavi stajati 7-10 dana, a zatim se filtrira i standardizira. Otopina se može pripremiti i bržim postupkom. U tom slučaju odvagne se gore navedena količina KMnO_4 i otopi u 1 dm^3 destilirane vode. Otopina se zagrije u čaši skoro do vrenja i drži na toj temperaturi oko 1 sat, a zatim se ostavi poklopljena satnim staklom još 2-3 sata (na hladnom). Otopina se nakon toga profiltrira preko staklenog ili azbestnog filtra u čistu tamnu staklenu bocu i dobro začepi staklenim ili polietilenskim čepom (guma, pluto, i papir ne smiju doći u dodir s otopinom).

Standardiziranje s $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$

Oko $0,34 \text{ g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ osušenog na $110 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase odvagne se na $0,2 \text{ mg}$ točno i otopi u oko 40 cm^3 destilirane vode (uz dodatak 1-2 kapi konc. H_2SO_4). Otopina se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 100 cm^3 i nadopuni destiliranom vodom do oznake. Zatim se otpipetira 20 cm^3 ove otopine u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm^3 , doda 20 cm^3 otopine H_2SO_4 koncentracije $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$, zagrije se na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ i titrira sa otopinom KMnO_4 čija se koncentracija određuje. Titrira se do pojave blijedo ružičaste boje koja se zadrži najmanje 30 sekundi.

Reakcija:



ODREĐIVANJE ŽELJEZA PREMA ZIMMERMANN-REINHARDTU-u

Potrebna pribor

Erlenmeyer tikvica od 250 cm³
Čaša od 400 cm³
Menzura od 100 cm³
Menzura od 10 cm³
Pipeta od 20 cm³
Bireta od 50 cm³

Potrebne reagensije

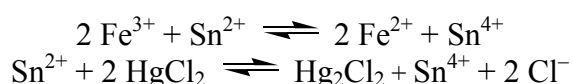
Otopina w(HgCl₂)=5 %
Otopina SnCl₂ (150 g SnCl₂ + 500 cm³ konc. HCl + H₂O do 1000 cm³)
Otopina prema Zimmermann-Reinhardt-u (70 g MnSO₄ · 4 H₂O + 125 cm³ konc. H₃PO₄ + 125 cm³ konc. H₂SO₄ + H₂O do 1000 cm³)
HCl (1:1)
Standardna otopina c(KMnO₄) = 0,01 mol dm⁻³

Postupak

Redukcija željeza

U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³ otpipetira se 20 cm³ uzorka, doda se 10 cm³ HCl (1:1) i otopina se zagrije skoro do vrenja. Vrućoj otopini se dodaje kap po kap otopina SnCl₂ dok otopina postane bezbojna, a zatim još jedna kap SnCl₂ u suvišku. U ohlađenu otopinu doda se u mlazu 10 cm³ 5 %-tne otopine HgCl₂. Nastaje bijeli svilenasti talog Hg₂Cl₂. Ako je talog siv ili izostane, otopina se baci i postupak se ponovi s alikvotnim dijelom uzorka.

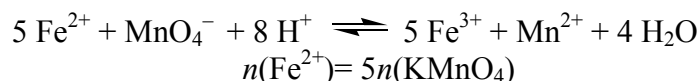
Reakcija:



Titracija

U čašu od 600 cm³ stavi se 100 cm³ H₂O i doda 10 cm³ otopine prema Zimmermann-Reinhardt-u. Toj otopini doda se 1-2 kapi c(KMnO₄) = 0,01 mol dm⁻³, odnosno toliko da se otopina oboji slabo ružičasto. Zatim se u tu čašu kvantitativno prenese reducirana otopina željeza i titrira sa standardnom otopinom c(KMnO₄) = 0,01 mol dm⁻³ do slabo ružičaste boje, koja se zadrži najmanje 30 sekundi.

Reakcija:



Treba odrediti masu željeza u 25 cm³.

PRIPREMA STANDARDNE OTOPINE $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

Potrebni pribor

Tamna staklena boca od 1 dm^3
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm^3
Menzura od 25 cm^3
Odmjerna tikvica od 1000 cm^3
Pipeta od 20 cm^3
Bireta od 50 cm^3

Potrebne reagensije

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ p.a.
Standardna otopina $c(\text{KMnO}_4) \approx 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$
Otopina sumporne kiseline, $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=20 \%$
Otopina kalijeva jodida, $w(\text{KI})=5 \%$
Otopina škroba $w=0,2 \%$

Postupak

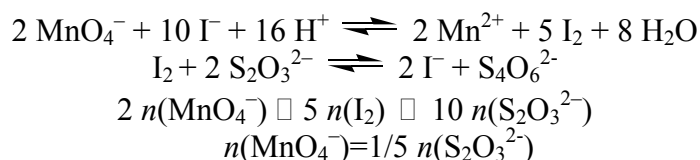
Priprema otopine približne koncentracije

Odvagne se $6,2 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ i topi u 500 cm^3 prokuhane i ohlađene destilirane vode. Otopini se doda približno $0,1 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$, a zatim se prelije u tamnu staklenu bocu i pusti stajati 10 dana i nakon toga se standardizira.

Standardiziranje sa standardnom otopinom $c(\text{KMnO}_4) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

U Erlenmeyer tikvicu od 250 cm^3 otpipetira se 20 cm^3 standardne otopine kalijeva permanganata $c(\text{KMnO}_4) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, doda se 10 cm^3 otopine sumporne kiseline $w(\text{H}_2\text{SO}_4)=20 \%$ i 10 cm^3 otopine kalijeva jodida $w(\text{KI})=5 \%$. Titrira se otopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dok otopina ne postane svijetlo žuta. Zatim se doda $2-3 \text{ cm}^3$ otopine škroba i tirira dalje dok otopina ne postane bezbojna.

Reakcije:



JODOMETRIJSKO ODREĐIVANJE BAKRA

Potreban pribor

Erlenmeyerova tikvica od 250 cm³

Pipeta od 20 cm³

Bireta od 50 cm³

Menzura od 25 cm³

Potrebne reagensije

Standardna otopina natrijeva tiosulfata, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

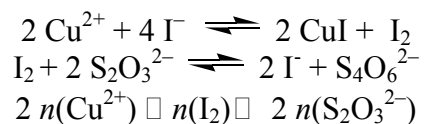
Otopina kalijeva jodida, $w(\text{KI})=5 \%$

Otopina škroba, $w=0,2 \%$

Postupak

U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³ otpipetira se 20 cm³ uzorka, doda 15 cm³ otopine kalijeva jodida, $w(\text{KI})=5 \%$ i titrira sa standardnom otopinom $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ do svijetlo žute boje otopine. Nakon toga doda se 2-3 cm³ otopine škroba, što rezultira stvaranjem plavog obojenja, a titracija se nastavlja do nestanka plave boje. Otopina mora ostati bezbojna najmanje 30 sekundi.

Reakcije:



$$n(\text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

Treba odrediti masu bakra u 25 cm³ otopine.

PRIPREMA STANDARDNE OTOPINE $c(\text{I}_2) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$

Potreban pribor

Čaša od 250 cm³
Porculanska lađica za vaganje
Odmjerna tikvica od 500 cm³
Bireta od 50 cm³
Pipeta od 20 cm³
Erlenmeyer tikvica od 250 cm³
Tamna staklena boca od 500 cm³

Potrebne reagensije

Jod resublimatum, p.a.
Kalijev jodid, KI p.a.
Standardna otopina $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$
Otopina škroba, $w=0,2 \%$

Postupak

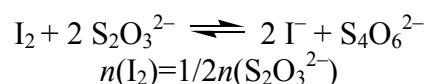
Priprema otopine približne koncentracije

5 g KI otopi se u 15 cm³ destilirane vode. Zatim se odvagne 3,2 g joda u porculanskoj lađici za vaganje i otopi u priređenoj otopini KI. Nakon što je jod potpuno otopljen, otopina se prenese u odmjernu tikvicu od 500 cm³ i razrijedi destiliranom vodom do oznake. Otopina joda se čuva u tamnoj boci sa staklenim čepom.

Standardiziranje standardnom otopinom $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

Otpipetira se 20 cm³ otopine joda i titrira standardnom otopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Kada otopina postane svijetlo žuta doda se 2-3 cm³ otopine škroba i titrira dalje do obezbojenja.

Reakcija:



JODIMETRIJSKO ODREĐIVANJE ARSENA

Potreban pribor

Bireta od 50 cm³
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm³
Pipeta od 20 cm³
Menzura od 10 cm³

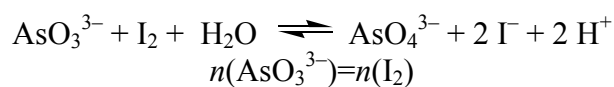
Potrebne reagensije

Standardna otopina joda, $c(I_2) = 0,025 \text{ mol dm}^{-3}$
Natrijev hidroksikarbonat, NaHCO₃ p.a.
Otopina škroba, $w=0,2 \%$

Postupak

Otpipetira se 20 cm³ uzorka u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³ i doda približno oko 1 g čvrstog NaHCO₃, te 2-3 cm³ otopine škroba. Otopina se titrira standardnom otopinom joda do pojave modre boje.

Reakcija:



Treba odrediti masu arsenova(III) oksida u 25 cm³ otopine.

PRIPREMA STANDARDNE OTOPINE $c(\text{AgNO}_3) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

Potreban pribor

Tamna boca sa staklenim čepom od 500 cm^3
Odmjerna tikvica od 500 cm^3
Odmjerna tikvica od 100 cm^3
Lijevak
Lađica za vaganje
Posudica za vaganje
Porculanski lončić
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm^3
Bireta od 50 cm^3
Pipeta od 20 cm^3

Potrebne reagensije

AgNO_3 p.a.
 NaCl p.a.
Otopina kalijeva kromata, $w(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 5 \%$

Postupak

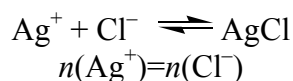
Priprema otopine približne koncentracije

Odvagne se oko $4,3 \text{ g AgNO}_3$ i otopi u 500 cm^3 destilirane vode. Otopina se čuva u tamnoj boci.

Standardiziranje s NaCl prema Mohrovoj metodi

Standardiziranje se izvodi sa NaCl p.a. koji je prethodno usitnjen i izaren na 500°C do konstantne mase. Odvagne se oko $0,3 \text{ g NaCl}$ na $0,2 \text{ mg}$ točno i otopi u odmjernoj tikvici od 100 cm^3 . 20 cm^3 ove otopine otpipetira se u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm^3 , doda se 1 cm^3 otopine K_2CrO_4 i titrira se otopinom AgNO_3 čija se točna koncentracija određuje uz neprestano mućkanje, dok talog ne postane stalno slabo crveno-smeđe boje.

Reakcija:



ODREĐIVANJE KLORIDA PREMA FAJANSOVOJ METODI

Potreban pribor

Bireta od 50 cm³
Pipeta od 20 cm³
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm³

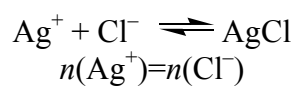
Potrebne reagensije

Standardna otopina $c(\text{AgNO}_3) \approx 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$
Otopina diklorfluoresceina $w(\text{Dkf})=0,2 \%$ otopina u etanolu $\varphi(\text{EtOH})=70 \%$

Postupak

U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³ otpipetira se 20 cm³ uzorka, doda 5 kapi otopine diklorfluoresceina i titrira sa standardnom otopinom AgNO₃ dok se talog ne oboji u ružičasto.

Reakcija:



Treba odrediti masu klorida u 25 cm³ otopine.

PRIPREMA STANDARDNE OTOPINE $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

Potreban pribor

Boca od 500 cm^3
Erlenmeyer tikvica od 250 cm^3
Bireta od 50 cm^3
Pipeta od 20 cm^3

Potrebne reagensije

NH_4SCN p.a.
Standardna otopina $c(\text{AgNO}_3) \approx 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$
Zasićena otopina $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
Otopina HNO_3 (u volumnom omjeru $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:2$)

Postupak

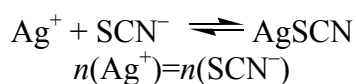
Priprema otopine približne koncentracije

Odvagne se $2,0 \text{ g}$ NH_4SCN i otopi u 500 cm^3 destilirane vode.

Standardiziranje standardnom otopinom $c(\text{AgNO}_3) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

20 cm^3 standardne otopine AgNO_3 otpipetira se u Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm^3 , doda se 5 cm^3 HNO_3 (1:2) i 1 cm^3 zasićene otopine $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Titrira se sa otopinom NH_4SCN čija se točna koncentracija određuje do promjene boje otopine u slabo crvenkasto smeđu, koja se ne gubi ni nakon nekoliko minuta snažnog mućkanja.

Reakcija:



ODREĐIVANJE BROMIDA PREMA VOLLHARDTOVOJ METODI

Potreban pribor

Bireta od 50 cm³
Pipeta od 20 cm³
Kapalica
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm³

Potrebe reagensije

Standardna otopina $c(\text{AgNO}_3) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$
Standardna otopina $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$
Zasićena otopina $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$
Otopina HNO_3 (u volumnom omjeru $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:2$)

Postupak

U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm³ otpipetira se 20 cm³ uzorka i doda iz birete 25,00 standardne otopine $c(\text{AgNO}_3) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$. Zatim se doda 5 cm³ HNO_3 (1:2), dobro se promućka i kada se talog koagulira doda se 1 cm³ otopine $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, te se suvišak AgNO_3 retitrira sa standardnom otopinom $c(\text{NH}_4\text{SCN}) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ do promjene boje otopine u slabo crvenkasto-smeđu koja se ne gubi ni nakon nekoliko minuta snažnog mućkanja.

Reakcije:

Taloženje otopinom AgNO_3 $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}$ $n(\text{Ag}^+) = n(\text{Br}^-)$	Retitracija suviška Ag^+ $\text{Ag}^+ + \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{AgSCN}$ $n(\text{Ag}^+) = n(\text{SCN}^-)$
--	--

Treba odrediti masu broma koju sadrži 25 cm³ analizirane otopine

Račun

$$n(\text{AgNO}_3 \text{ dodano}) = c(\text{AgNO}_3) \cdot V(\text{AgNO}_3)$$

$$n(\text{AgNO}_3 \text{ suvišak}) = n(\text{NH}_4\text{SCN}) = c(\text{NH}_4\text{SCN}) \cdot V(\text{NH}_4\text{SCN})$$

$$n(\text{Br}) = n(\text{AgNO}_3 \text{ dodano}) - n(\text{AgNO}_3 \text{ suvišak})$$

$$m(\text{Br u } 25 \text{ cm}^3) = \frac{n(\text{Br}) \times M(\text{Br}) \times 25}{20}$$

PRIPREMA STANDARDNE OTOPINE $c(\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$

Dinatrijeva sol etilendiamintetraoctene kiseline ili kompleksal III, ako je p.a. čistoće, može se upotrijebiti kao primarni standard. Nakon sušenja na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase sastav tvari odgovara bruto formuli $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Sušenjem između 120 i $140 \text{ }^\circ\text{C}$ spoj gubi kristalnu vodu i dobije se u bezvodnom stanju.

Koncentracija otopine EDTA može se odrediti i standardiziranjem. Za standardiziranje obično se upotrebljavaju približno neutralne otopine cinkova ili magnezijeva sulfata i magnezijeva ili manganova klorida.

Za pripremu standardne otopine treba upotrijebiti redestiliranu ili deioniziranu vodu koja ne sadrži tragove kationa teških metala. Standardnu otopinu EDTA treba čuvati u bocama od pyrex stakla, a razrijeđene otopine u polietilenskim bocama.

Potreban pribor

Odmjerna tikvica od 500 cm^3
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm^3
Lijevak
Pipeta od 20 cm^3
Bireta od 50 cm^3

Potrebne kemikalije

Dinatrijeva sol etilendiamintetraoctene kiseline – $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a.
Standardna otopina $c(\text{ZnSO}_4) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$
Indikator eriochrom crno T (čvrsta smjesa indikatora i NaCl u omjeru 1:200)

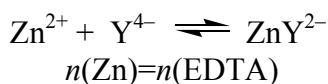
Priprema otopine – EDTA kao primarni standard

Odvagne se oko 9 g kompleksala III p.a. čistoće, osušenog na $80 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase na 0,2 mg točno i otopi u odmjernoj tikvici od $500,00 \text{ cm}^3$ u destiliranoj vodi. Koncentracija otopine izračuna se iz odvage i volumena otopine.

Priprema otopine približne koncentracije i standardiziranje otopinom cinka

Priredi se otopina EDTA koncentracije približno $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ otapanjem oko 9 g kompleksala III u 500 cm^3 redestilirane vode. Otopina se zatim standardizira sa standardnom otopinom cinka.

U Erlenmeyerovu tikvicu od 250 cm^3 otpipetira se ili doda iz birete $20,00 \text{ cm}^3$ standardne otopine cinka $c(\text{ZnSO}_4) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ (neutralna otopina cinkova sulfata). Otopini se doda 10 cm^3 pufer otopine $\text{pH} = 10$ i na vrhu spatule indikatora (eriochrom crno T + NaCl) te se titrira otopinom EDTA do promjene boje otopine od crvenoljubičaste do plave. Točna koncentracija otopine EDTA izračuna se iz volumena EDTA, te volumena i koncentracije otopine cinka.



ODREĐIVANJE SMJESE KALCIJA I MAGNEZIJA KOMPLEKSOMETRIJSKOM TITRACIJOM S EDTA

Potreban pribor

Odmjerna tikvica od 100 cm³
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm³
Pipeta od 20 cm³

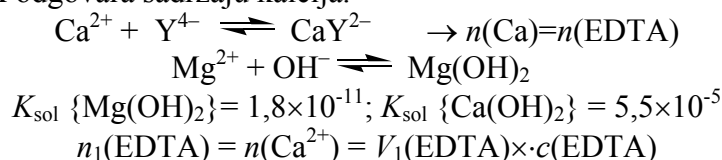
Potrebne reagensije

Standardna otopina $c(\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$
Otopina natrijeva hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$
Puffer-otopina pH=10
Indikator- eriokrom crno T (kruta smjesa indikatora i NaCl u omjeru 1:200)
Otopina indikatora kalcon karboksilna kiselina $w=0,4\%$ otopina u metanolu

Postupak

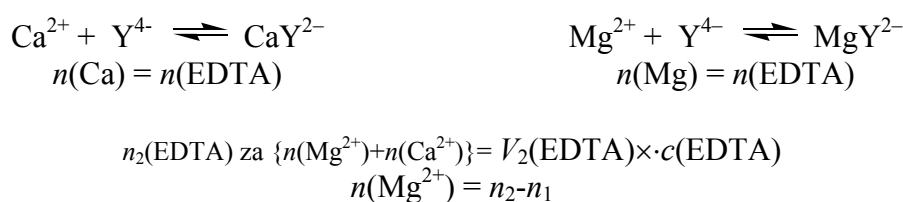
Određivanje kalcija

Otpipetira se 20,00 cm³ otopine uzorka razrijedi se s oko 20 cm³ destilirane vode, doda NaOH do pH=12 (oko 10 cm³ otopine natrijeva hidroksida $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol dm}^{-3}$) pri čemu dolazi do taloženja magnezija što ne smeta određivanju kalcija. Nakon dodatka 5 kapi indikatora kalcon karboksilne kiseline, otopina se titrira sa standardnom otopinom $c(\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ uz snažno miješanje do promjene boje otopine od crvenoljubičaste u kobaltnoplavu koja se ne gubi nakon miješanja. Utrošak EDTA odgovara sadržaju kalcija.



Određivanje ukupne količine kalcija i magnezija

Otpipetira se 20,00 cm³ otopine uzorka, razrijedi se s oko 20 cm³ destilirane vode, doda 10 cm³ otopine pufera pH=10 te oko 0,1 g (na vrhu spatule) indikatora eriokrom crno T. Titrira se sa standardnom otopinom $c(\text{EDTA}) = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ do promjene boje od ljubičastocrvene do plave. Utrošak EDTA odgovara ukupnoj količini kalcija i magnezija



Treba odrediti masu kalcija i masu magnezija u 25 cm³ otopine.

ANALIZA SMJESE ŽELJEZA I ALUMINIJA

Potreban pribor

Čaša od 400 cm³
Stakleni štapić
Filter papir (crna vrpca)
Graduirana pipeta od 20 cm³
Pipeta od 20 cm³
Porculanski lončić
Erlenmeyerova tikvica od 250 cm³
Menzura od 10 cm³

Potrebne reagensije

NH₄OH (1:1)
NH₄Cl p.a.
Otopina amonijeva nitrata; $w(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2\%$ neutralizirana dodatkom otopine NH₃
Otopina SnCl₂ (150 g SnCl₂ + 500 cm³ konc. HCl + H₂O do 1000 cm³)
Otopina živina(II) klorida, $w(\text{HgCl}_2) = 5\%$
Smjesa H₃PO₄ + H₂SO₄ (150 cm³ konc. H₃PO₄ + 150 cm³ konc. H₂SO₄ + H₂O do 1000 cm³)
Otopina klorovodične kiseline (u volumnom omjeru HC l: H₂O = 1:1)
Otopina indikatora difenilamina $w(\text{Dfa}) = 0,2\%$
Otopina indikatora bromtimol modro (100 cm³ otopine sadrži 0,1 g indikatora i 1,6 cm³ otopine $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$).

Postupak

Određivanje ukupne količine oksida

Otpipetira se 20 cm³ uzorka i razrijedi destiliranom vodom u čaši od 400 cm³ na volumen od oko 150 cm³, doda 2 g krutog NH₄Cl i 2-3 kapi otopine indikatora bromtimol modro. Zagrije se skoro do vrenja, te se željezo i aluminij talože sa NH₄OH u obliku hidroksida. Otopinu amonijaka treba dodavati oprezno, kap po kap, do promjene boje indikatora od žute u plavu ili zelenu. Ostavi se stajati oko 10 min. da se talog slegne, a zatim se filtrira preko filter papira (crna vrpca). Ispire se vrućom 2 %-tnom otopinom amonijeva nitrata, koja je prethodno neutralizirana amonijevim hidroksidom (pH 7). Isprani talog prebaci se zajedno sa filter papirom u izžareni i izvagani porculanski lončić, filter papir se oprezno spali i ostatak žari na 900 °C do konstantne mase.

Reakcije:

Taloženje	Žarenje
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3$	$2 \text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
$\text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3$	$2 \text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

Određivanje željeza

Željezo se određuje titracijom sa $c(\text{KMnO}_4) = 0,01 \text{ mol dm}^{-3}$

Treba odrediti masu željeza i masu aluminija koju sadrži 25 cm^3 otopine.

Račun

$$m_1 = m(\text{Fe}_2\text{O}_3) + m(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$m_2 = m(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ u } 20 \text{ cm}^3 \text{ otopine}) = \frac{m(\text{Fe u } 20 \text{ cm}^3 \text{ otopine}) \times M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{2 \times M(\text{Fe})}$$

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ u } 20 \text{ cm}^3) = (m_1 - m_2)$$

$$m(\text{Al u } 25 \text{ cm}^3) = \frac{m(\text{Al}_2\text{O}_3) \times 2M(\text{Al}) \times 25}{M(\text{Al}_2\text{O}_3) \times 20}$$

SPEKTROFOTOMETRIJSKO ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE KMnO_4

Otopine kemikalija imaju različite boje jer apsorbiraju različite dijelove vidljivog spektra. One koje ne apsorbiraju vidljivi dio spektra su bezbojne. Otopina MnO_4^- iona apsorbira srednji dio spektra a propušta plavo i crveno svjetlo što rezultira ljubičastim obojenjem otopine. Uočavanje ljubičaste boje često ukazuje na prisutnost permanganatnog iona u otopini. Absorbancija neke otopine je funkcija valne duljine, a instrument koji mjeri i bilježi ovaj odnos naziva se spektrofotometar.

Apsorpcijski spektar je značajka permanganatnog iona, a prisutnost ovog iona se može potvrditi usporedbom spektra uzorka s autentičnim spektrom MnO_4^- . Ako želimo odrediti količinu MnO_4^- u otopini potrebno je izmjeriti apsorbanciju pri valnoj duljini maksimalne apsorpcije.

Da bi se jednadžba $A = \varepsilon cd$ mogla primjeniti za kvantitativno određivanje, ε mora biti konstantan, tako da je A linearno ovisna o koncentraciji analita. Zbog toga se mjerenje apsorbancije mora provesti pri točno određenoj valnoj duljini, a da bi se osigurala najveća osjetljivost mjeri se pri valnoj duljini maksimalne apsorpcije.

Uobičajeno je ne pouzdati se u vrijednosti ε koje je odredio netko drugi. Za provođenje uspješne spektrofotometrijske analize potrebno je prirediti seriju standardnih otopina poznate koncentracije kojima se izmjeri apsorbancija. Grafički se prikaže ovisnost apsorbancije o koncentraciji, a iz dobivene baždarnog krivulje moguće je odrediti koncentraciju nepoznatog uzorka čija apsorbancija je izmjerena pri istim uvjetima.

Potrebno posuđe

odmjerna tikvica od 50 cm^3 {1 kom, za pripremu $c(\text{KMnO}_4) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ }
odmjerne tikvice od 25 cm^3 (6 kom)
trbušasta pipeta od 5 cm^3
graduirana pipeta od 10 cm^3
kapalice

Potrebne kemikalije

standardna otopina kalijeva permanganata $c(\text{KMnO}_4) = 1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

Priprema baždarnog dijagrama

U odmjernoj tikvici od 50 cm^3 priredi se otopina KMnO_4 koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ razrjeđivanjem odgovarajućeg volumena standardne otopine KMnO_4 koncentracije $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

U odmjerne tikvice od 25 cm^3 otpipetira se određeni volumen otopine KMnO_4 koncentracije $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ tako da konačna koncentracija kalijeva permanganata u priređenim standardima iznosi od 8×10^{-5} do $4 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

Snimanje apsorpcijskog spektra

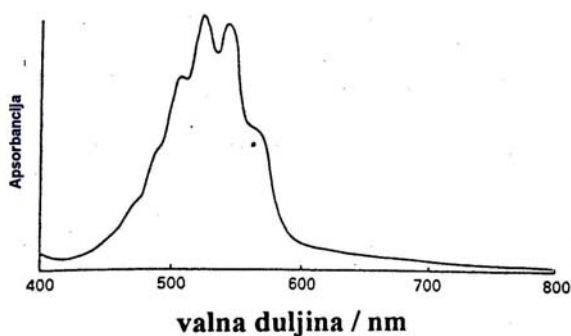
Ćelija spektrofotometra napuni se jednom od otopina priređenih za pripremu baždarnog dijagrama (koncentracije $\text{KMnO}_4 \geq 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) te joj se snimi spektar (ovisnost apsorpcije o valnoj duljini) prema destiliranoj vodi u vidljivom dijelu spektra od 450 do 650 nm. Na temelju snimljenog spektra odredi se valna duljina maksimalne apsorpcije. Apсорpcijski spektar KMnO_4 karakteriziraju dva apсорpcijska maksimuma, jedan pri 524 nm i drugi pri 545 nm, približno jednakih intenziteta.

Apsorbancija pripremljenih standarda izmjeri se prema destiliranoj vodi pri obje valne duljine maksimalne apsorpcije. Na jednaki način izmjeri se apсорbancija otopine kalijeva permanganata nepoznate koncentracije.

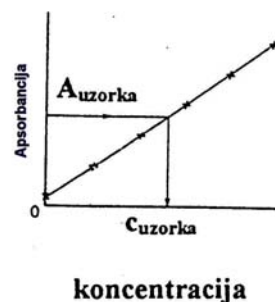
Dobiveni rezultati upišu se u tablicu. Grafički se prikaže ovisnost apсорbancije o koncentraciji (baždarna krivulja). Izračuna se molarna apсорptivnost kod obje promatrane valne duljine.

Nepoznata koncentracija se odredi grafički ili računski na temelju baždarne krivulje i apсорbancije otopine nepoznate koncentracije.

Apsorpcijski spektar MnO_4^- u vodi



Baždarni dijagram



Tablica

	$c(\text{KMnO}_4)$	$V(\text{KMnO}_4)$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	A_1	A_2
1				
2				
3				
4				
5				
	nepoznata koncentracija			
	molarna apсорptivnost			

PRIMJENA SPEKTROFOTOMETRIJE ZA ODREĐIVANJE KONSTANTE KISELINSKO-BAZNIH INDIKATORA

Većina kiselinsko-baznih indikatora su slabe aromatske kiseline (ili baze) čija se disocijacija može prikazati kemijskom jednačbom i odgovarajućom konstantom disocijacije.



Hoće li indikator biti dominantno prisutan u protoniranom ili neprotoniranom obliku ovisi o konstanti disocijacije i o koncentraciji vodikovih iona u otopini. Promjena boje se događa kada je polovina indikatora disocirala tj. kada su koncentracije protoniranog i neprotoniranog oblika jednake pa iz jednačbe za konstantu indikatora slijedi da je za $[\text{HIn}] = [\text{In}^-]$ i $K(\text{HIn}) = [\text{H}^+]$.

Ukupna koncentracija $c(\text{HIn})$ jednaka je zbroju koncentracija protoniranog i neprotoniranog oblika

$$c(\text{HIn}) = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$$

$$\text{uvrštavanjem } [\text{HIn}] = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{K(\text{HIn})} \text{ iz } K(\text{HIn}) \text{ slijedi}$$

$$c(\text{HIn}) = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{In}^-]}{K(\text{HIn})} + [\text{In}^-]$$

$$\left[\text{In}^- \right] = \frac{K_{\text{HIn}} \times c_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{HIn}}} \quad \text{i} \quad \left[\text{HIn} \right] = \frac{[\text{H}^+] \times c_{\text{HIn}}}{[\text{H}^+] + K_{\text{HIn}}}$$

Primjenom UV/VIS spektrometrije može se odrediti konstanta indikatora na temelju direktnog određivanja odnosa koncentracije molekularne i ionizirane vrste u seriji neapsorbirajućih puferških otopina poznatih pH vrijednosti.

U tu svrhu snimi se spektar molekulske vrste u puferškoj otopini, takove pH vrijednosti, u kojoj je mjereni indikator sav prisutan u nedisociranom obliku HIn. Ovaj spektar se uspoređi sa spektrom ionizirane vrste In⁻ koji je prisutan u puferškoj otopini drugačije pH vrijednosti. Izabere se valna duljina kod koje se vrijednosti apsorbancije ovih dvaju oblika najviše razlikuju tzv. *analitička valna duljina*.

Izmjeri se apsorbancija iste koncentracije indikatora u ćeliji iste debljine pri analitičkoj valnoj duljini u jako kiseloj sredini gdje je prisutan samo oblik HIn {A(Hin)}, i u alkalnoj sredini gdje je prisutan samo oblik In⁻ {A(In⁻)}.

Koristeći puferne različitih pH vrijednosti, između ovih dviju pri kojima su u otopini prisutni i nedisocirani i disocirani oblik indikatora, mjerenjem apsorbancije pri analitičkoj valnoj duljini može se izračunati omjer koncentracija ovih dvaju oblika. Ovo je moguće ako nastaje serija dvokomponentnih smjesa u kojima odnos koncentracija ovisi o pH vrijednosti pri kojoj je mjerena apsorbancija otopine.

Ako se pretpostavi da Beerov zakon vrijedi za oba oblika indikatora, izmjerena apsorbancija A u nekom puferu poznatog pH bit će suma apsorbancija protoniranog $A(\text{HIn})$ i neprotoniranog oblika $A(\text{In}^-)$.

$$A(\text{puf.}) = A(\text{HIn}) + A(\text{In}^-) = \varepsilon_{\text{HIn}} \times c_{\text{HIn}} + \varepsilon_{\text{In}^-} \times c_{\text{In}^-}$$

$$A(\text{puf.}) = \varepsilon(\text{HIn}) \frac{[\text{H}^+] \times c(\text{HIn})}{[\text{H}^+] + K(\text{HIn})} + \varepsilon(\text{In}^-) \frac{K(\text{HIn}) \times c(\text{HIn})}{[\text{H}^+] + K(\text{HIn})}$$

$$A(\text{puf.}) \cdot \{[\text{H}^+] + K(\text{HIn})\} = \varepsilon(\text{HIn})[\text{H}^+]c(\text{HIn}) + \varepsilon(\text{In}^-) K(\text{HIn}) c(\text{HIn}) \quad /: c(\text{HIn})$$

$$\varepsilon(\text{puf.}) \{[\text{H}^+] + K(\text{HIn})\} = \varepsilon(\text{HIn})[\text{H}^+] + \varepsilon(\text{In}^-) K(\text{HIn})$$

$$\varepsilon(\text{puf.}) \cdot [\text{H}^+] + \varepsilon(\text{puf.}) \cdot K(\text{HIn}) = \varepsilon(\text{HIn})[\text{H}^+] + \varepsilon(\text{In}^-) K(\text{HIn})$$

$$\varepsilon(\text{puf.}) \cdot [\text{H}^+] - \varepsilon(\text{HIn})[\text{H}^+] = \varepsilon(\text{In}^-) K(\text{HIn}) - \varepsilon(\text{puf.}) \cdot K(\text{HIn})$$

$$K(\text{HIn}) = [\text{H}^+] \frac{\varepsilon(\text{puf.}) - \varepsilon(\text{HIn})}{\varepsilon(\text{In}^-) - \varepsilon(\text{puf.})}$$

budući da je ε \square A konstanta indikatora može se izračunati prema formuli

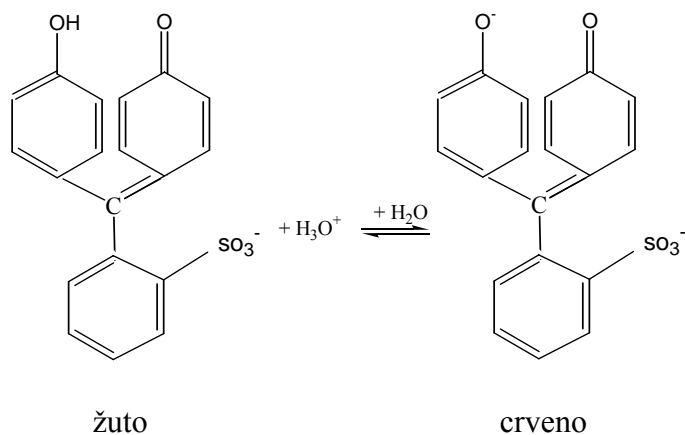
$$K(\text{HIn}) = [\text{H}^+] \frac{A(\text{puf.}) - A(\text{HIn})}{A(\text{In}^-) - A(\text{puf.})} \rightarrow \text{p}K(\text{HIn}) = \text{pH} + \log \frac{A(\text{In}^-) - A(\text{puf.})}{A(\text{puf.}) - A(\text{HIn})} \quad (1)$$

Da bi se odabrala odgovarajuća valna duljina, *analitička valna duljina*, snimi se apsorpcijski spektar protonirane i neprotonirane vrste. Priredi se otopina ispitivane tvari koncentracije 10^{-4} ili 10^{-5} mol dm^{-3} , te se jedan dio zakiseli jakim kiselinom a drugi zaluzi jakim bazom. Da bi praktično sva ispitivana tvar bila u neprotoniranom obliku potrebno je da $\text{pH} > \text{p}K + 2$ a za protonirani oblik $\text{pH} < \text{p}K - 2$. Na temelju snimljenih spektara odabere se valna duljina kod koje je razlika apsorbancija dviju vrsta najveća i kod koje se razlika mnogo ne mijenja s valnom duljinom. U idealnom slučaju samo jedna vrsta apsorbira svjetlo.

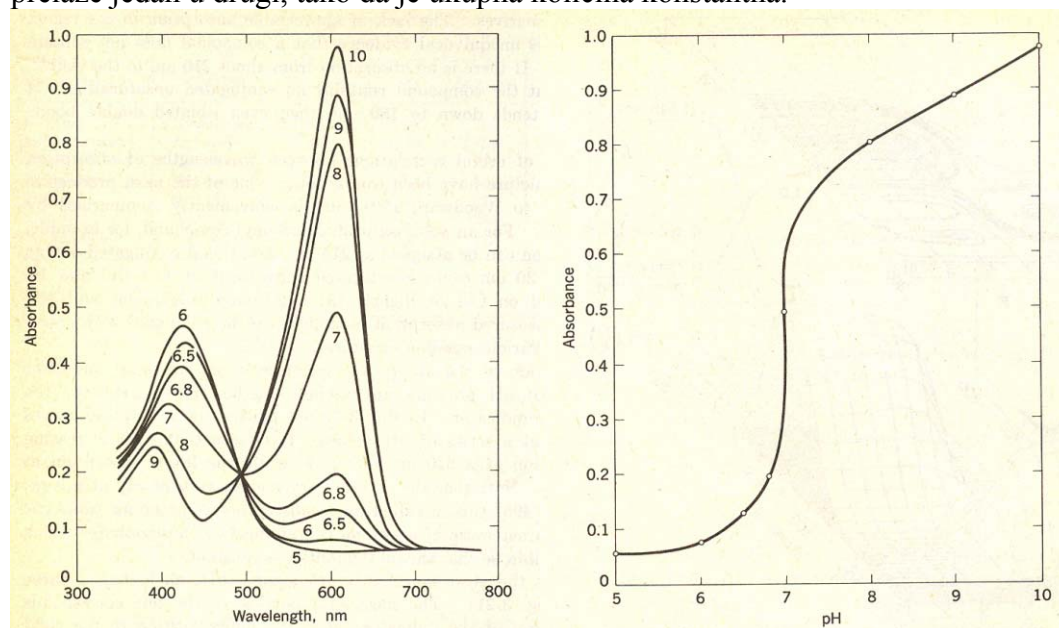
Kod izabrane valne duljine odredi se apsorbancija otopine u kojoj je sva tvar prisutna u protoniranom obliku $A(\text{HIn})$ i apsorbancija druge otopine u kojoj je sva tvar prisutna u neprotoniranom obliku $A(\text{In}^-)$. Također se izmjeri apsorbancija otopine iste koncentracije kod pH kod kojeg su dvije vrste prisutne u mjerljivim količinama $A(\text{HIn}) > 0$ i $A(\text{In}^-) > 0$.

$\text{p}K$ se može izračunati uvrštavanjem izmjerenih vrijednosti u jednadžbu 1. Za izračunavanje točne vrijednosti $\text{p}K$ apsorbancija se mjeri pri $\text{p}K - 0,5 < \text{pH} < \text{p}K + 0,5$. Budući se sva mjerenja provode u otopinama iste koncentracije, molarnu apsorptivnost nije potrebno računati. Metoda se može primjeniti i za sustave koji primaju ili otpuštaju više protona ako $\text{p}K_1 - \text{p}K_2 > 3$ i ako postoje odgovarajuće valne duljine za određivanje različitih vrsta.

Fenol-crveno je najjednostavniji sulfoftaleinski indikator. Glavna ravnoteža u otopini natrijeve soli tog spoja koja je upotrebljiva za određivanje kiselosti događa se u području pH između 6,4 i 8,0.



Apsorpcijski spektar indikatora fenol–crveno pokazuje dva apsorpcijska maksimuma čiji intenzitet ovisi o pH otopine. S porastom pH apsorpcijski maksimum pri 559 nm raste dok drugi pri 434 nm pada. Može se uočiti da se apsorpcijske krivulje sijeku gotovo u jednoj točki pri 480 nm. Ova točka se naziva izoapsorpcijska ili izosbestična točka a karakteristična je za sustav koji sadrži dva kromofora koja prelaze jedan u drugi, tako da je ukupna količina konstantna.



Fenol–crveno

a) apsorpcijski spektar pri različitim pH ; b) ovisnost apsorbancije pri 615 nm o pH

Ako se grafički prikaže ovisnost apsorbancije pri 615 nm o pH vrijednosti dobije se S-krivulja. Doljnji lijevi horizontalni dio odgovara kiselom obliku indikatora dok gornji desni odgovara bazičnom obliku indikatora. pK indikatora se definira kao pH kod kojeg je pola indikatora u kiselom obliku a pola u bazičnom obliku, što se može odrediti kao točka na pola puta između lijevog i desnog dijela krivulje.

Potrebno posuđe

odmjerene tikvice od 10 cm³ (8 kom)
pipeta trbušasta od 1 cm³
kapalice (za pufere 8 kom)

Potrebne kemikalije

Fenol-crveno 0,005% otopina
Neutral-crveno 0,01% otopina
otopine pufera pH=2; 4; 5,5; 6; 7; 8;10; 13

Postupak

Pripreme se otopine indikatora u pufer otopinama različitih pH vrijednosti. U odmjerne tikvice od 10 cm³ otpipetira se 1 cm³ indikatora i nadopuni do oznake s otopinim pufera slijedećih pH vrijednosti 2; 4; 5,5; 6; 7; 8; 10; 13. Snimi se spektar svake otopine prema vodi od 700-350 nm. Očita se apsorbancija pri analitičkoj valnoj duljini (valna duljina pri kojoj se apsorbancije kiselog i bazičnog oblika najviše razlikuju). Dobiveni podaci upišu se u tablicu te se nacрта ovisnost apsorbancije o pH. pK se odredi kao sjecište S-krivulje s horizontalnom crtom na polovici između lijevog i desnog horizontalnog dijela krivulje. Iz dobivenih vrijednosti $A(\text{In}^-)$, $A(\text{HIn})$ i $A(\text{puf.})$ prema jednadžbi (1) izračuna se konstanta indikatora.

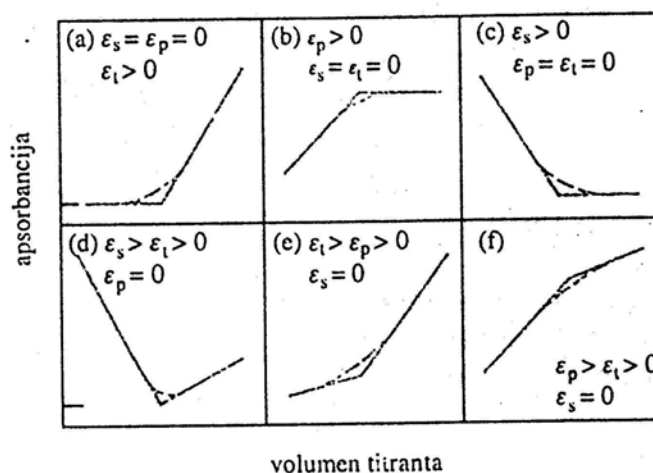
Tablica

pH	A_{559}	A_{434}
2		
4		
5,5		
6		
7		
8		
10		
13		

ODREĐIVANJE BAKRA FOTOMETRIJSKOM TITRACIJOM

Krivulja fotometrijske titracije predstavlja ovisnost apsorbancije o volumenu otopine kojom se titrira (titranta). Uz povoljno odabrane uvjete krivulja se sastoji od dva područja ravnih crta različitih nagiba od kojih jedan odgovara početku titracije, a drugi je smješten iza područja točke ekvivalencije. Sjecište ekstrapoliranih ravnih crta krivulje smatra se točkom ekvivalencije.

Zadovoljavajuće vrijednosti za završne točke titracije mogu se očekivati samo ako mjereni sustavi slijede Lambert-Beerov zakon. Osim toga, apsorbancije se moraju korigirati za vrijednosti promjene volumena množenjem izmjerene apsorbancije s izrazom $(V+v)/V$, pri čemu je V početni volumen otopine, a v volumen dodanog titranta.

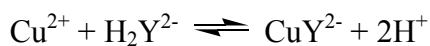


Tipične krivulje fotometrijske titracije.

Molarne apsorptivnosti tvari koja se titrira, produkta i titranta su ϵ_s , ϵ_p i ϵ_t .

Fotometrijske titracije primjenjuju se za sve vrste reakcija. Većina oksidacijskih reagensa ima tipične apsorpcijske spektre te se završne točke mogu odrediti fotometrijski. Standarde kiseline i baze ne apsorbiraju, no uvođenjem kiselobaznih indikatora moguće je završnu točku neutralizacijske titracije odrediti fotometrijski. Fotometrijsko određivanje završne točke može se primjeniti i kod taložnih i kompleksometrijskih titracija.

Otopina bakra(II) je plavo obojena, a intenzitet obojenja se znatno povećava dodatkom EDTA. Reakcija bakra(II) i EDTA može se prikazati slijedećom kemijskom jednadžbom:



Nastali Cu-EDTA kelat apsorbira pri 625 nm (uz žuti filter) kao i sam bakrov(II) ion, no molarna apsorptivnost je mnogo viša. Budući struktura kelata ovisi o kiselosti otopine potrebno je reakciju izvoditi u puferiranoj otopini $\text{pH} = 2,4-2,8$ (što se postiže dodatkom acetatnog pufera). Bakar(II) se može fotometrijski titrirati otopinom EDTA u prisutnosti drugih metalnih iona koji tvore kelate manje stabilnosti.

Potrebno posude

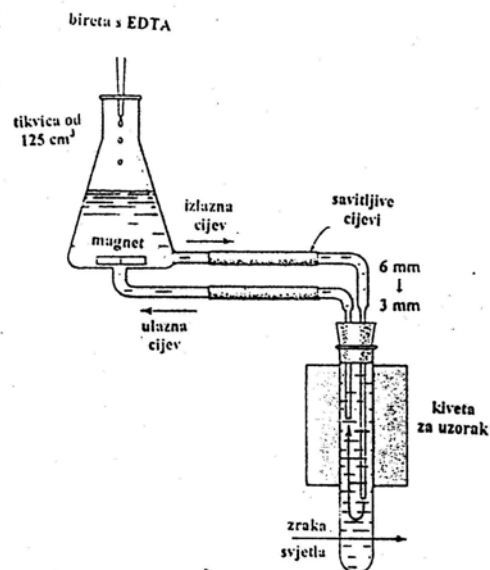
aparatura za fotometrijsku titraciju
poluautomatska bireta od 10 cm³

Potrebne kemikalije

standardna otopina EDTA koncentracije 0,2 mol dm⁻³

otopina pufera pH=2,2

(4,1 g bezvodnog natrijeva acetata
otopi se u 50 cm³ deionizirane vode te
se doda HCl koncentracije 1 mol dm⁻³
do pH=2,2)



Aparatura za fotometrijsku titraciju

Postupak

Aparaturu za fotometrijsku titraciju pričvrstite iznad magnetske mješalice i u tikvicu stavite magnet.

Menzурom se dodaje 35 cm³ destilirane vode i 20 cm³ otopine pufera, a zatim se otpipetira 25,00 cm³ otopine bakra nepoznate koncentracije. Nakon miješanja svih komponenata pH otopine mora biti 2,4 < pH < 2,8.

Poluautomatsku biretu napunite standardnom otopinom EDTA koncentracije 0,2 mol dm⁻³.

Kivetu stavite na određeno mjesto u kolorimetru. Pazite da otvor kivete bude potpuno zatvoren, da ne dođe do rasipanja svjetlosti. Kada je otopina izmješana namjestite apsorbanciju na nulu.

Titrirajte otopinom EDTA dodavanjem po 1,00 cm³, te nakon svakog dodatka pričekajte da se otopina homogenizira dok vrijednost apsorbancije ne postane konstantna. Titraciju trebate nastaviti dok ne dobijete 4-5 točaka iza završne točke.

Prikaz rezultata

Dobivene rezultate unesite u tablicu te nacrtajte (na milimetarskom papiru) ovisnost apsorbancije o volumenu dodanog titracijskog reagensa. Odredite završnu točku titracije i izračunajte koncentraciju titrirane otopine bakra u mol dm⁻³.

Tablica

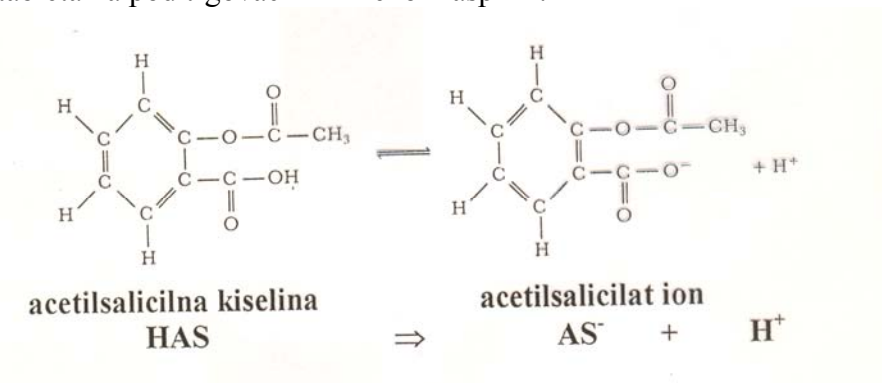
	V(EDTA/ cm ³)	A
1.		
2.		
↓		
n		

ODREĐIVANJE ACETILSALICILNE KISELINE U TABLETAMA INFRACRVENOM SPEKTROSKOPIJOM

Aspirin je najčešće korišteni farmaceutski pripravak koji je prisutan u svakoj kućnoj ljekarni. Svaka tableta aspirina sadrži 325 mg acetilsalicilne kiseline koju povezuje inertna tvar, najčešće škrob. Osim analgetskog i antipiretičkog djelovanja, aspirin smanjuje rizik od srčanog udara i raka debelog crijeva. Neke osobe su alergične na acetilsalicilnu kiselinu pa moraju rabiti druge antipiretike i analgetike.

U starom vijeku je žvakanje lišća i kore vrbe bio uobičajeni postupak za snižavanje tjelesne temperature. U srednjem vijeku (400.-1400.) su bol ublažavali napitcima pripremljenim od kore i lišća vrbe. Engleski svećenik Edward Stone pripremio je 1763. ekstrakt iz vrbine kore koji snižuje temperature.

1898. Fridrich Bayer je iz vrbinog drveta ekstrahirao salicilnu kiselinu, tvar neugodnog okusa i nadražujućeg djelovanja koja ima analgetičko i antipiretičko djelovanje. Felix Hoffmann 1899. je sintetizirao acetyl salicilnu kiselinu koja se od 1900. prodaje u tabletama pod trgovačkim imenom aspirin.



KVALITATIVNO ODREĐIVANJE

Pribor i kemikalije:

Pribor za izradu KBr pastila

IR spektrometar

Tarionik

Acetilsalicilna kiselina

Tabletirani farmaceutski pripravak koji sadrži acetilsalicilnu kiselinu (Andol, Aspirin, itd.)

Postupak:

Uzorak tablete se usitni u tarioniku i pripremi se KBr pastila te se snimi infracrveni spektar. Dobiveni spektar uspoređuje se sa infracrvenim spektrom čiste acetilsalicilne kiseline. Na temelju tih spektara potrebno je asignirati najvažnije vrpce acetilsalicilne kiseline te predložiti koja je vrpca najpogodnija za kvantitativno određivanje acetilsalicilne kiseline u farmaceutskim pripravcima infracrvenom spektroskopijom.

KVANTITATIVNO ODREĐIVANJE

Pribor i kemikalije:

Tekućinska ćelija za IR sa KBr prozorim

FT-IR spektrometar

Tarionik

Čaša od 50 cm³

Lijevak

Filter papir

Odmjerna tikvica od 50 cm³

Odmjerna tikvica od 10 cm³ (5 komada)

Otopina ACS koncentracije 10g dm⁻³

Kloroform

Tabletirani farmaceutski pripravak koji sadrži acetilsalicilnu kiselinu (Andol, Aspirin ili sl.)

PRIPREMA BAŽDARNOG DIJAGRAMA

U odmjernoj tikvici od 50 cm³ priredi se otopina acetilsalicilne kiseline u kloroformu u koncentracije 10 g dm⁻³ (otopina A).

U odmjerne tikvice od 10 cm³ otpipetira se određeni volumen otopine A i nadopuni kloroformom do oznake, tako da konačana koncentracija ASC u priređenim standardima iznosi 2 do 10 mg dm⁻³ što odgovara količini acetilsalicilne kiseline u tableti.

PRIPREMA UZORKA

Uzorak tablete se izmrvi u tarioniku i otopi u približno 20 ml kloroforma u čaši. Neotopljeni ostatak se odfiltrira a otopina kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 50 ml i nadopuni kloroformom..

SNIMANJE IR SPEKTRA

Snime se IR spektri standardnih otopina te IR spektar uzorka. Dobiveni rezultati upišu se u tablicu. Grafički se prikaže ovisnost transmitancije(apsorbancije) o koncentraciji (baždarna krivulja). Izračuna se molarna apsorptivnost kod promatrane valne duljine (valnog broja).

Na temelju dobivenog baždarnog dijagrama te IR spektra uzorka potrebno je odrediti masu acetilsalicilne kiseline u tableti.

	$\gamma(\text{ASK}) \text{ mg dm}^{-3}$	$V(\text{ASK})$ $\gamma(\text{ASK})=10 \text{ mg dm}^{-3}$	T	A
1	2	2		
2	4	4		
3	6	6		
4	8	8		
5	10	10		
	nepoznata koncentracija			
	molarna apsorptivnost			

ODREĐIVANJE NATRIJA PLAMENOM FOTOMETRIJOM

Metoda koja za pobuđivanje atoma u uzorku koristi temperaturu plamena, naziva se atomska emisijska spektroskopija AES (plamena emisijska spektroskopija ili plamena fotometrija). Ova metoda se široko primjenjuje u elementnoj analizi, i može se s promjenljivim uspjehom primjeniti za određivanje gotovo polovice elemenata periodnog sustava. Najvažnija je primjena u određivanju natrija, kalija, litija i kalcija u biološkim tekućinama i tkivima.

Nakon pobuđivanja atomskih čestica u plamenu, emitirano zračenje se sustavom leća i zrcala skuplja i prenosi do difrakcijske rešetke gdje dolazi do izdvajanja valnih duljina. Karakteristična valna duljina emisije elementa se usmjerava na detektor. Broj emitiranih fotona određene valne duljine koji stiže do detektora izravno je razmjeran broju atoma koji su pobuđeni u danom optičkom području.

Niskotemperaturni plameni (1750 – 1850 °C) koji se postižu pomoću propana ili prirodnog plina kao goriva i zraka kao oksidansa imaju dostatnu energiju za pobuđivanje alkalijskih metala. Vrlo malo drugih elemenata se može pobuditi ovom vrstom plamena pa su i spektri jednostavni, a linije uzorka se mogu odijeliti i pomoću jeftinih staklenih filtera.

Potreban pribor i posuđe

plameni fotometar
odmjerena tikvica od 100 cm³
odmjerene tikvice od 10 cm³ (10 kom)
čašice od 10 cm³ (10 kom)
pipeta graduirana od 10 cm³
kapalice

Potrebne kemikalije

ishodna otopina NaCl koncentracije $\gamma = 20 \mu\text{g cm}^{-3}$ ($w=20 \text{ ppm}$)
deionizirana voda

Baždarni dijagram

U odmjerne tikvici od 100 cm³ razrjeđivanjem ishodne otopine natrija (A) s deioniziranim vodom, pripravi se otopina natrija (B) koncentracije $\gamma = 2 \mu\text{g cm}^{-3}$ ($w=2 \text{ ppm}$).

Iz otopine B pripravi se serija standardnih otopina natrija poznate koncentracije tako da se u tikvice od 10 cm³ doda određeni volumen otopine B koncentracije $\gamma = 2 \mu\text{g cm}^{-3}$ ($w=2 \text{ ppm}$) (vidi tablicu) i nadopuni deioniziranim vodom do oznake.

Svakoj priređenoj standardnoj otopini izmjeri se relativni intenzitet apsorpcije, te se na temelju dobivenih podataka konstruira baždarni dijagram.

Na apscisu se nanosi koncentracija natrija u ppm, a na ordinatu relativni intenzitet apsorpcije očitana na plamenom fotometru.

Određivanje natrija u uzorku

Otopini natrija nepoznate koncentracije izmjeri se intenzitet emisije, nakon čega se iz baždarnog dijagrama očita koncentracija natrija u otopini. Rezultati se izraze u ppm, mol dm⁻³ i mg cm³.

Tablica

	$V(\text{NaCl})$ $w(\text{NaCl}) =$ 2 ppm	$w(\text{NaCl})$ ppm	I (relativni intenzitet emisije)
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			
	uzorak		