

MONOKROMAT

Analizna kemija II in industrijska analiza

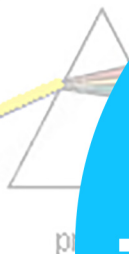
Navodila za vaje



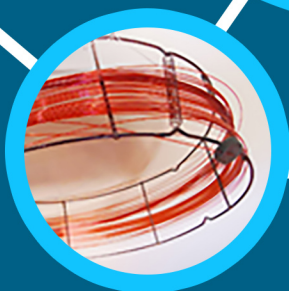
izvor svetlobe



vhodna reža



pr



Maša
**ISLAMČEVIĆ
RAZBORŠEK**

Mitja
KOLAR



Univerzitetna založba
Univerze v Mariboru



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Analizna kemija II in industrijska analiza

Navodila za vaje

Avtorja

Maša Islamčević Razboršek

Mitja Kolar

Oktober 2023

Naslov <i>Title</i>	Analizna kemija II in industrijska analiza <i>Analytical Chemistry II and Industrial Analysis</i>
Podnaslov <i>Subtitle</i>	Navodila za vaje <i>Exercise Instructions</i>
Avtorja <i>Authors</i>	Maša Islamčević Razboršek (Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo)
	Mitja Kolar (Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo)
Recenzija <i>Review</i>	Drago Kočar (Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo)
Tehnični urednik <i>Technical editor</i>	Jan Perša (Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba)
Oblikovanje ovitka <i>Cover designer</i>	Jan Perša (Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba)
Grafike na ovitku <i>Cover graphics</i>	Fotografije: Maša Islamčević Razboršek, 2023
Grafične priloge <i>Graphic material</i>	Islamčević Razboršek, Kolar, 2023

Založnik
Published by **Univerza v Mariboru**
Univerzitetna založba
Slomškov trg 15, 2000 Maribor, Slovenija
<https://press.um.si>, zalozba@um.si

Izdajatelj
Issued by **Univerza v Mariboru**
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
Smetanova ulica 17, 2000 Maribor, Slovenija
<https://www.fkkt.um.si>, fkkt@um.si

Izdaja
Edition Prva izdaja

Izdano
Published at Maribor, oktober 2023

Vrsta publikacije
Publication type E-knjiga

Dostopno na
Available at <https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/817>

CIP - Kataložni zapis o publikaciji
Univerzitetna knjižnica Maribor

66.02 (075.8) (076.5) (0.034.2)

ISLAMČEVIĆ Razboršek, Maša
Analizna kemija II in industrijska analiza
[Elektronski vir] : navodila za vaje / avtorja
Maša Islamčević Razboršek, Mitja Kolar. - 1. izd.
- E-učno gradivo. - Maribor : Univerza v Mariboru,
Univerzitetna založba, 2023

Način dostopa (URL) :
<https://press.um.si/index.php/ump/catalog/book/817>
ISBN 978-961-286-789-8 (PDF)
doi: 10.18690/um.fkkt.4.2023
COBISS.SI-ID 165773059



© Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba
/ University of Maribor, University Press

Besedilo / Text © Islamčević Razboršek, Kolar, 2023

To delo je objavljeno pod licenco Creative Commons Priznanje avtorstva-Nekomercialno-Brez predelav 4.0 Mednarodna. / *This work is licensed under the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0 International License.*

Uporabnikom je dovoljeno reproduciranje brez predelave avtorskega dela, distribuiranje, dajanje v najem in priobčitev javnosti samega izvirnega avtorskega dela, in sicer pod pogojem, da navedejo avtorja in da ne gre za komercialno uporabo.

Vsa gradiva tretjih oseb v tej knjigi so objavljena pod licenco Creative Commons, razen če to ni navedeno drugače. Če želite ponovno uporabiti gradivo tretjih oseb, ki ni zajeto v licenci Creative Commons, boste morali pridobiti dovoljenje neposredno od imetnika avtorskih pravic.

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

ISBN 978-961-286-789-8 (pdf)

DOI <https://doi.org/10.18690/um.fkkt.4.2023>

Cena
Price Brezplačni izvod

Odgovorna oseba založnika
For publisher prof. dr. Zdravko Kačič,
rektor Univerze v Mariboru

Citiranje
Attribution Islamčević Razboršek, M., Kolar, M. (2023). *Analizna kemija II in industrijska analiza: navodila za vaje*. Univerza v Mariboru, Univerzitetna založba. doi: 10.18690/um.fkkt.4.2023

Kazalo

Namesto uvoda.....	1
1. vaja: Potenciometrična titracija H_3PO_4 z NaOH	9
2. vaja: Potenciometrično določanje koncentracije Br^- ionov.....	19
3. vaja: Konduktometrične titracije.....	26
4. vaja: Elektrogravimetrija	32
5. vaja: Spektrofotometrična določitev železa.....	36
6. vaja: Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS).....	42
7. vaja: Atomska emisijska spektroskopija (AES).....	48
8. vaja: Spektroskopska določitev zmesi benzena in toluena.....	53
9. vaja: Ionska kromatografija	60
10. vaja: Plinska kromatografija	67
Viri	81

Namesto uvoda

Navodila za vaje Analizna kemija II so študijsko gradivo za opravljanje laboratorijskih vaj pri predmetih Analizna kemija II, Industrijska analiza in Instrumentalna analiza, študijskih programov prve stopnje na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru. Vsebujejo napotke za eksperimentalno delo, krajše teoretske osnove, skice instrumentov, izpeljave nekaterih izračunov in kemijske reakcije.

Navodilom so dodana: splošna navodila in navodila za varno delo v laboratoriju, pregled simbolov nevarnih snovi, napotki za prvo pomoč, inventarni list in izbrani viri s področja Analizne kemije.

Navedeni viri omogočajo študentom celovit pregled in podroben študij širokega področja analizne kemije.

Pred pričetkom dela se seznanimo z navodili za varno laboratorijsko delo, simboli za nevarne snovi in prevzamemo laboratorijski inventar!

Osnovna navodila za varno delo v Laboratoriju za analizno kemijo in industrijsko analizo

- V laboratoriju vzdržujemo čistočo, red in mir.
- V laboratoriju ne uživamo hrane in pijače.
- V laboratoriju ne uporabljamo prenosnih telefonov.
- Študenti smejo v laboratoriju izvajati samo predpisane postopke v skladu s pisnimi navodili za izvajanje posameznih vaj.
- Pred pričetkom praktičnega izvajanja posamezne vaje študenti počakajo na dovoljenje asistenta in lahko pričnejo z izvajanjem šele, ko jim asistent po predhodnem dogovoru to dovoli.
- Pri delu v laboratoriju vedno nosimo zaščitno haljo (plašč).
- Pri delu v laboratoriju obvezno uporabljamo zaščitna očala s stransko zaščito.
- Dolge lase povežemo v čop.
- Pred pričetkom eksperimentalnega dela se seznanimo z lastnostmi spojin, ki jih bomo uporabljali (strupenost, vnetljivost, eksplozivnost itd.). Upoštevamo simbole za nevarne snovi.
- Pri delu z jedkimi ali strupenimi snovmi ter vročimi ali hladnimi predmeti smo posebej previdni in uporabljamo ustrezne dodatne zaščitne rokavice.
- Kadar prenašamo jedke, strupene ali vroče snovi, poskrbimo za preventivno zaščito osebja in okolja.
- V laboratoriju se ne dotikamo vročih delov naprav in instrumentov, vse dokler se ne ohladijo.
- Steklovino, ki jo pobiramo iz sušilnikov, gorilnikov in /ali žarilnih peči, vedno previdno prijemamo z zaščitnimi kleščami in s posebnimi negorljivimi zaščitnimi rokavicami.
- Pri delu z nevarnimi hlapnimi ali praškastimi snovmi zaščitimo dihalne organe (nos in usta) s primerno zaščitno masko.
- Hlapne, jedke, potencialno eksplozivne in zdravju škodljive snovi vedno hranimo in odmerjamo izključno v digestoriju.
- Vse raztopine pipetiramo le z nastavkom za pipetiranje.

- Odvečnih količin reagentov nikoli ne vračamo v originalno posodo, iz katere smo jih odvzeli.
- Odpadnih kemikalij in drugih spojin ne izlivamo v komunalne odtoke (pomivalna korita) ali jih odlagamo skupaj s komunalnimi odpadki, ampak jih zbiramo v posebnih zbiralnih posodah (navodila tehničnega sodelavca in asistenta).
- Električne naprave uporabljamo v skladu z navodili. Po uporabi jih postavimo v osnovno stanje ali izključimo iz omrežja. Še posebej je potrebno paziti, da pri delu z raztopinami električni priključki ne pridejo v kontakt z njimi.
- Naprav, ki niso brezhibne, ni dovoljeno uporabljati! Pred pričetkom vaj asistent ali tehnični sodelavec pregledata in preizkusita delovanje vseh naprav in instrumentov.
- Popravila naprav sme izključno izvajati le za to usposobljena oseba, pri čemer je pred pričetkom popravil potrebno naprave izključiti iz omrežja!
- Pri uporabi zemeljskega plina upoštevamo navodila za varno delo s plinsko instalacijo.
- Plinske (Bunsenove) gorilnike prižigamo postopoma: najprej osnovni plamen, nato glavni plamen, nazadnje uravnamo dotok zraka. Laboratorijske prostore primerno zračimo. Po končanem delu izključimo plinsko instalacijo in elektromagnetno varnostno stikalo.
- Pri uporabi plinov v jeklenkah pred uporabo preverimo tesnenje celotnega sistema in delovanje reducirnih ventilov.
- Pri delu in uporabi eksplozivnih plinov v jeklenkah (H_2 , C_2H_2), sta obvezno prisotna asistent ali tehnični sodelavec.
- Če pride v laboratoriju do nesreče, takoj nudimo prvo pomoč, če smo za to usposobljeni prav tako nesrečo takoj sporočimo asistentu - vodji laboratorijskih vaj in tehničnemu osebju!
- Po končanem delu je potrebno pospraviti vse kemikalije v ustrezno in primerno embalažo ter vse naprave izključiti iz omrežja in zapreti dotok vode in plinov!
- Po končanem delu pospravimo in očistimo delovno mesto ter si temeljito speremo roke.

Specifična navodila za varno delo v Laboratoriju za analizno kemijo in industrijsko analizo

1. NEVARNOSTI

V Laboratoriju za analizno kemijo in industrijsko analizo so naslednji izvori nevarnosti:

- delo z električnimi napravami,
- delo s topili, jedkimi, hlapnimi in eksplozivnimi spojinami,
- stik z vročo vodo in vročimi ter hladnimi površinami,
- delo s plini v jeklenkah.

2. NAVODILA ZA VARNO DELO

V Laboratoriju za analizno kemijo in industrijsko analizo morajo študenti:

- dosledno upoštevati navodila za varno delo v laboratoriju,
- obvezno uporabljati zaščitna sredstva (očala, halja, rokavice, nastavek za pipetiranje, krpa),
- ustrezno ravnati s kemikalijami in instrumenti.

V primeru kakršnekoli nezgode ali nesreče v laboratoriju morajo študenti o tem TAKOJ obvestiti asistenta - vodjo laboratorijskih vaj in tehnično osebje!

Navodila za prvo pomoč

POŠKODBE OČI Z JEDKIMI SNOVMI

- Oko spiraj 10 do 15 minut z blagim curkom vode z izpiralko za spiranje oči,
- tujkov ne odstranjuj,
- poškodovano oko prekrij s sterilno gazo.

DRUGE POŠKODBE Z JEDKIMI SNOVMI

- Obleko, namočeno z jedkimi snovmi, takoj odstrani,
- poškodovane dele izpiraj 15 minut s tekočo vodo,
- na rane ne dodajaj mazil, praškov, ampak jo prekrij s sterilno gazo,
- pri poškodbi ustne votline, požiralnika, želodca s kislino ali bazo pij veliko tekočine.

OPEKLINE IN POŠKODBE S PARO

- Gorečo obleko pogasi z vodo ali z ovijanjem odeje za gašenje,
- obleko na mestu opekline odstrani in prekrij s sterilno gazo.

RANE, ODRGNINE, VREZNINE, KRVAVITV

- Poškodovano površino očisti z aseptično tekočino, prekrij s sterilno gazo in poveži s sterilnim povojem,
- krvavitve poskušaj zaustaviti s kompresijskim zavojem.

Simboli za nevarnost na embalaži nevarnih snovi



AKUTNA STRUPENOST / ZELO STRUPENO (SMRTNO)



ZDRAVJU ŠKODLJIVO, DRAŽLJIVO



JEDKO



RAZLIČNI ŠKODLJIVI VLIVI NA ZDRAVJE



NEVARNO ZA OKOLJE



EKSPLOZIVNO



VNETLJIVO



OKSIDATIVNO



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Laboratorijski inventar in izjava študenta

Ime in priimek študenta: _____

Vpisna številka: _____

Laboratorij / delovno mesto: _____

Laboratorijski inventar sem prejel dne: _____

Laboratorijski inventar sem oddal dne: _____

Zaporedna št.	Število	Vrsta steklovine	Opombe
1	3	Posode za hranjenje reagentov 1000 mL	
2	1	PVC puhalka 500 mL	
3	3	Erlenmajerica 300 mL	
4	10	Merilne bučke 100 mL	
5	1	Merilni valj 100 mL	
6	1	Bireta 50 mL	
7	1	Prižema in stojalo za bireto	
8	2	Pipete 20 mL (merilne), pipete 20 mL (polnilne)	
9	3	Pipete 10 mL (polnilne)	
10	3	Pipete 5 mL (polnilne)	
11	2	Pipete 1 mL (polnilne)	
12	1	Lijak navadni	
13	2	Lijak za filtriranje	
14	2	Čaši 400 mL	
15	2	Čaši 250 mL	
16	3	Urna stekla	
17	2	Stekleni palčki	
18	2	Pt elektrodi	
19	1	Kombinirana steklena elektroda	
20	2	Konduktometrijski celici	
		Drugo:	

Izjava študenta:

S podpisom izjavljam, da sem bil pred pričetkom eksperimentalnega dela seznanjen z vsemi navodili za varno delo in z varnostnimi ukrepi v primeru nesreče v kemijskem laboratoriju.

V Mariboru, dne _____

Podpis študenta _____

Navodila za opravljanje vaj Analizna kemija II

1. **Udeležba na vajah je obvezna!** Izostanke zaradi bolezni študent nadomesti po dogovoru z asistentom v posebnih terminih. Za izostanek mora študent predložiti zdravniško opravičilo.
2. Na vaje mora študent prihajati pripravljen in seznanjen s teoretskimi osnovami, v nasprotnem primeru mu lahko asistent prepove opravljanje eksperimentalnega dela.
3. Pred pričetkom prve vaje študent pregleda in prevzame laboratorijski inventar in ga po končanih vajah preda tehničnemu sodelavcu.
4. Pred eksperimentalnim delom se študent seznanja z navodili za varno delo v kemijskem laboratoriju. S pisno izjavo potrdi, da je seznanjen z navodili ter da jih bo pri opravljanju eksperimentalnega dela dosledno upošteval.
5. Za opravljanje laboratorijskega dela študent potrebuje: zaščitno haljo, zaščitna očala s stransko zaščito, nastavek za pipetiranje, krpo, milimetrski papir, laboratorijski dnevnik in skripta.
6. Laboratorijski dnevnik (zvezek formata A4 z imenom, priimkom, označeno skupino in delovnim mestom) odda študent asistentu v pregled dnevno po končanem eksperimentalnem delu.
7. Laboratorijski dnevnik mora vsebovati:

– naslov, zaporedno številko in datum opravljanja vaje,	– opis eksperimentalnega dela,
– namen vaje - osnovni princip,	– meritve,
– teoretske osnove,	– izračun,
– kemijske reakcije,	– rezultat.
	– skico instrumenta.
8. Kandidat mora opraviti vse vaje po študijskem programu, pri tem mora biti 80 % rezultatov eksperimentalnega dela pravih. Posamezno vajo lahko študent ponavlja največ dvakrat.
9. Po uspešno opravljenem eksperimentalnem delu vaj lahko študent pristopi k zaključnemu kolokviju vaj. Zaključni kolokvij vaj je pozitivno ocenjen, kadar študent doseže 50 % ali več, vsebuje pa pregled teoretskih osnov z uporabo stehiometričnih izračunov.
10. Ocena kolokvija in uspešnost opravljenih eksperimentalnih vaj sestavljata zaključno oceno vaj, ki se kot del ocene predmeta Analizna kemija II, upošteva pri končni izpitni oceni. Uspešno opravljen kolokvij iz vaj je hkrati tudi potreben pogoj za pristop k izpitu iz Analizne kemije II ali Industrijske analize.

1. vaja

Potenciometrična titracija H_3PO_4 z NaOH

Namen vaje

- Določitev volumna prve in druge ekvivalentne točke pri titraciji H_3PO_4 z $NaOH$ z uporabo barvnih indikatorjev.
- Natančna določitev volumna obeh ekvivalentnih točk z uporabo kombinirane steklene elektrode pri potenciometrični titraciji H_3PO_4 z $NaOH$. Volumen ekvivalentnih točk določimo grafično z metodo prvih in drugih odvodov ter z Granovo metodo.

Teoretske osnove

Pri potenciometričnih titracijah merimo potencialno razliko (mV, V, pH) med dvema elektrodama po dodatkih volumna titranta. Merilni sistem sestavljata delovna oz. indikatorska elektroda in referenčna – Ag/AgCl elektroda, ki sta pri uporabi **kombinirane steklene elektrode** združeni v eno ohišje. Potentialno razliko med elektrodama merimo z elektronskim voltmetrom tako, da pri meritvi med elektrodama ne teče električni tok. Izmerjeno razliko potencialov zapišemo:

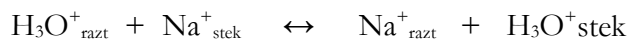
$$E = E_{(DEL)} - E_{(REF)} + E_{(TEK)}$$

E izmerjen potencial [V], $E_{(DEL)}$ je potencial delovne oz. indikatorske elektrode [V], $E_{(REF)}$ potencial referenčne elektrode [V] in $E_{(TEK)}$ tekočinski potencial [V].

Potencial referenčne elektrode mora biti med merjenjem konstanten, saj služi kot primerjalni polčlen, ker absolutno merjenje potenciala ene elektrode ni možno. Tekočinski potencial znaša nekaj mV in nastane zaradi različne gibljivosti ionov v raztopini. Potential delovne oz. indikatorske elektrode se spreminja v odvisnosti od logaritma aktivnosti H_3O^+ ionov v raztopini, kar podaja *Nernstova enačba* ($E^0 - R \cdot T / z \cdot F \ln a_{H_3O^+}$) (E^0 standardni elektrodni potencial [V], R plinska konstanta [8,314 J/molK], T temperatura [K], z število elektronov, F Faradayeva konstanta [96486 As/mol] in $a_{H_3O^+}$ aktivnost H_3O^+ ionov).

Aktivni del steklene elektrode je steklena membrana, ki jo sestavlja 72 % SiO_2 , 22 % Na_2O in 6 % CaO . Na membrani se ustvarja potencialna razlika, ki nastane zaradi izmenjave oksonijevih ionov z natrijevimi, v hidratiziranem sloju membrane. Steklena elektroda reagira na razliko v aktivnosti (koncentracijah) oksonijevih ionov na obeh straneh membrane. Za odzivnost steklene elektrode je odgovorna zunanja plast od 1 nm do 100 nm, v kateri pride do izmenjave ionov, na izmenjavo pa vpliva tudi sestava stekla. Zaradi

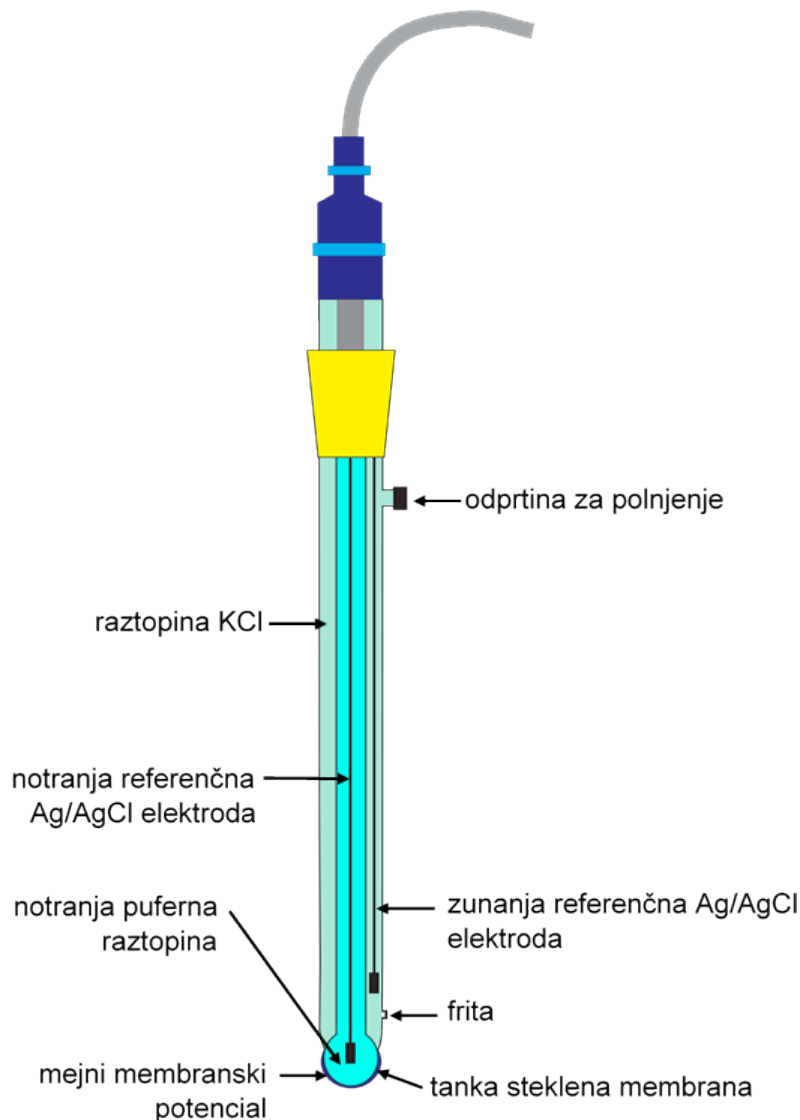
razlik v sestavi stekla na obeh straneh membrane pride do neenakomerne napetosti v steklu in posledično do nastanka t.i. asimetričnega potenciala, ki vpliva na potencial steklene elektrode. Asimetrični potencial je specifičen za vsako stekleno elektrodo in se tudi spreminja, zato je potrebno elektrodo pred meritvami umeriti, standardizirati z merjenjem potenciala v standardni puferni raztopini.



$$\begin{aligned} E_b &= E_1 - E_2 = 0,059 \log \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{zun.})}}{a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{notr.})}} \\ &= 0,059 \log a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{zun.})} - 0,059 \log a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{notr.})} \end{aligned}$$

Ker je $a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{notr.})}$ konstantna se enačba poenostavi:

$$E_b = K + 0,059 \log a_{\text{H}_3\text{O}^+(\text{zun.})} \text{ oziroma } E_b = K - 0,059 \text{ pH}$$



Slika 1: Shema kombinirane steklene elektrode.

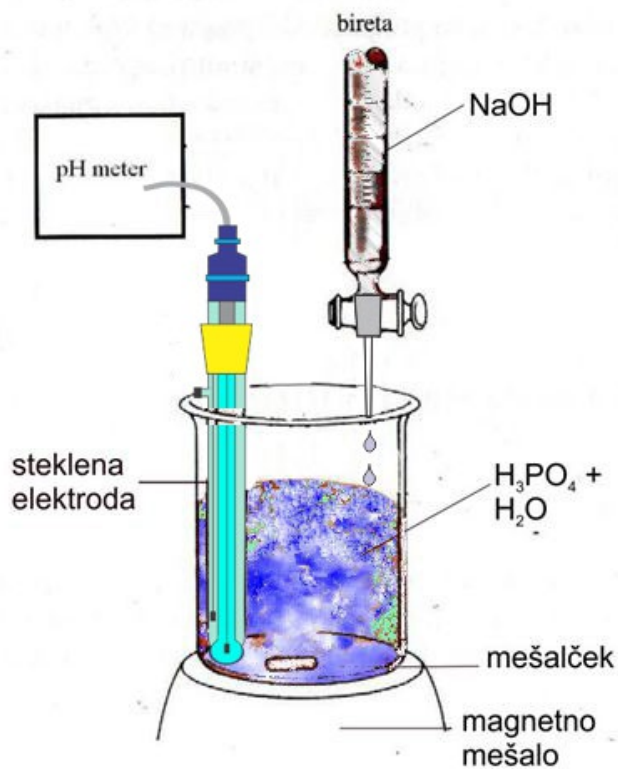
Vir: lasten.

Delo

1.) Pri titraciji z uporabo barvnih indikatorjev odpipetiramo 10 mL 0,20 M H_3PO_4 , dodamo indikator metilrdeče in titriramo z 0,50 M NaOH do spremembe barve iz rdeče v rumeno. Tako določimo volumen prve ekvivalentne točke. Za določitev volumna druge ekvivalentne točke odpipetiramo 10 mL 0,20 M H_3PO_4 , dodamo indikator fenolftalein in titriramo z 0,50 M NaOH do spremembe barve iz brezbarvne v vijolično.

2.) Pred pričetkom potenciometrične titracije je potrebno pH elektrodo umeriti. Umerimo jo s pufernima raztopinama pri $pH = 7,00$ in $pH = 4,00$. Najprej priključimo pH meter in kombinirano stekleno elektrodo namestimo v čašo s puferno raztopino pri $pH = 7,00$. Raztopina se mora ves čas mešati s pomočjo magnetnega mešala. Elektroda mora biti v raztopino nameščena tako, da je fritna elektrode pokrita vsaj 5 mm, pri tem pa mora biti med magnetnim mešalom in elektrodo dovolj prostora, da se elektroda ne poškoduje! pH nastavimo na 7,00. Ko se pH vrednost stabilizira, elektrodo dvignemo iz raztopine in jo temeljito speremo z destilirano vodo. Nato v čaši pripravimo puferno raztopino pri $pH = 4,00$ in opravimo umeritev še v drugi točki. Ko se pH vrednost stabilizira, dvignemo elektrodo iz raztopine in jo ponovno temeljito speremo. pH elektroda je tako umerjena.

Pri potenciometrični titraciji odpipetiramo 10 mL 0,20 M H_3PO_4 in z merilnim valjem dodamo toliko destilirane vode, da je keramična fritna kombinirane steklene elektrode pokrita vsaj 5 mm. Volumen vode, ki ga dodamo, zapišemo, saj ga potrebujemo pri izračunu Granove funkcije. Raztopino H_3PO_4 titriramo z 0,50 M NaOH v bireti z dodatki po 0,50 mL. Po vsakem dodatku počakamo, da se vrednost pH ustali! Ko se približamo prvi ekvivalentni točki na 1,00 mL (glej volumen pri titraciji z uporabo indikatorjev), pričnemo dodajati NaOH po 0,05 mL. Vrednosti pH zapisujemo po 0,05 mL dodatkih tudi še 0,50 mL po prvi ekvivalentni točki. Ko se približamo drugi ekvivalentni točki na 1,00 mL (glej volumen pri titraciji z uporabo indikatorjev), pričnemo ponovno dodajati NaOH po 0,05 mL in v takih intervalih dodajamo NaOH še 0,50 mL po drugi ekvivalentni točki. Do končnih 10 mL NaOH v bireti titriramo z dodatki po 0,50 mL. Po končani tritraciji speremo elektrodo in bireto z destilirano vodo ter izključimo mešalo in pH meter. Kombinirana steklena elektroda ne sme biti hranjena na zraku, saj se steklena membrana ne sme izsušiti. Zato jo do naslednjih meritev hranimo v ustreznem pufru, za krajše obdobje lahko tudi v destilirani vodi. Izračunamo vrednosti $\Delta pH/\Delta V$, $\Delta^2 pH/\Delta V^2$ in F_G za obe ekvivalentni točki in grafično ter računsko določimo volumen obeh ekvivalentnih točk.

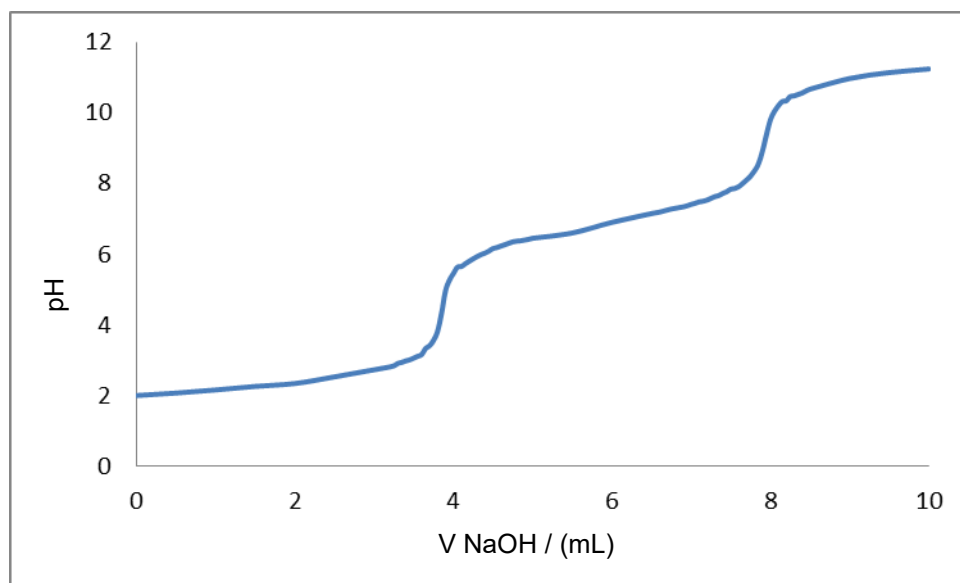


Slika 2: Shema titracijske celice pri titraciji H_3PO_4 z NaOH .

Vir: lasten.

Rezultati vaje

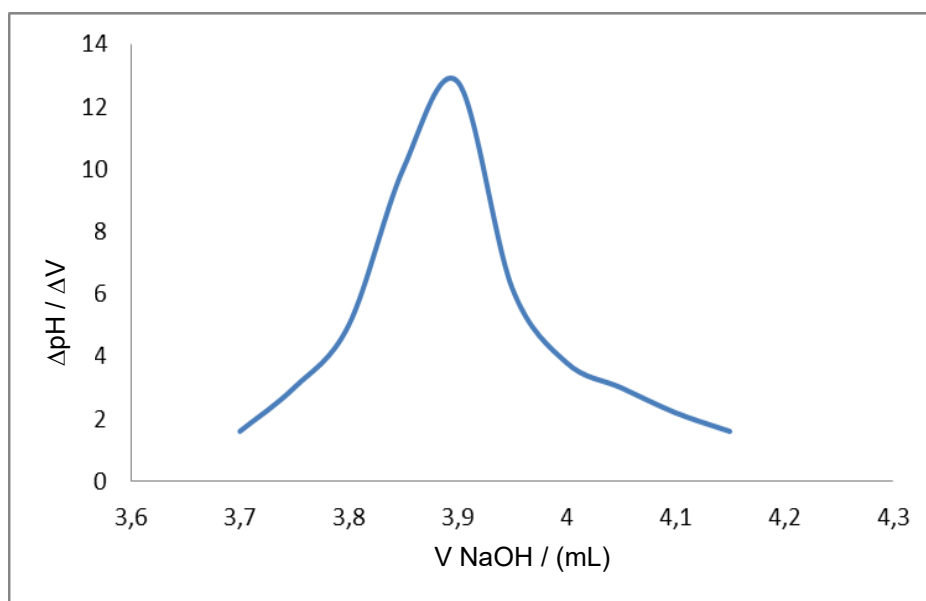
1.)



Slika 3: Grafični prikaz celotne titracijske krivulje pri titraciji H_3PO_4 z NaOH s spremljanjem vrednosti pH v odvisnosti od prostornine NaOH .

Vir: lasten.

2.)

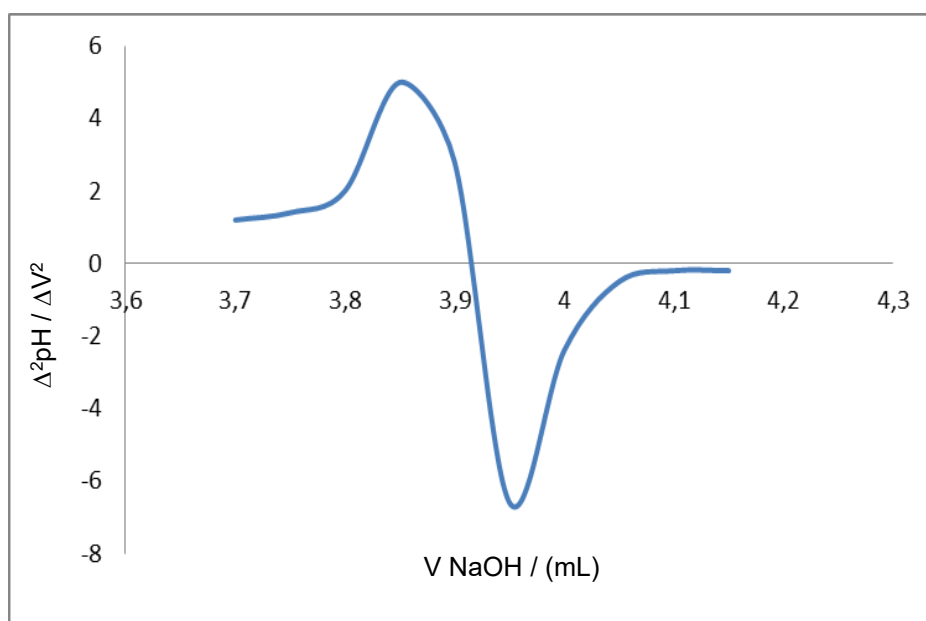


Vir: lasten.

Slika 4: Grafični prikaz dela titracijske krivulje ($\Delta pH / \Delta V$) v odvisnosti od prostornine $NaOH$ za prvo ekvivalentno točko.

Vir: lasten.

3.)



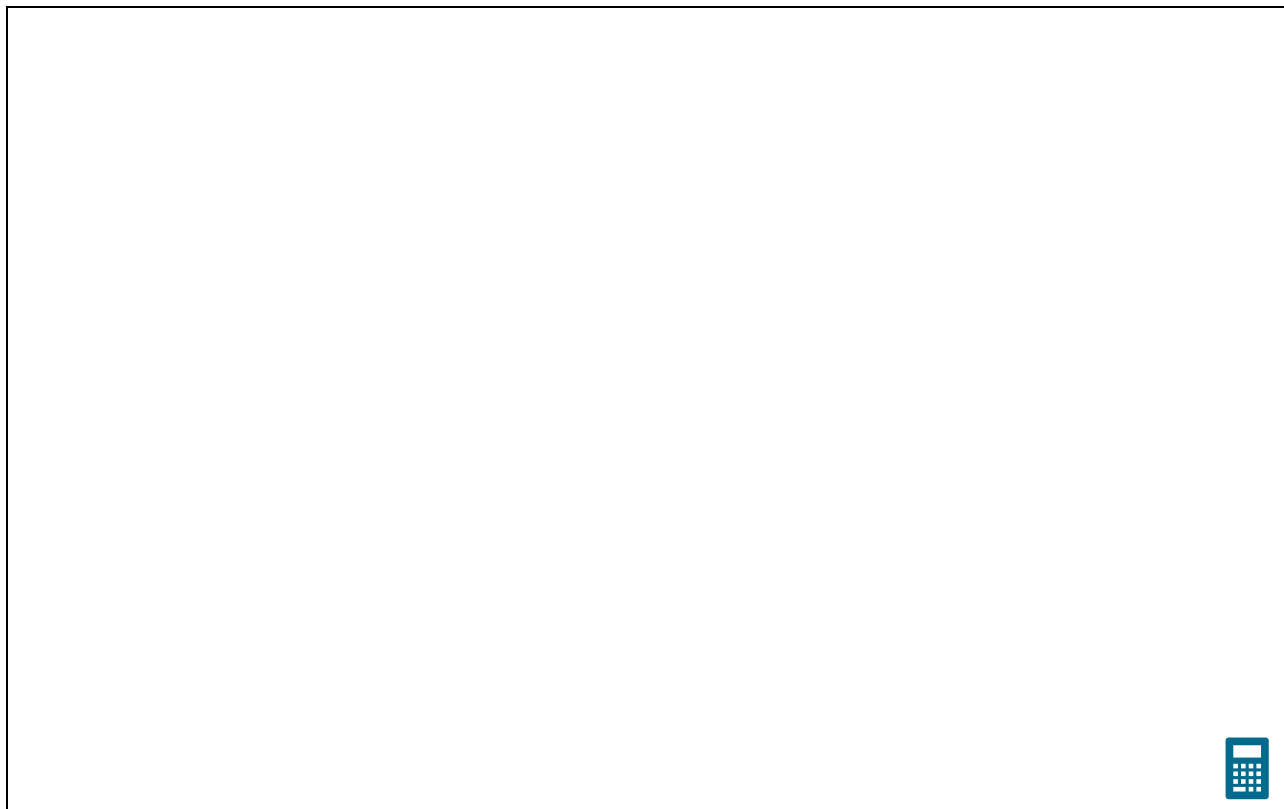
Slika 5: Grafični prikaz titracijske krivulje ($\Delta^2 pH / \Delta V^2$) v odvisnosti od prostornine $NaOH$ za prvo in drugo ekvivalentno točko (Vir: lasten) in natančen izračun prve in druge ekvivalentne točke s pomočjo enačbe:

$$\frac{\left| \frac{\Delta^2 pH}{\Delta V_1^2} \right| + \left| \frac{\Delta^2 pH}{\Delta V_2^2} \right|}{\Delta V} = \frac{\left| \frac{\Delta^2 pH}{\Delta V_1^2} \right|}{\Delta V_x}$$

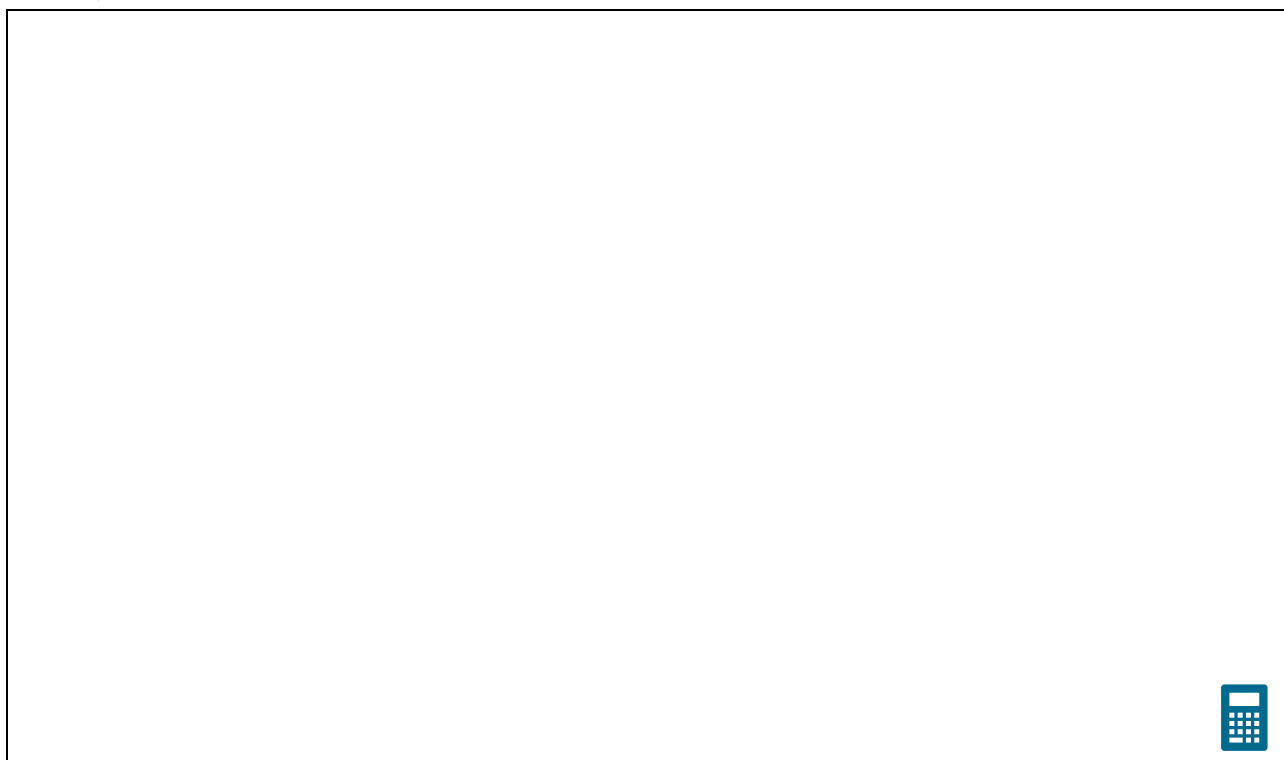
Vir: lasten.




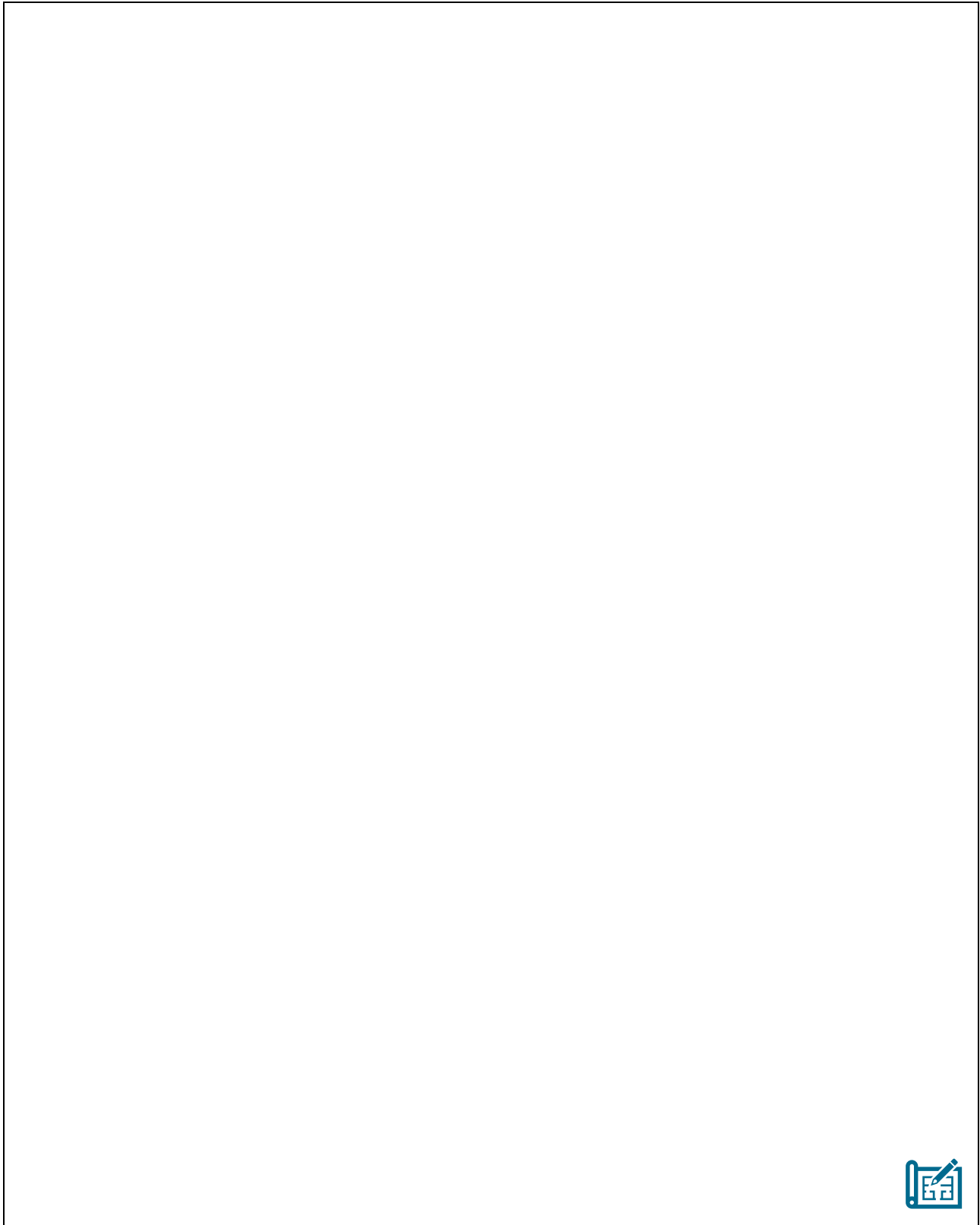
4.) Izračun Granove funkcije ($F_{G1} = (V_0 + V_t) \cdot 10^{-pH}$), njen grafični prikaz (F_{G1} v odvisnosti od prostornine NaOH) ter določitev prve ekvivalentne točke z ekstrapolacijo funkcije F_{G1} .



5.) Izračun Granove funkcije ($F_{G2} = (V_0 + V_t) \cdot 10^{-pOH}$), njen grafični prikaz (F_{G2} v odvisnosti od prostornine NaOH) ter določitev prve ekvivalentne točke z ekstrapolacijo funkcije F_{G2} .



6.) Skica kombinirane steklene elektrode z označenimi sestavnimi deli.



Novi pojmi

Potenciometrija, Nernstova enačba, delovna elektroda, referenčna elektroda, kombinirana steklena elektroda, pH, Granova funkcija.

2. vaja

Potenciometrično določanje koncentracije Br⁻ ionov

Namen vaje

- Določitev koncentracije Br⁻ ionov v vzorcu z uporabo umeritvene krivulje.
- Določitev koncentracije Br⁻ ionov v vzorcu z uporabo metode standardnega dodatka.

Teoretske osnove

Pri direktni potenciometriji merimo potencialno razliko (mV, V) med dvema elektrodama, delovno ali indikatorsko Br⁻ ionoselektivno elektrodo (ISE) in referenčno – Hg/Hg₂Cl₂ ali nasičeno kalomelovo elektrodo (NKE). Potentialno razliko med elektrodama merimo s potenciometrom ali elektronskim voltmetrom tako, da pri meritvi med elektrodama ne teče električni tok ($I = 0$). Izmerjeno razliko potencialov zapišemo:

$$E = E_{(\text{DEL})} - E_{(\text{REF})} + E_{(\text{TEK})}$$

Kjer je E izmerjen potencial [V, mV], $E_{(\text{DEL})}$ je potencial delovne oz. indikatorske elektrode [V, mV], $E_{(\text{REF})}$ potencial referenčne elektrode [V, mV] in $E_{(\text{TEK})}$ tekočinski potencial [V, mV].

Potencial referenčne elektrode je med merjenjem konstanten, saj služi kot primerjalni polčlen, ker absolutno merjenje potenciala posamezne elektrode ni možno. Tekočinski potencial znaša nekaj mV in nastane zaradi različne gibljivosti ionov v raztopini. Potential delovne elektrode se spreminja v odvisnosti od logaritma aktivnosti Br⁻ ionov v raztopini, kar podaja Nernstova enačba $E_{\text{DEL}} = E_{\text{Ag/AgBr}}^0 - R \cdot T / z \cdot F \cdot \ln a_{\text{Br}^-}$ ali če predpostavimo da je aktivnost enaka koncentraciji (majhna ionska jakost) lahko zapišemo $E_{\text{DEL}} = E_{\text{Ag/AgBr}}^0 - 59,1(\text{mV}) \log c_{\text{Br}^-}$ (kjer je: $E_{(\text{DEL})}$ elektrodni potencial delovne oz. indikatorske elektrode [V, mV], $E_{\text{Ag/AgBr}}^0$ standardni elektrodni potencial Ag/AgBr [V, mV], R plinska konstanta [8,314 J/mol·K], T temperatura [K], z število elektronov, F Faradayeva konstanta [96486 As/mol], a_{Br^-} aktivnost in c_{Br^-} koncentracija Br⁻ ionov).

Za potenciometrično določanje analitov npr. Br^- ionov v vzorcu lahko uporabimo metodo umeritvene krivulje ali metodo standardnega dodatka. Pri metodi standardnega dodatka vzorcu neznane koncentracije najprej pomerimo potencial E_1 , dodamo znano koncentracijo analita in ponovno pomerimo potencial E_2 . Iz razlike potencialov ΔE izračunamo koncentracijo Br^- ionov v vzorcu:

$$E_{1(\text{brez s.d.})} = E_{\text{Ag/AgBr}}^0 - 59,1 \log c_x - E_{(\text{REF})} + E_{(\text{TEK})}$$

$$E_{2(\text{s.s.d.})} = E_{\text{Ag/AgBr}}^0 - 59,1 \log \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{V_x + V_s} - E_{(\text{REF})} + E_{(\text{TEK})}$$

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

$$\Delta E = E_{\text{Ag/AgBr}}^0 - 59,1 \log \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{V_x + V_s} - [E_{\text{Ag/AgBr}}^0 - 59,1 \log c_x]$$

$$\Delta E = -59,1 \log \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{V_x + V_s} + 59,1 \log c_x$$

$$\Delta E = -(59,1 \log \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{V_x + V_s} - 59,1 \log c_x)$$

$$\Delta E = -(59,1 \log \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{(V_x + V_s) \cdot c_x}) \quad / \quad : -59,1$$

$$-\frac{\Delta E}{59,1} = \log \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{(V_x + V_s) \cdot c_x} \quad \text{antilogaritmiramo}$$

$$10^{-\frac{\Delta E}{59,1}} = \frac{c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s}{(V_x + V_s) \cdot c_x} \rightarrow c_x \cdot V_x + c_s \cdot V_s = 10^{-\frac{\Delta E}{59,1}} \cdot V_x \cdot c_x + 10^{-\frac{\Delta E}{59,1}} \cdot V_s \cdot c_x$$

$$c_s \cdot V_s = 10^{-\frac{\Delta E}{59,1}} \cdot V_x \cdot c_x + 10^{-\frac{\Delta E}{59,1}} \cdot V_s \cdot c_x - c_x \cdot V_x$$

$$c_s \cdot V_s = c_x \cdot (10^{-\frac{\Delta E}{59,1}} \cdot (V_x + V_s) - V_x)$$

$$c_x = \frac{c_s \cdot V_s}{10^{-\frac{\Delta E}{59,1}} \cdot (V_x + V_s) - V_x}$$

V_s = volumen standardnega dodatka = 10 mL, V_x = končni volumen razredčitve = 100 mL,

c_s = koncentracija osnovne standardne raztopine = 0,1 mol/L,

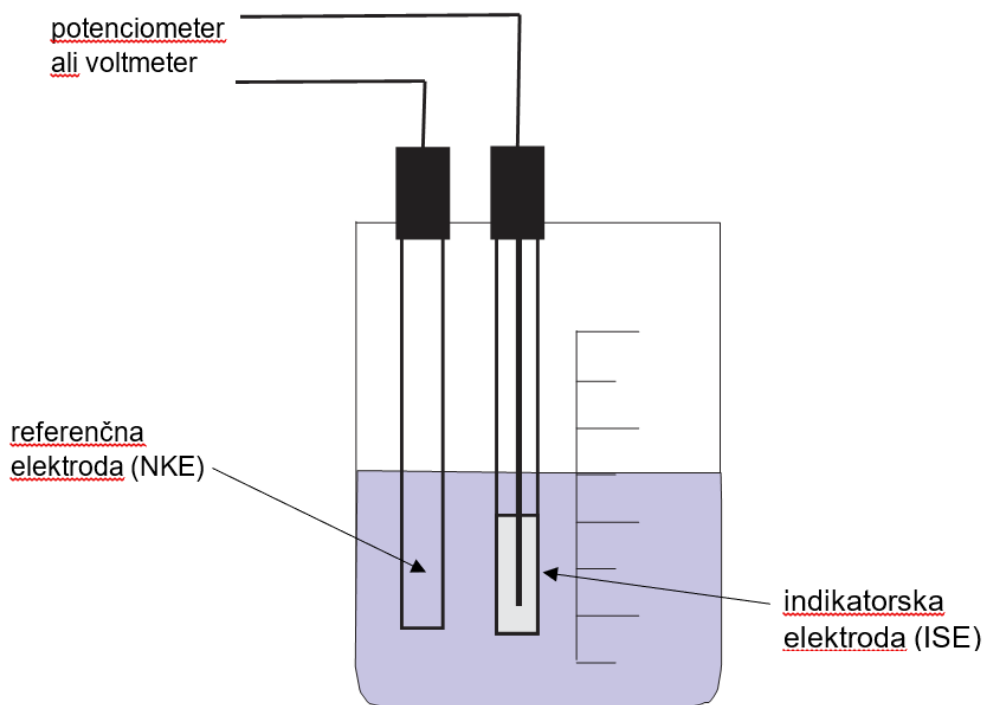
c_x = neznana koncentracija Br^- ionov v vzorcu

E = potencial v mV

Delo

Iz osnovne 0,1 mol/L oz. 10^{-1} M raztopine KBr z zaporednim redčenjem pripravimo standardne raztopine v 100 mL bučkah, ki bodo imele koncentracije 10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M in 10^{-5} M Br^- . Raztopine pripravimo tako, da bodo imele enako ionsko moč, zato v vse bučke s koncentracijami med 10^{-2} M in 10^{-5} M Br^- odpipetiramo še po 10 mL KNO_3 in jih nato razredčimo z destilirano vodo do oznake. Nato po priloženih navodilih priključimo mV/pH meter in mešalo v omrežje ter preverimo, če sta elektrodi pravilno priključeni. Odstranimo zaščitni pokrov delovne Br^- ISE in referenčne NKE ter preverimo nivo nasičene raztopine KCl v referenčni elektrodi.

Elektrodi namestimo v standardno raztopino najnižje koncentracije to je 10^{-5} M in uravnamo mešanje. Pri tem pazimo, da je med magnetnim mešalom in površino elektrod vsaj 10 mm raztopine. Po potrebi za odčitek potenciala preključimo funkcijsko tipko iz območja »pH« v območje »mV« ter po vzpostavitvi ravnotežja (8 do 10 min) odčitamo potencial v mV. Po enakem postopku izmerimo potencial tudi ostalim standardnim raztopinam (10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M) in osnovni 10^{-1} M raztopini, ki pa ji predhodno ne dodamo KNO_3 . Po enakem postopku izmerimo potencial vzorčnim raztopinam (vzorec 1, vzorec 2 brez standardnega dodatka, vzorec 2 s standardnim dodatkom). Tudi tem dodamo po 10 mL KNO_3 pred končno redčitvijo. Koncentracijo Br^- ionov v vzorcu 1 odčitamo iz umeritvene krivulje, ki jo narišemo na semilogaritemski papir (na y os nanašamo koncentracije, na x os nanašamo vrednosti izmerjenih potencialov). Koncentracijo Br^- ionov v vzorcu 2 določamo z metodo standardnega dodatka. Potencial vzorca 2 izmerimo dvakrat. Prvič takoj po končnem redčenju. Drugič pa ko smo vzorcu dodali standardni dodatek Br^- ionov (10 mL 10^{-1} M raztopine) **neposredno v čašo**. Iz razlike potencialov ΔE izračunamo koncentracijo Br^- ionov v vzorcu 2 po zgornji formuli. Preden izključimo mV/pH meter, preverimo odčitke in rezultat vaje.

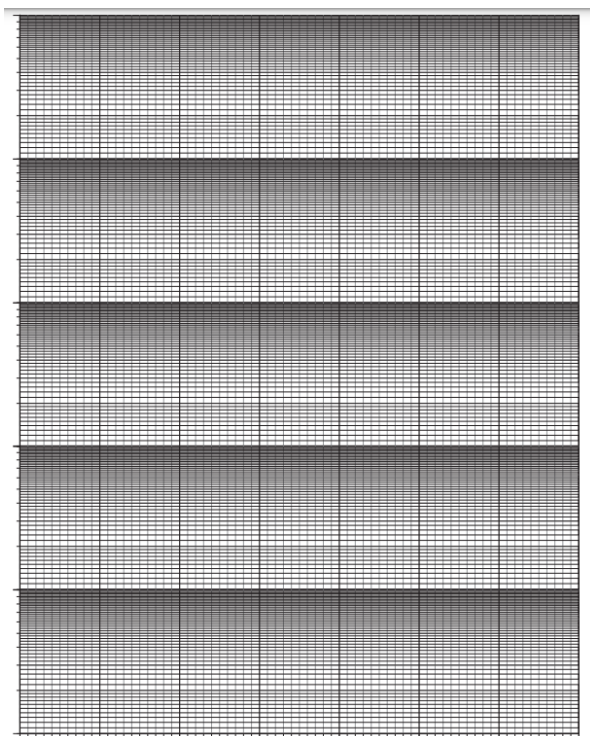


Slika 6: Shema titracijske celice pri določanju vsebnosti Br^- ionov v vzorcu.

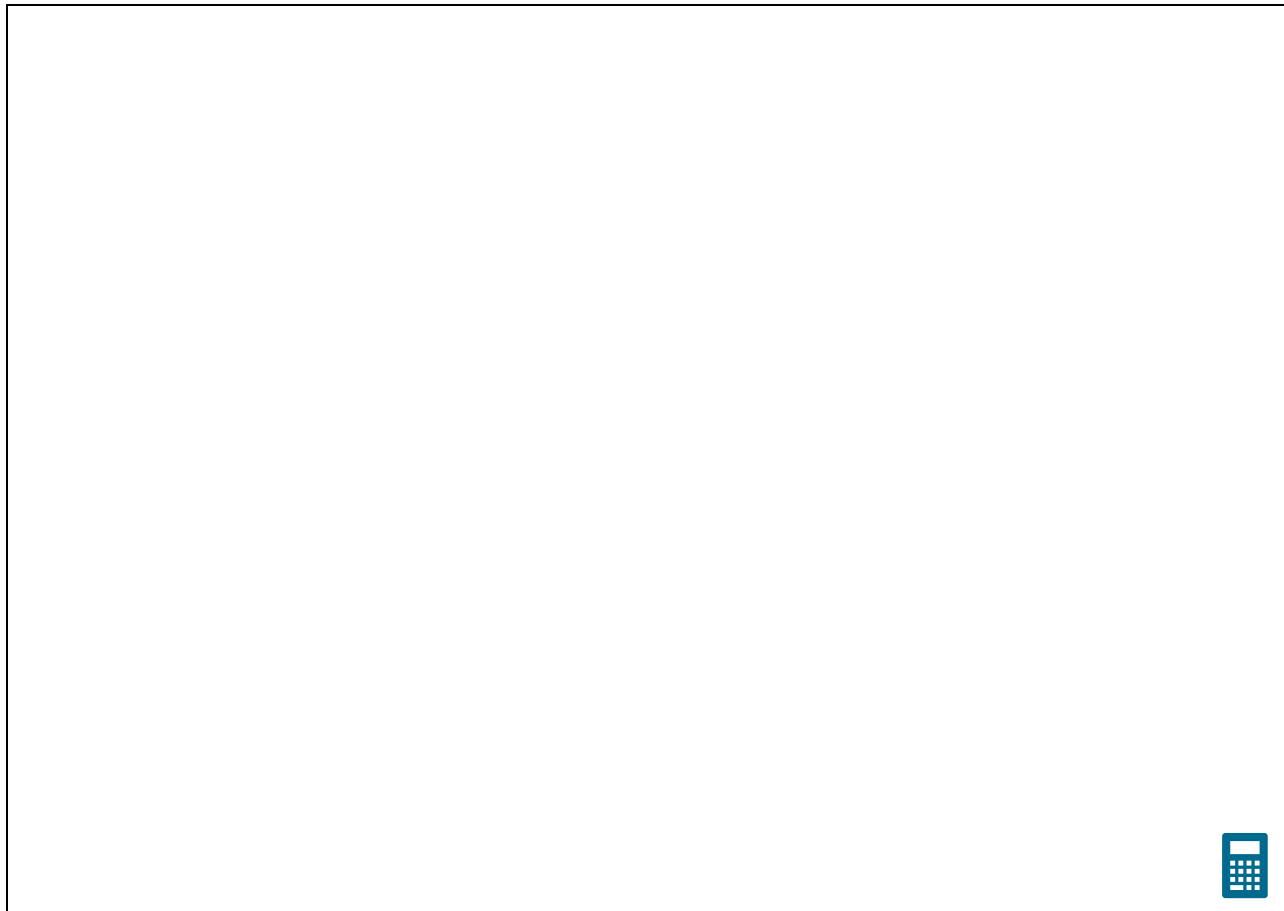
Vir: lasten.

Rezultat vaje

1.) Umeritvena krivulja na semilogaritmskem papirju z odčitkom koncentracij neznanih vzorcev Br^- ionov.



2.) Izračun koncentracije neznanega vzorca Br^- ionov z metodo standardnega dodatka



Novi pojmi

Potenciometrija, Nernstova enačba, delovna ali indikatorska Br^- ionoselektivna elektroda - ISE, referenčna elektroda - nasičena kalomelova elektroda - NKE.

3. vaja

Konduktometrične titracije

Namen vaje

- Konduktometrična titracija raztopine AgNO_3 za natančno določitev koncentracije BaCl_2 .
- Natančna določitev koncentracije Li_2SO_4 s konduktometrično titracijo z raztopino BaCl_2 , katere točno koncentracijo smo določili pod točko a).
- Natančna določitev koncentracije CH_3COOH s konduktometrično titracijo z raztopino NaOH .

Teoretske osnove

Električna upornost vodnika (R) je premo sorazmerna z dolžino (l) in obratno sorazmerna s presekom vodnika (S), $R = \rho \cdot l/S$, kjer je ρ specifična upornost [Ωm] in je odvisna od vrste snovi in od temperature. Za raztopine elektrolitov je uporabnejša recipročna vrednost specifične upornosti, to je specifična prevodnost (χ) ($\chi = 1/\rho$ [$\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$, $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]). Specifična prevodnost je odvisna od koncentracije ionov in njihovih ekvivalentnih prevodnosti, ki so aditivne. Molska prevodnost (Λ) je specifična prevodnost, ki upošteva tudi koncentracijo raztopin ($\Lambda = \chi/c$) (za 1 : 1 elektrolit velja, da je $\Lambda = \Lambda^+ + \Lambda^-$). Prevodnost raztopin močnih elektrolitov (1 M) znaša približno $0,1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Specifična prevodnost destilirane vode, ki je tudi merilo za njeno čistost, znaša $10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Električno prevodnost raztopin merimo tako, da izmerimo tok v merilni celici, ki teče skozi raztopino pri določeni napetosti. Da preprečimo polarizacijo elektrod, uporabimo izmenično napetost (1000 do 2000 Hz). Konduktometrično celico sestavljata dve Pt ploščici z enako površino (S), med katerima je konstantna razdalja (l). Pri konduktometričnih titracijah uporabljamo za določitev ekvivalentne točke razliko v specifični upornosti analita in reagenta. Prevodnost ionov je sicer premo sorazmerna s koncentracijo, vendar pri konduktometričnih titracijah zveza ni popolnoma linearna, saj je potrebno upoštevati redčenje, hidrolizo, topnost reaktantov in produktov, temperaturne spremembe itd.

Delo

Konduktometer in mešalo priključimo v omrežje. Pt konduktometrično celico priključimo v polja z oznako K_x . Za titraciji pod točko **a) in b)** uporabimo konduktometrično celico, ki ima $l = 2 \text{ mm}$ (občutljivost meritve (μ) nastavite na 100 ali 300 - kratno vrednost), za titracijo pod točko **c)** pa konduktometrično celico, ki ima $l = 20 \text{ mm}$ (občutljivost meritve

(μ) nastavite na 10 ali 30 – kratno vrednost). Prevodnost odčitamo na analogni skali tako, da odčitamo vrednost kazalca na skali, ki mora biti pokrit s svojo sliko v ogledalu.



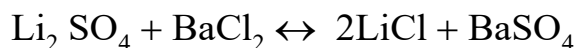
Slika 7: Konduktometrični celici s Pt elektrodama za merjenje prevodnosti raztopin (levo – celica z $l = 20$ mm, desno – celica z $l = 2$ mm).

Vir: lasten.

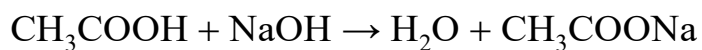
- a) V čašo odpipetiramo 5 mL 0,1 M AgNO_3 , z merilnim valjem dodamo 150 mL destilirane vode in titriramo z BaCl_2 . Dodatki titranta so v koraku po 0,5 mL. Po vsakem dodatku titranta počakamo 90 s, da se vzpostavi ravnotežje in nato odčitamo prevodnost raztopine. Z ekstrapolacijo točk pred in po ekvivalentni točki v diagramu χ v odvisnosti od prostornine BaCl_2 izračunamo molarost (c) in faktor f raztopine BaCl_2 .



- b) V čašo odpipetiramo 5 mL Li_2SO_4 , z merilnim valjem dodamo 150 mL destilirane vode in titriramo z BaCl_2 . Dodatki titranta so v koraku po 0,5 mL. Po vsakem dodatku titranta počakamo 90 s, da se vzpostavi ravnotežje in nato odčitamo prevodnost raztopine. Z ekstrapolacijo točk pred in po ekvivalentni točki v diagramu χ v odvisnosti od prostornine BaCl_2 izračunamo molarost (c) in faktor f raztopine Li_2SO_4 .



- c) V čašo odpipetiramo 5 mL CH_3COOH , z merilnim valjem dodamo 150 mL destilirane vode in titriramo z NaOH . Dodatki titranta so v koraku po 0,5 mL. Po vsakem dodatku titranta počakamo 90 s, da se vzpostavi ravnotežje in nato odčitamo prevodnost raztopine. Z ekstrapolacijo točk pred in po ekvivalentni točki v diagramu χ v odvisnosti od prostornine NaOH molarnost (c) in faktor f raztopine CH_3COOH .



Rezultat vaje:



- a) Diagram χ v odvisnosti od prostornine BaCl_2 , izračun molarnosti c in faktorja f za BaCl_2 .



- b) Diagram χ v odvisnosti od prostornine BaCl_2 , izračun molarnosti c in faktorja f za Li_2SO_4 .




- c) Diagram χ v odvisnosti od volumna NaOH , izračun molarnosti c in faktorja f za CH_3COOH .

Novi pojmi

Konduktometrija, konduktometrična celica, električna upornost (R), specifična upornost (ϱ), specifična prevodnost (χ).

4. vaja

Elektrogravimetrija

Namen vaje

Določitev mase bakra v vzorcu z elektrolizo pri konstantnem potencialu.

Teoretske osnove

Pri elektrogravimetriji se med elektrolizo zaradi oksidacije ali redukcije snovi izloči na elektrodi kovina ali oksid, katerega maso določimo s tehtanjem. Elektrolizo lahko izvajamo pri: konstantnem potencialu, konstantnem toku ali pri konstantnem potencialu delovne elektrode. Pri elektrolizi s konstantnim potencialom ali tokom med elektrodama (katodo in anodo) priključimo konstantni potencial oziroma tok. Zaradi slabe selektivnosti lahko takšno elektrolizo uporabljamo le za analize enostavnih raztopin ali raztopin z znano sestavo ali za elektrolitsko čiščenje reagentov. Elektrogravimetrijo odlikuje visoka točnost (absolutna analizna tehnika), vendar je časovno zamudna in zato ni primerna za večje serije vzorcev.

Zvezo med množino elektrenine (Q) in množino snovi v elektrolitski celici podaja Faradayev zakon: $Q = I \cdot t = z \cdot n \cdot F$, kjer je: Q količina elektrenine [As], I tok [A], t čas [s], z število elektronov, n množina snovi [mol], F Faradayeva konstanta [96 486 As/mol].

Delo

Obe platinasti elektrodi speremo v HNO_3 1:1, nato z destilirano vodo in etanolom ter ju posušimo v sušilniku. Elektrodi ohladimo na sobno temperaturo in nato večjo elektrodo (katodo) stehtamo na 0,1 mg natančno. V 250 mL čašo z vzorcem dodamo 5 mL koncentrirane H_2SO_4 in magnetno mešalo. Elektrodi namestimo tako, da je anoda znotraj katode, stene elektrod pa se pri tem ne smejo dotikati! Elektrod in kontaktov pri tem ne upogibamo, pomagamo si izključno z vijaki na stojalu! Pred dokončno potopitvijo elektrod v raztopino in priključitvijo elektrolizerja, **pokličemo asistenta ali tehničnega sodelavca**. Nato v čašo ob steni dolijemo toliko vode, da bosta elektrodi popolnoma pokriti in pravilno povežemo elektrolizer in elektrodi (anoda - modri kabel, katoda - rdeči kabel). Priključimo mešalo in elektrolizer ter počasi zvišujemo napetost med elektrodama na voltmetru od 2,0 do 2,5 V. Tok na amperometru ne sme biti večji od 0,5 A. Po 2 urah prekinemo elektrolizo tako, da najprej dvignemo elektrodi iz raztopine, ju speremo z destilirano vodo in šele nato izključimo elektrolizer. Katodo speremo z etanolom, jo posušimo v sušilniku, ohladimo na sobno temperaturo in jo ponovno

natančno tehtamo. Iz razlike v masi katode pred in po elektrolizi izračunamo količino bakra v vzorcu. Nato elektrodo speremo v HNO₃ 1:1, v destilirani vodi in etanolu ter jo posušimo v sušilniku.



Slika 8: Pt elektrodi za elektrolizo; levo – katoda, desno – anoda

Vir: lasten.

Reakcije



Rezultat vaje

Masa bakra v vzorcu, ki se izloči na katodi, v mg

Novi pojmi

Elektroliza, katoda, anoda, Faradayev zakon, množina elektrenine (\mathcal{Q}).

5. vaja

Spektrofotometrična določitev železa

Namen vaje

- Določitev in izračun molarne absorpcijskega koeficienta (ϵ) raztopin Fe z o-fenantrolinom (1,10- fenantrolinom).
- Določitev koncentracije Fe v vzorcu z merjenjem absorbanca raztopin Fe z o-fenantrolinom, z umeritveno krivuljo.

Teoretske osnove

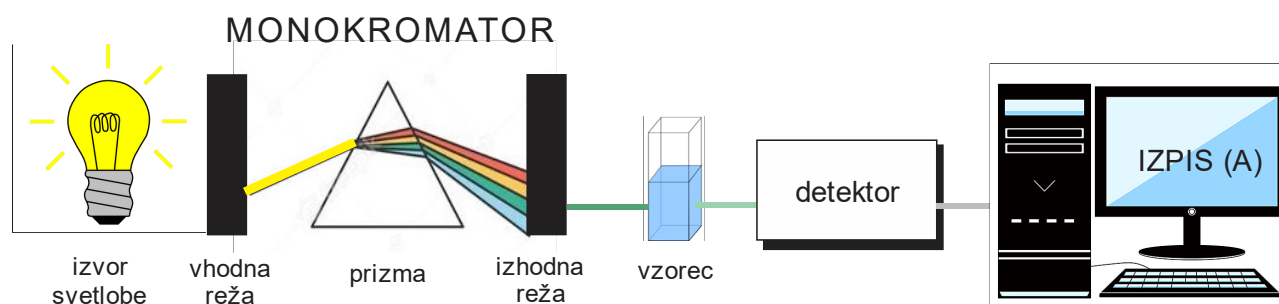
Molekule absorbirajo energijo elektromagnetnega valovanja (svetlobe) na različne načine. Največ energije se absorbira pri prehodu elektronov na višje energetske nivoje, manjši del pa se je porabi za vibracije, rotacije ali translacije atomov v molekuli. Ultravijolično območje (UV) med 200 in 400 nm, vidno območje (VIS) med 400 in 800 nm ter infrardeče območje (IR) med 2 in 15 μm predstavljajo sicer zelo ozek del spektra elektromagnetnega valovanja, vendar v tem območju absorbira svetlobo večina organskih, biološko aktivnih in koordinacijskih spojin. Z IR spektroskopijo določamo funkcionalne skupine in strukture organskih molekul, medtem ko UV in VIS spektroskopijo uporabljamo za kvantitativno določanje analitov.

Povezavo absorbance (A) in množinske koncentracije (c) opisuje Beer-Lambertov zakon: $A = \epsilon \cdot l \cdot c$, kjer je:

- ϵ molarni absorpcijski koeficient ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$),
- l dolžina optične poti (cm),
- c množinska koncentracija (mol/L, M).

Molarni absorpcijski koeficient v zapisu je konstanta, ki je odvisna od vrste snovi in od izbrane valovne dolžine. Neposredno iz Beer-Lambertovega zakona sledi, da se absorbanca večja, če narašča koncentracija analita, enak pojav pa opazimo tudi, ko daljšamo optično pot. Vendar Beer-Lambertov zakon velja le:

- kadar svetlobni vir oddaja monokromatsko svetlobo (svetlobo točno določene $\lambda \pm \Delta\lambda$),
- kadar so koncentracije raztopin pod 10^{-3} M, saj so takrat spremembe lomnega količnika raztopin minimalne, zanemarimo pa lahko tudi absorpcijo energije zaradi medmolekulskih interakcij.



Slika 9: Sestavni deli spektrofotometra

Vir: lasten.

Delo

Za določanje koncentracij Fe z uporabo umeritvene krivulje si iz standardne raztopine (10 mg/L) pripravimo raztopine koncentracij 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 in 0,9 mg/L. Izračunan volumen standardnih raztopin odmerimo s pomočjo Schelbachove birete v 100 mL bučke.

Za nastanek obstojne raztopine Fe z o-fenantrolinom dodamo po vrstnem redu: 1,0 mL H_2SO_4 (1 M), 1,0 mL hidroksilamin hidroklorida, ki reducira Fe^{3+} do Fe^{2+} in 1,0 mL o-fenantrolina. Dodamo približno 70 mL destilirane vode in pred končnim razredčenjem do oznake še 0,5 mL koncentriranega amonijaka. Zaradi hlapnosti amonijaka tega vedno dodajamo obvezno **v digestoriju**, raztopine za umeritveno krivuljo pa pripravimo tako, da meritve izvedemo v dveh delih.

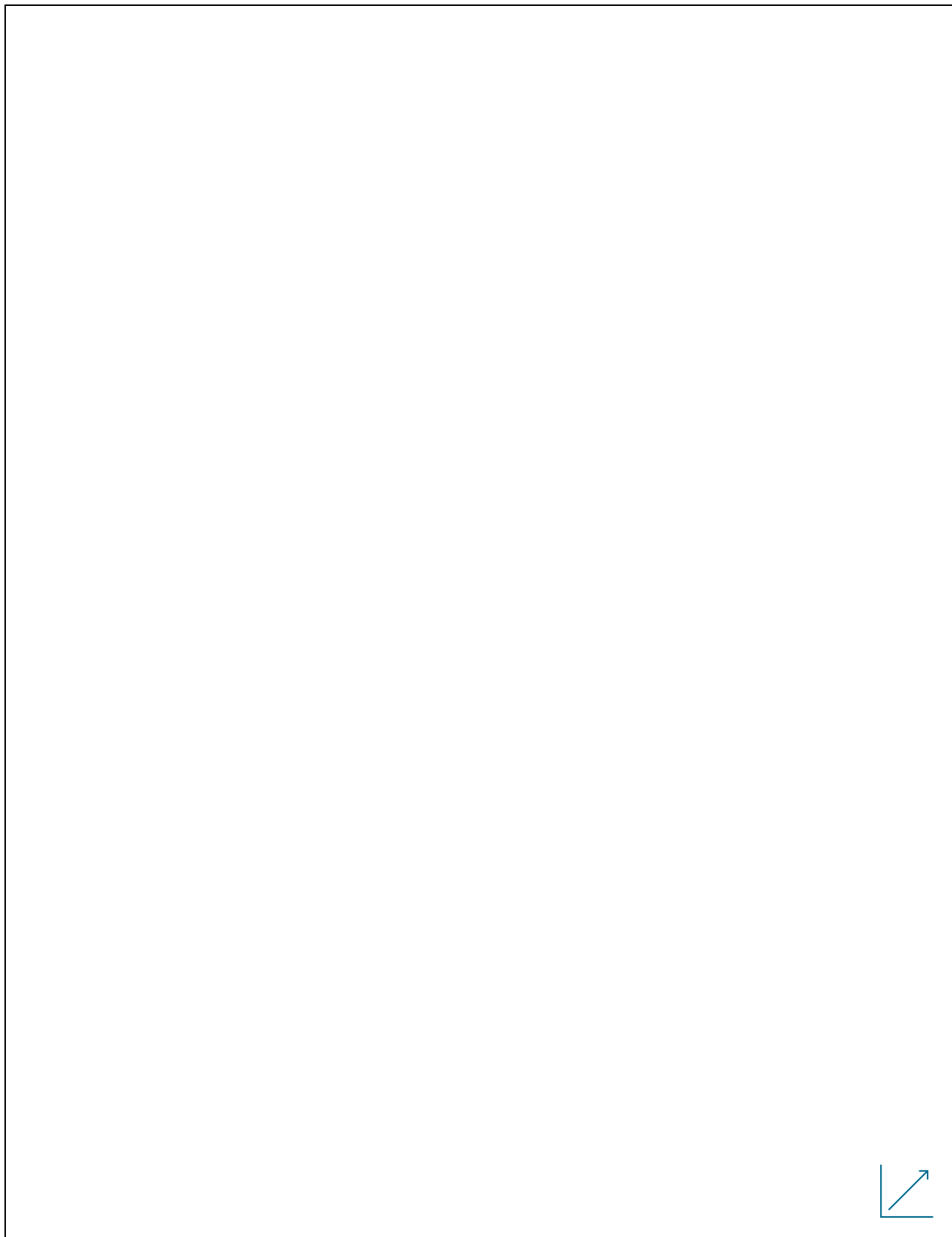
Vzorcu v 100 mL bučki dodamo enake količine reagentov kot pri posameznih točkah umeritvene krivulje. Slepí vzorec ali »slepo probo« si pripravimo tako, da vzamemo enake količine reagentov v 100 mL bučki kot pri posameznih točkah umeritvene krivulje. Absorbanco merimo v 1 cm kivetu pri 510 nm na spektrofotometru (Varian, Cary 50 Bio). **Prvo meritev demonstrira tehnični sodelavec ali asistent.** Pri nadaljnjih meritvah pazimo na čistost sten kivet in na pravilno lego kivet v spektrofotometru.

Rezultat vaje

- 1.) Izračun povprečne vrednosti molarne absorpcijskega koeficienta raztopin Fe z o-fenantrolinom (iz Beer-Lambertovega zakona).



2.) Umeritvena krivulja za Fe z odčitkom koncentracije neznanega vzorca v mg/L.



Novi pojmi

Spektrofotometrija, Beer-Lambertov zakon, absorpcija, molarni absorpcijski koeficient.

6. vaja

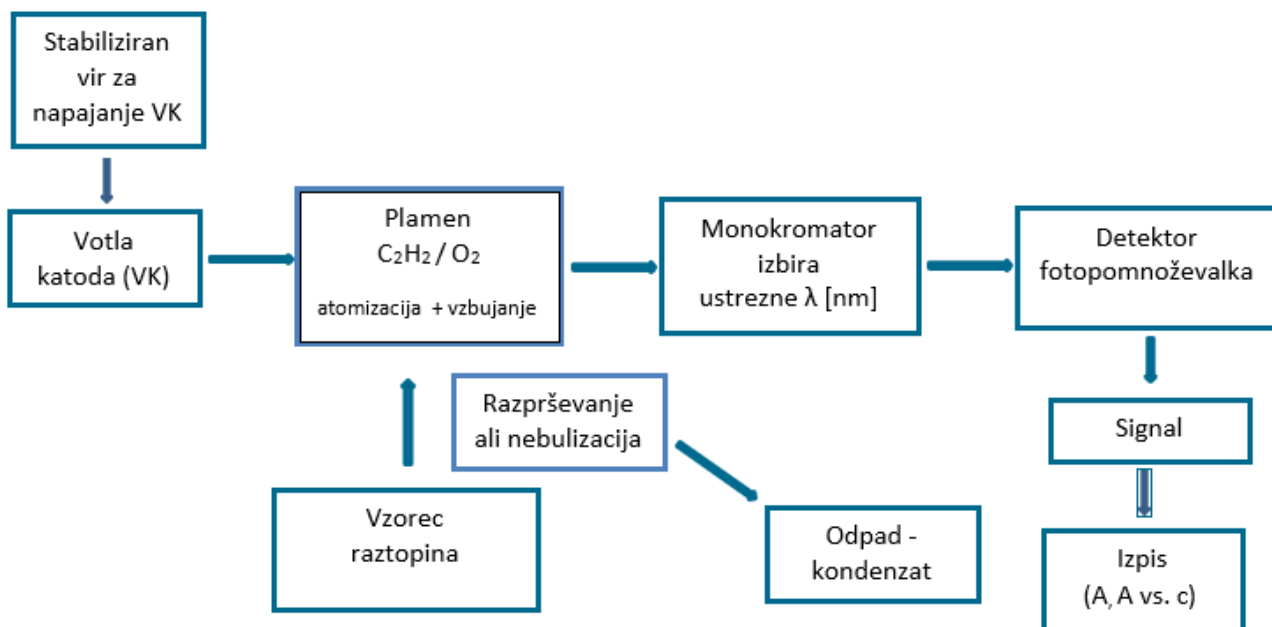
Atomska absorpcijska spektroskopija (AAS)

Namen vaje

- Določitev koncentracije Zn v vzorcu z uporabo umeritvene krivulje.
- Določitev koncentracije Zn v vzorcu z metodo standardnega dodatka

Teoretske osnove

Pri atomski absorpcijski spektroskopiji merimo absorpcijo atomov cinka v plamenu (C_2H_2/O_2 in komprimiranega zraka, $T \approx 2200\text{ }^\circ\text{C}$). Plamen služi za izparevanje topila, uparevanje, razgradnjo vzorca in atomizacijo. Oblika in vrsta plamena vplivata na temperaturo in posledično na število prostih atomov v plamenu. Pri AAS je vir monokromatske svetlobe, katerega absorpcijo merimo, votla katoda. Votla katoda je žarnica, znotraj katere se pod vplivom električne napetosti emitira svetloba – črtast spekter atomov cinka oziroma tiste kovine, ki jo z AAS določamo. Votla katoda je pozicionirana pred plamenom. Z uporabo monokromatorja izberemo valovno dolžino, pri kateri je intenziteta spektra maksimalna in vpliv interferenčnih zvrsti minimalen. Detektor za merjenje absorpcije je fotopomnoževalka, ki število fotonov po absorpciji ojači in transformira v merjen električni signal.

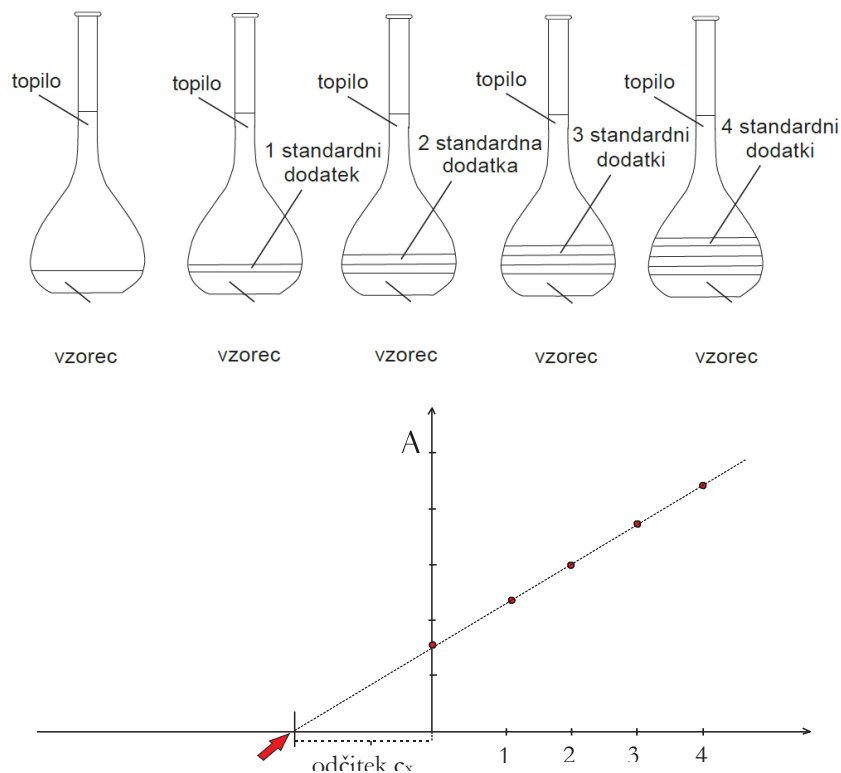


Slika 10: Shema, osnovni sestavni deli in princip delovanja atomskega absorpcijskega spektrometra – AAS

Vir: lasten

Delo

- 1.) Za določitev koncentracije Zn v vzorcu z uporabo umeritvene krivulje si iz osnovne standardne raztopine (10 mg/L) pripravimo delovne raztopine s koncentracijami 0,4; 0,8; 1,2 in 1,6 mg/L. Izmerimo absorpcijo tako pripravljenih raztopin in vzorca. Iz umeritvene krivulje (diagrama odvisnosti A od γ) odčitamo koncentracijo vzorca v mg/L.
- 2.) Za določitev koncentracije Zn v vzorcu z metodo standardnega dodatka, vzorcu, ki ga prejmemo v bučkah dodamo dodatke (1,0; 2,0; 3,0 in 4,0 mL) iz osnovne standardne raztopine (10 mg/L). Izmerimo absorpcijo vzorca in pripravljenih raztopin s standardnim dodatkom. Narišemo diagram odvisnosti A od γ (mg/L) tako, da absorbance brez dodatka narišemo na os Y, vse absorbance standardnih dodatkov (s.d. 1 mL, s.d. 2 mL, s.d. 3 mL, s.d. 4 mL), pa na desno stran diagrama na X os (slika 11). Z ekstrapolacijo točk na levo stran diagrama iz preseka na X osi odčitamo koncentracijo neznanega vzorca. Za vsak standardni dodatek koncentracijo vzorca tudi izračunamo - glej točko 3.) pod Rezultati vaje.

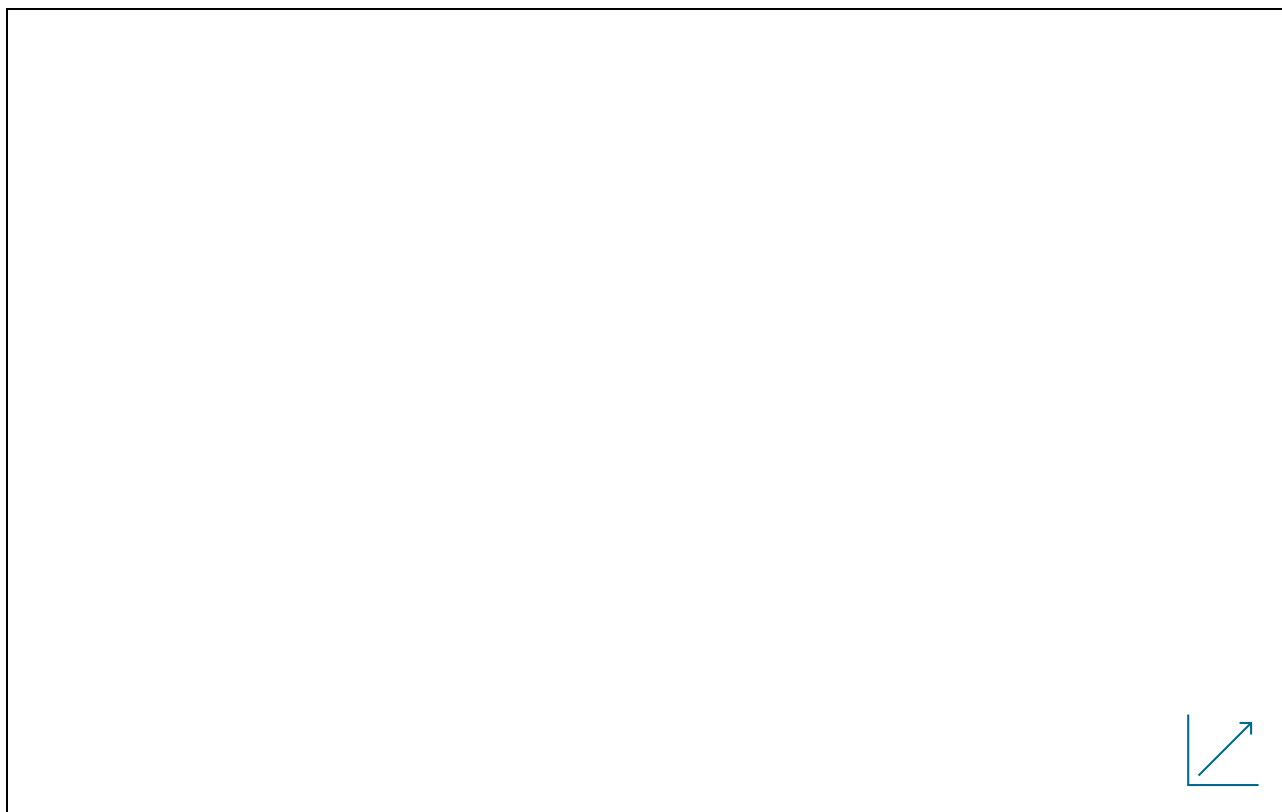


Slika 11: Metoda standardnega dodatka in diagram odvisnosti A od γ (mg/L) pri metodi standardnega dodatka z odčitkom koncentracije Zn v neznanem vzorcu

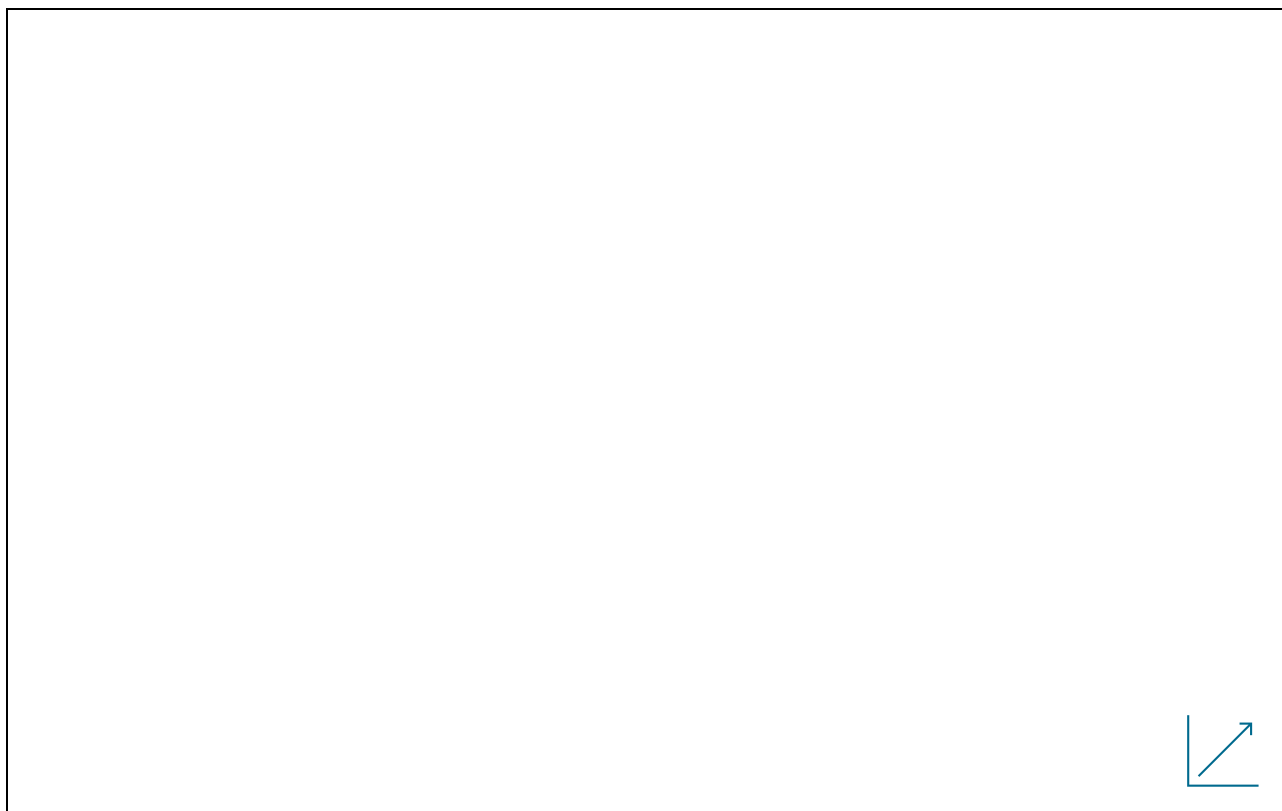
Vir: lasten.

Rezultat vaje

1.) Umeritvena krivulja z odčitkom koncentracije Zn v neznanem vzorcu v mg/L.



2.) Diagram odvisnosti A od γ (mg/L) pri metodi standardnega dodatka z odčitkom koncentracije Zn v neznanem vzorcu iz diagrama v mg/L.



3.) Izračun koncentracije neznanega vzorca $c_x = \frac{A_x \cdot V_s \cdot \gamma_s}{V_x \cdot (A_s - A_x)}$ pri metodi standardnega dodatka. Zveza je izpeljana iz absorbance vzorca, kjer je $A_x = \frac{k \cdot (V_x \cdot \gamma_x)}{V}$ in absorbance posameznega standardnega dodatka $A_s = \frac{k \cdot (V_x \cdot \gamma_x + V_s \cdot \gamma_s)}{V}$. Podamo tudi povprečno izračunano vrednost meritev.



4.) Označena skica instrumenta AAS.



Novi pojmi

Absorpcija, emisija, Plankov zakon ($E = h \cdot \nu$), atomizacija, razprševanje, votla katoda, monokromator, monokromatska svetloba, fotopomnoževalka.

7. vaja

Atomska emisijska spektroskopija (AES)

Namen vaje

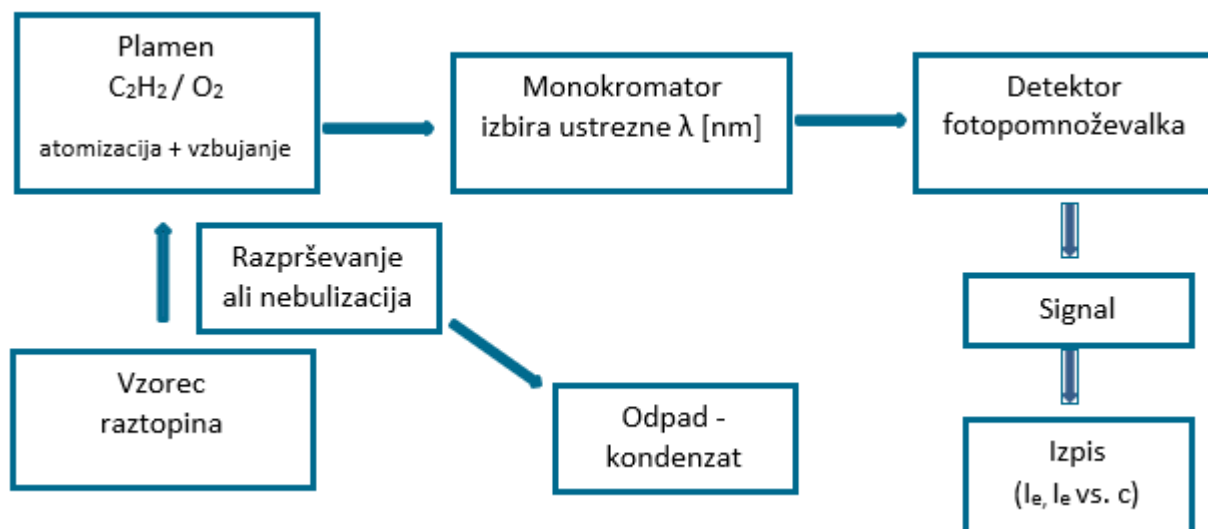
- Določitev koncentracije Na v realnem vzorcu z uporabo umeritvene krivulje.
- Določitev koncentracije K v realnem vzorcu z uporabo umeritvene krivulje.

Teoretske osnove

Pri atomski emisijski spektroskopiji merimo emisijo atomov Na ali K v plamenu (C_2H_2/O_2 in komprimiranega zraka, $T \approx 2200$ °C). Vzorec se v razpršilniku najprej pomeša z zmesjo gorilnega plina in oksidanta, da nastane aerosol, ki ga vodimo v plamen gorilnika. V plamenu izpari topilo in vzorec razpade na proste molekule. Te razpadejo naprej v proste atome, ki so, odvisno od temperature plamena, v osnovnem ali v vzbujenem stanju. Celoten proces od uvajanja vzorca do nastanka prostih atomov imenujemo atomizacija. Oblika in vrsta plamena vplivata na temperaturo in posledično na število vzbujenih atomov v plamenu. Z uporabo monokromatorja izberemo valovno dolžino, pri kateri je intenziteta emitirane črte atomskega spektra maksimalna in vpliv interferenčnih zvrsti minimalen. Detektor za merjenje emisije je fotopomnoževalka, ki število emitiranih fotonov ojači in transformira v merjen električni signal.

Delo

Za določitev koncentracij Na in K v vzorcu si pripravimo iz osnovne standardne raztopine (1 g/L) delovno standardno raztopino s koncentracijo 10 mg/L Na oziroma K. Iz delovne standardne raztopine si z redčenjem v 100 mL bučkah pripravimo raztopine za umeritveno krivuljo s koncentracijami 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 in 1,0 mg/L. **S pomočjo asistenta oz. tehničnega sodelavca** izvedemo meritve in izmerimo intenziteto emisije (I_E) tako pripravljenih raztopin in vzorca. Iz umeritvene krivulje (diagram odvisnosti I_E od γ (mg/L)) odčitamo koncentracijo vzorca v mg/L.

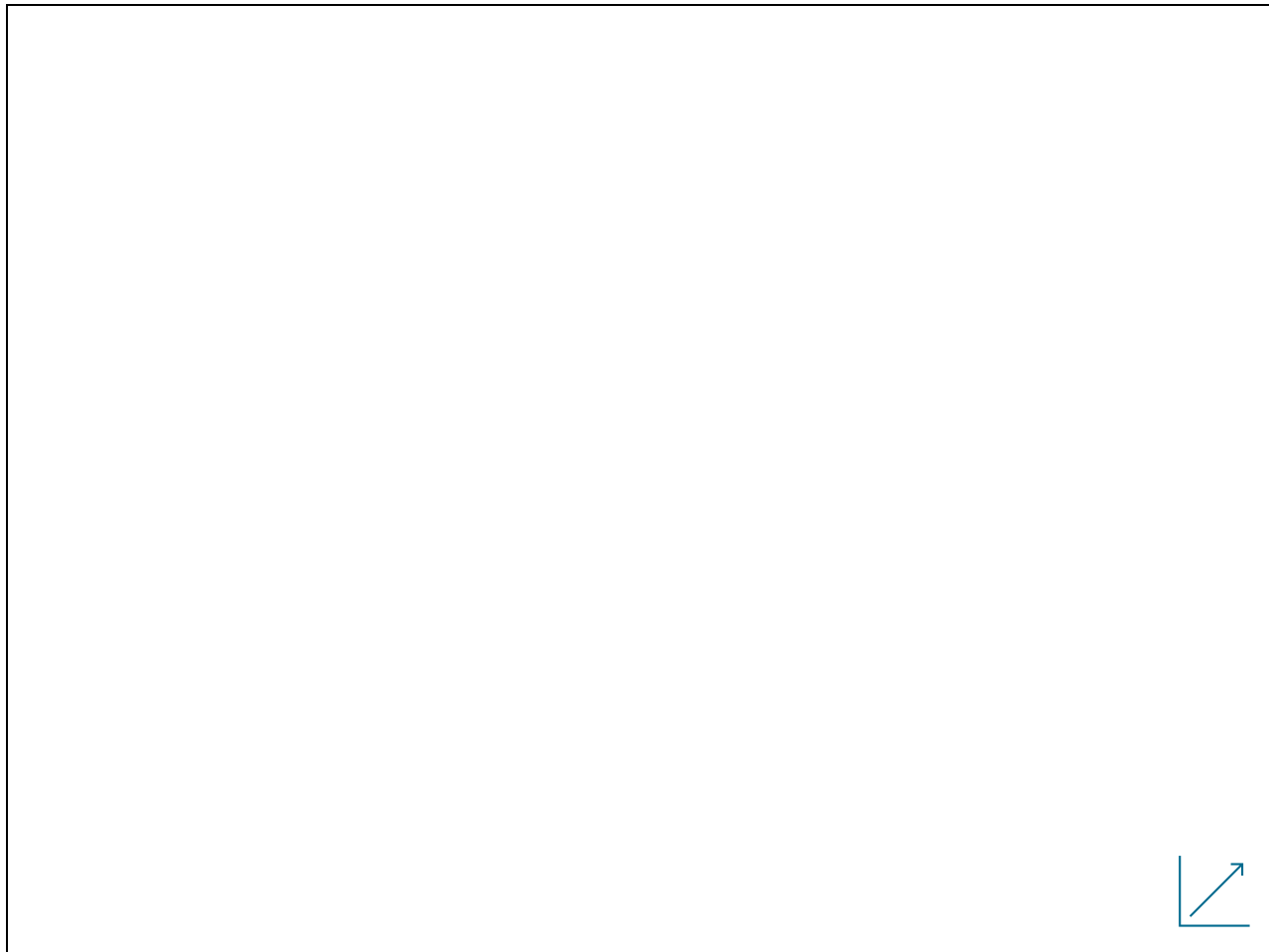


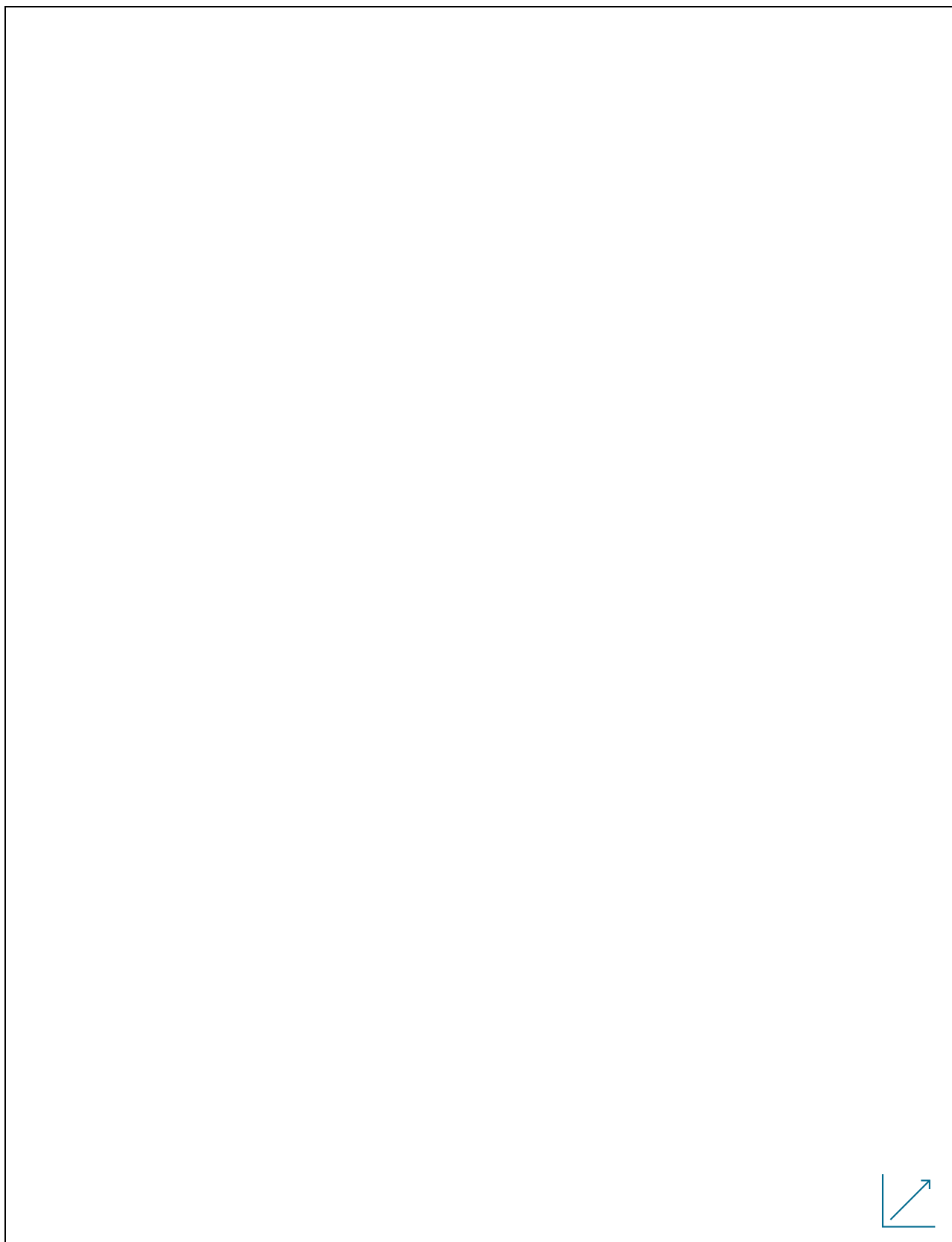
Slika 12: Shema, osnovni sestavni deli in princip atomske emisijske spektroskopije AES.

Vir: lasten.

Rezultat vaje

Umeritveni krivulji za Na in K (diagram odvisnosti I_E od γ) z odčitkoma vsebnosti Na in K v neznanem vzorcu v mg/L.



**Novi pojmi**

Emisija, Planckov zakon ($E = h \cdot \nu$), atomizacija, razprševanje, monokromator, monokromatska svetloba, fotopomnoževalka.

8. vaja

Spektroskopska določitev zmesi benzena in toluena

Namen vaje

- Priprava raztopin benzena in toluena v etanolu za umeritvene krivulje in merjenje absorbanc teh raztopin. Izračun molarnega absorpcijskega koeficienta raztopin benzena in toluena pri izbranih valovnih dolžinah.
- Določitev mase oz. masne koncentracije (v mg/L) benzena in toluena v vzorcu pri izbranih valovnih dolžinah z merjenjem absorbanc.

Teoretske osnove

Molekule absorbirajo energijo elektromagnetnega valovanja (svetlobe) na različne načine. Največ energije se absorbira pri prehodu elektronov na višje energetske nivoje, manjši del pa se je porabi za vibracije, rotacije ali translacije atomov v molekuli. Ultravijolično območje (UV) med 200 in 400 nm, vidno območje (VIS) med 400 in 800 nm ter infrardeče območje (IR) med 2 in 15 μm predstavljajo sicer zelo ozek del spektra elektromagnetnega valovanja, vendar v tem območju absorbira svetlobo večina organskih, biološko aktivnih in koordinacijskih spojin. Z IR spektroskopijo določamo funkcionalne skupine in strukture organskih molekul, medtem ko UV in VIS spektroskopijo uporabljamo za kvantitativno določanje različnih analitov.

Povezavo absorbance (A) in množinske koncentracije (c) opisuje Beer-Lambertov zakon:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c$$

kjer je:

ε molarni absorpcijski koeficient ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$),

l dolžina optične poti (cm),

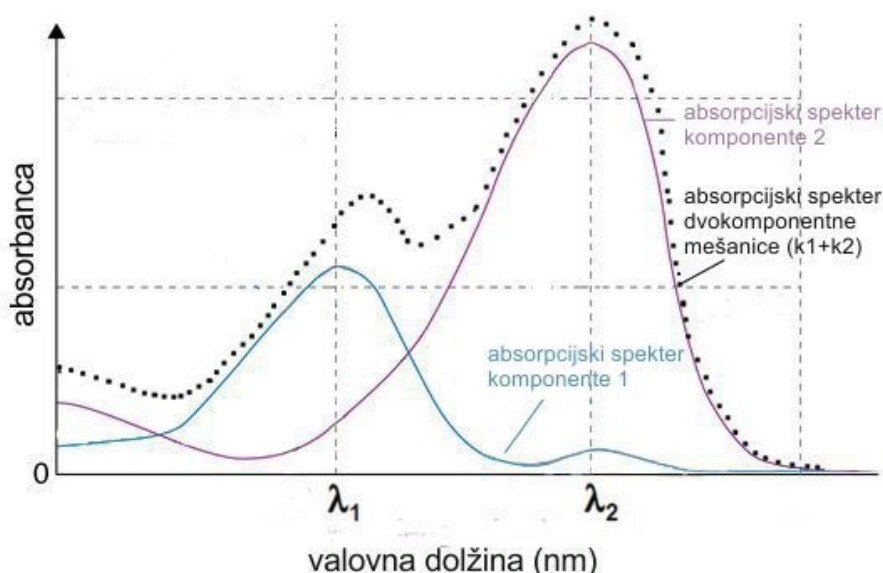
c množinska koncentracija (mol/L, M).

Molarni absorpcijski koeficient v zapisu je konstanta, ki je odvisna od vrste snovi in od izbrane valovne dolžine. Neposredno iz Beer-Lambertovega zakona sledi, da se absorbanca večja, če narašča koncentracija analita. Enak pojav opazimo tudi, ko daljšamo optično pot.

Vendar Beer-Lambertov zakon velja le:

- kadar svetlobni vir oddaja monokromatsko svetlobo (svetlobo točno določene $\lambda \pm \Delta\lambda$),
- kadar so koncentracije raztopin pod 10^{-3} M, saj so takrat spremembe lomnega količnika raztopin minimalne. Zanemarimo pa lahko tudi absorpcijo energije zaradi medmolekulskih interakcij.

Kadar pri izbrani valovni dolžini v raztopini absorbira več različnih molekulskih zvrsti, velja aditivnost absorbanca in Beer-Lambertov zakon se glasi: $A = A_1 + A_2 + A_3 \dots$. Pogoji je, da je svetloba vira, ki ga uporabljamo, monokromatska in da je skupna koncentracija analitov pod 10^{-3} M.



Slika 13: Prikaz aditivnosti absorbanca po Beer-Lambertovem zakonu.

Vir: lasten.

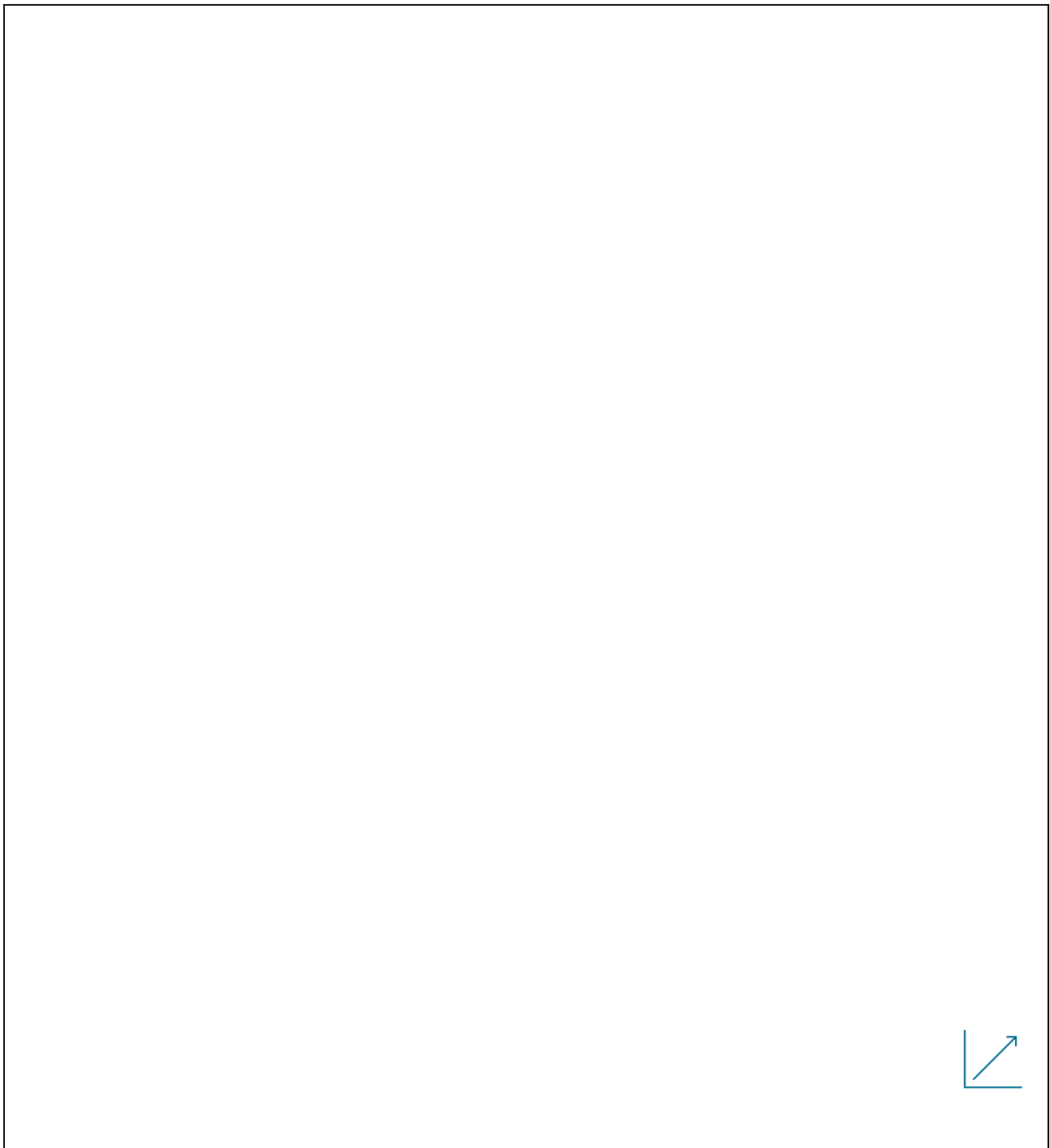
Delo

Pripravimo raztopine benzena in toluena v etanolu in sicer tako, da 1,0 mL aromatskega topila odpipetiramo v 25 mL bučko in dopolnimo do oznake z etanolom. To je raztopina A. Nato odpipetiramo 1,0 mL raztopine A v 25 mL bučko in ponovno dopolnimo z etanolom do oznake. To je raztopina B. Iz raztopine B odpipetiramo po 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 in 5,0 mL v 25 mL bučke, ki jih dopolnimo z etanolom. To so raztopine C, D, E, F, in G. Benzen ima absorpcijski maksimum pri 249 nm, toluen pa ima več absorpcijskih vrhov: 210 (maksimum), 243, 249, 255 in 269 nm. Absorpcijo raztopin (C, D, E, F, in G) benzena in toluena ter vzorec bomo merili pri valovnih dolžinah 249 nm (absorbirata benzen in

toluen) in 269 nm (absorbira samo toluen) na določenem spektrofotometru. Zaradi absorpcije v UV območju uporabljamo kivete iz kvarčnega stekla, referenčna raztopina v drugi kiveti je etanol. **Prvo meritev demonstrira tehnični sodelavec ali asistent.** Pri nadaljnjih meritvah pazimo na čistost sten kivet in na pravilno lego kivet v spektrofotometru!

Rezultat vaje

1.) Umeritvene krivulje za benzen in toluen.



2.) Izračunane vrednosti ε za benzen pri 249 nm in za toluen pri 249 nm in 269 nm.

Podatki za benzen:

$$\rho_{\text{benzena}}(20^{\circ}\text{C}) = 0,879 \text{ g/mL} = 879 \text{ g/L}$$

$$M_{\text{benzena}}(\text{C}_6\text{H}_6) = 78,11 \text{ g/mol}$$

$$\omega_{\text{benzena}} = 99,1 \text{ g}$$


Podatki za toluen:

$$\rho_{\text{toluena}}(20^{\circ}\text{C}) = 0,867 \text{ g/mL} = 867 \text{ g/L}$$

$$M_{\text{toluena}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 92,14 \text{ g/mol}$$

$$\omega_{\text{toluena}} = 98,4 \text{ g}$$





c) Izračunana koncentracija toluena ($A_{269} = \varepsilon_{T269} \cdot c_T \cdot l$) in benzena ($A_{249} = \varepsilon_{T249} \cdot c_T \cdot l + \varepsilon_{B249} \cdot c_B \cdot l$) v mg/L.



Novi pojmi

Spektrofotometrija, aditivnost absorbanč, Beer-Lambertov zakon, odvisnost $\varepsilon/c(\lambda)$.

9. vaja

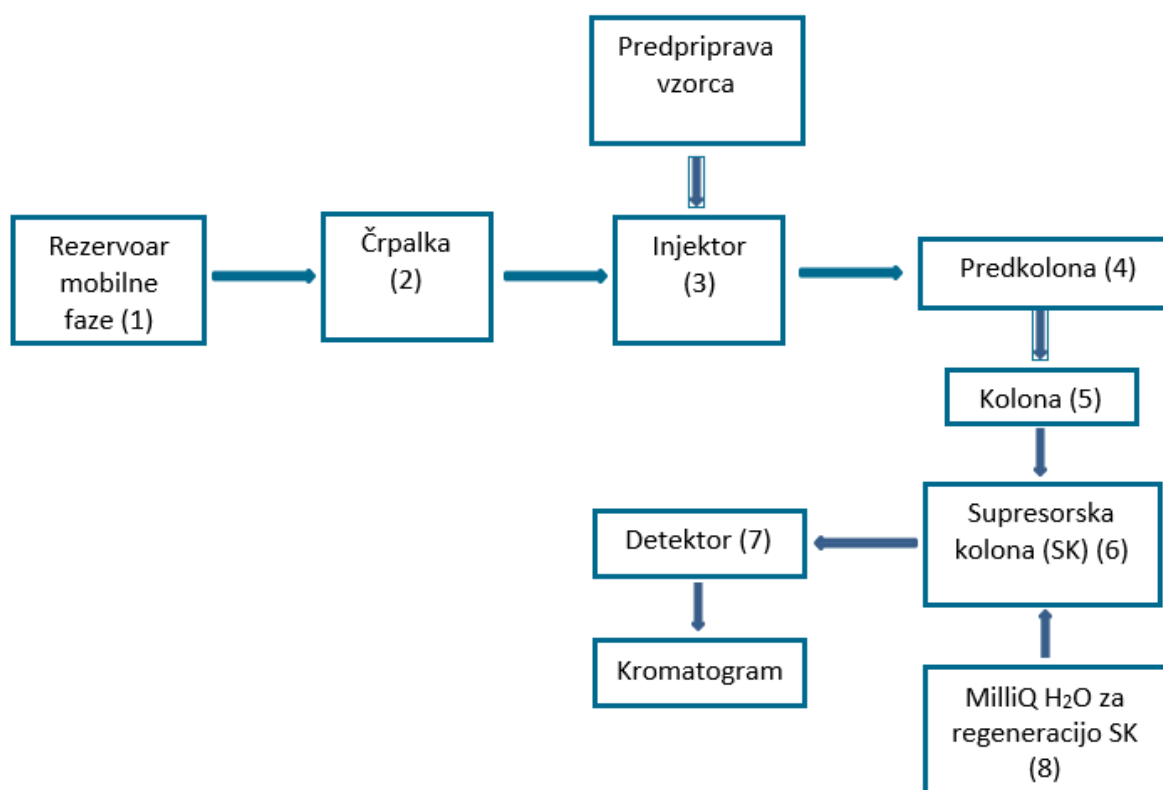
Ionska kromatografija

Namen vaje

Določitev vsebnosti kloridnih, nitratnih in sulfatnih ionov v vzorcih površinskih ali pitnih vod z ionsko kromatografijo (IC).

Teoretske osnove

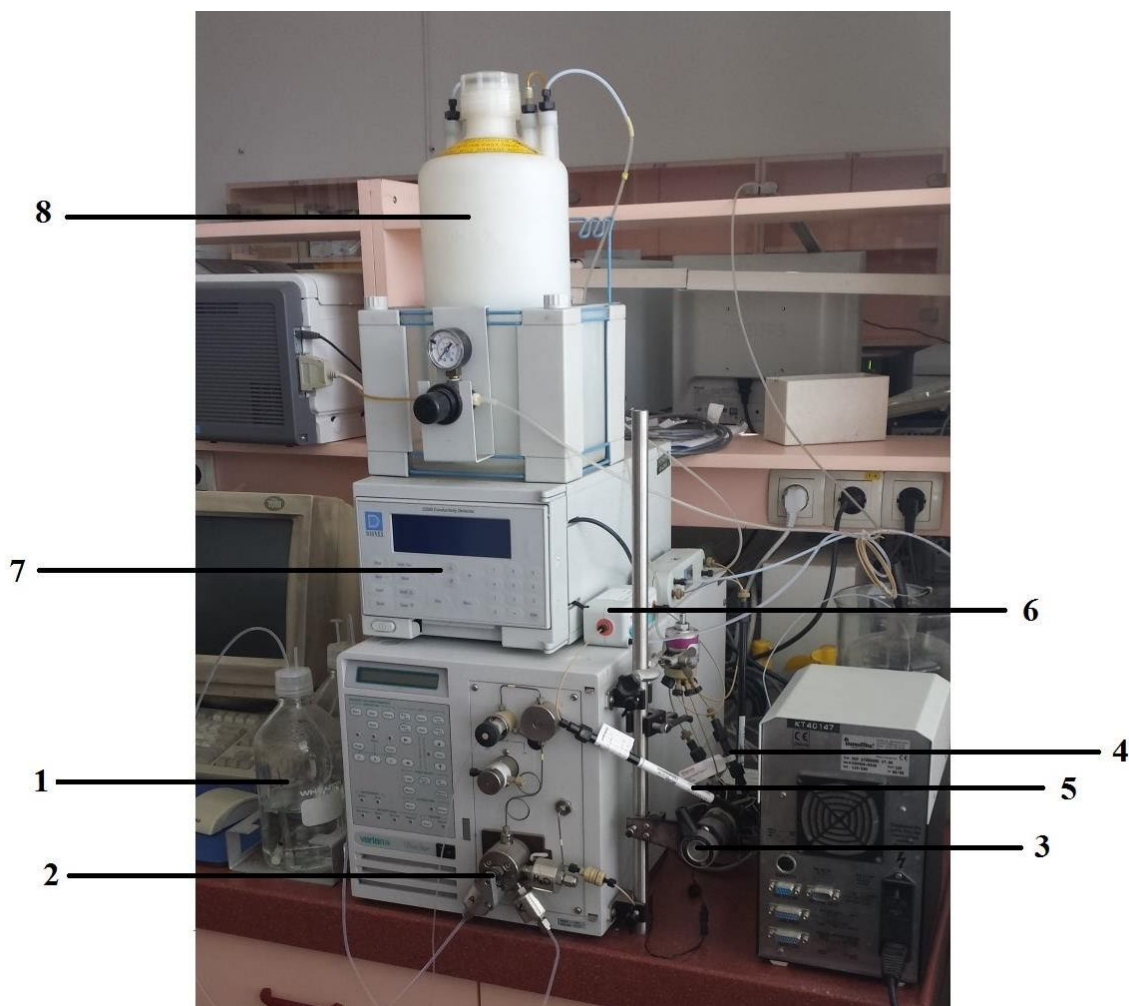
Ionska kromatografija sodi med „mlajše“ analzne metode, saj so bile njene teoretske osnove raziskane leta 1975 (Small, Stevens in Baumann). V analzni kemiji se je uveljavila kot standardna metoda po letu 1985. IC sodi med metode, pri katerih pride do fizikalno – kemijske ločitve komponent vzorca med tekočo mobilno fazo in stacionarno trdno fazo. Uporabna je za določanje anionskih in kationskih zvrsti ter za določanje polarnih zvrsti, česar ni omogočala nobena prej razvita kromatografska metoda. Za določanje posameznih zvrsti IC vključuje uporabo različnih ločitvenih postopkov na koloni in uporabe različnih detektorjev. Osnovni merilni sistem IC je zelo podoben klasičnemu sistemu za tekočinsko kromatografijo. Sestavljen je iz črpalke, injektorja, predkolone, stacionarne faze – kolone, supresorske kolone in detektorja.



Slika 14: Shematski prikaz sistema za ionsko kromatografijo.

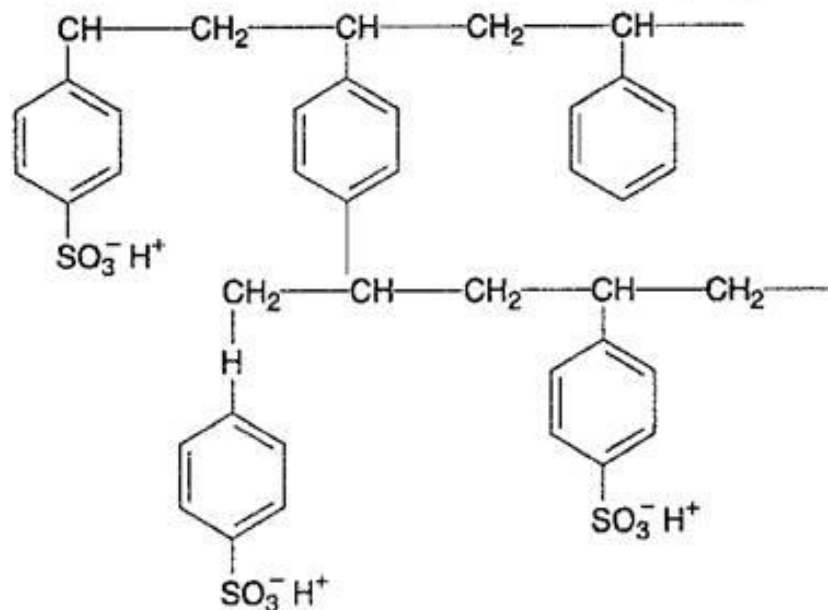
Vir: lasten.

Kolone: Razlikujejo se po aktivnih funkcionalnih skupinah, ki so vezane na trdnem polimernem nosilcu. Za izmenjavo oz. določanje kationov se uporabljata močno kislja sulfonska ($-\text{SO}_3^- \text{H}^+$) ali šibko kislja karboksilna ($-\text{COO}^- \text{H}^+$) funkcionalna skupina. Pri anionski izmenjavi se najpogosteje uporabljata močno alkalna ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$) ali šibko alkalna ($-\text{NH}_3^+ \text{OH}^-$) funkcionalna skupina.



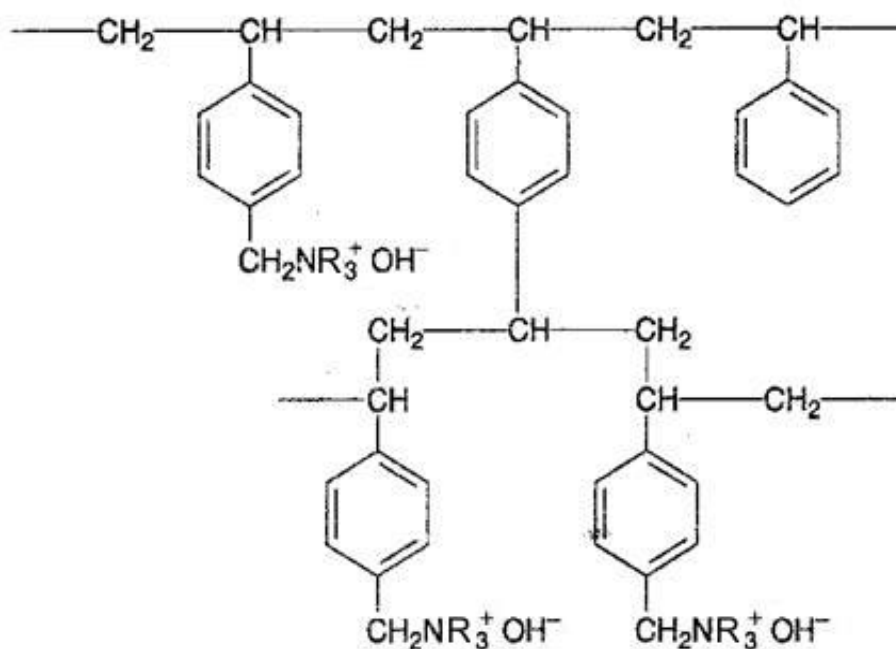
Slika 15: Ionski kromatograf ProStar (Varian[®])/Dionex CD 20 z označenimi deli.

Vir: lasten.



Slika 16: Struktura polistiren-divinilbenzenskega kationskega izmenjevalca z močno kislno sulfonsko funkcionalno skupino.

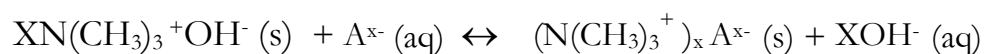
Vir: lasten.



Slika 17: Struktura polistiren-divinilbenzenskega anionskega izmenjevalca z močno bazično kvarterno amino funkcionalno skupino.

Vir: lasten.

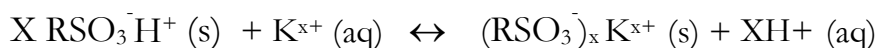
Pri potovanju anionske zvrsti A^{X-} po mobilni fazi skozi kolono, na kateri so vezane -N(CH₃)₃⁺OH⁻ skupine, pride do ionske izmenjave:



$$K_{iz} = \frac{[(N(CH_3)_3^+)_x A^{x-} (s)] \cdot [XOH^- (aq)]}{[XN(CH_3)_3^+OH^- (s)] \cdot [A^{x-} (aq)]}$$

Zapisana konstanta ravnotežja (K_{iz}) nam pove, kako se bo nek anion zadrževal med stacionarno in mobilno fazo. Večje vrednosti kažejo, da se bo anion bolj zadrževal na stacionarni fazi in bo njegov zadrževalni čas na koloni daljši.

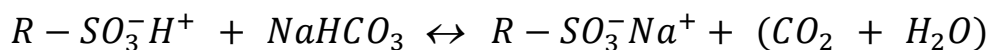
Pri potovanju kationske zvrsti K^{x+} v mobilni fazi skozi kolono, na kateri so vezane $-RSO_3^-H^+$ skupine, pride do ionske izmenjave:



Detektorji

Pri ionski kromatografiji se za detekcijo najpogosteje uporablja merjenje prevodnosti. Detektorji za merjenje prevodnosti so enostavni, majhni, omogočajo merjenje v pretoku, imajo dolgo življenjsko dobo in so poceni. Njihova omejitev je občutljivost, saj je prevodnost analita in mobilne faze približno enaka in ne omogoča selektivne in specifične detekcije. Skupina Small, Stevens, Baumann je vpeljala v sistem dodatno supresorsko kolono, na kateri pride do pretvorbe mobilne faze v nedisociirano obliko, analit pa pretvori v popolnoma disociirano – visoko-prevodno obliko in tako omogoča uporabo prevodnostnih detektorjev za različne analite.

Pri določanju anionov je supresorska kolona sestavljena iz kationskega izmenjevalca (vezana na nosilec npr. R), raztopina mobilne faze pa je največkrat natrijev hidrogenkarbonat ali natrijev karbonat. V supresorski koloni poteče naslednja reakcija:



Pri reakciji pride do izmenjave natrijevega kationa s protonom, medtem ko se natrijev hidrogenkarbonat pretvori v slabo disociirano ogljikovo kislino, ta pa naprej v CO_2 .

Pri ionski kromatografiji se kot univerzalni detektorji najpogosteje uporabljajo konduktometrični detektorji, poleg njih pa še amperometrični, UV/VIS, fluorescenčni in MS detektorji.

Delo

Za izvedbo eksperimentalnega dela bomo uporabili ionski kromatograf ProStar (Varian®) – črpalka mobilne faze in Dionex CD 20 – detektor za merjenje prevodnosti. Kot mobilno fazo bomo uporabljali 2,7 mM Na₂CO₃ in 0,3 mM NaHCO₃ pri pretoku 1,5 mL/min. Injiciran volumen bo znašal 20 µL. Uporabljali bomo predkolono Ion Pac CG15 – 4 mm (10 – 32), Dionex®, kolono Ion Pac CS15 – 4 mm (10 – 32), Dionex®, detektor, CD20, Dionex® in anionski supresor – supresorsko kolono AERS – U–4 mm, Thermo/Dionex®.

Določiti želimo vsebnost kloridnih, nitratnih in sulfatnih ionov v vzorcu površinskih ali pitnih vod tako, da primerjamo ploščino kromatografskih vrhov standardne raztopine s ploščinami vrhov v raztopini neznanega vzorca. Standardno raztopino si pripravimo tako, da zatehtamo znane mase predhodno sušenih soli in jih v dveh stopnjah redčenja pripravimo do želenih koncentracij (npr. 10 mg/L za kloridne in nitratne ione ter 20 mg/L za sulfatne ione). S pomočjo umeritvene krivulje ter ploščin kromatografskih vrhov vzorcev določimo, kakšna je koncentracija kloridnih, nitratnih in sulfatnih ionov v vzorcih v mg/L, če vzorec injiciramo pri enakih eksperimentalnih pogojih kot standardno raztopino.

Novi pojmi

Ionska izmenjava, ionska kromatografija (IC), anioni, kationi, supresor, ločevanje.

10. vaja

Plinska kromatografija

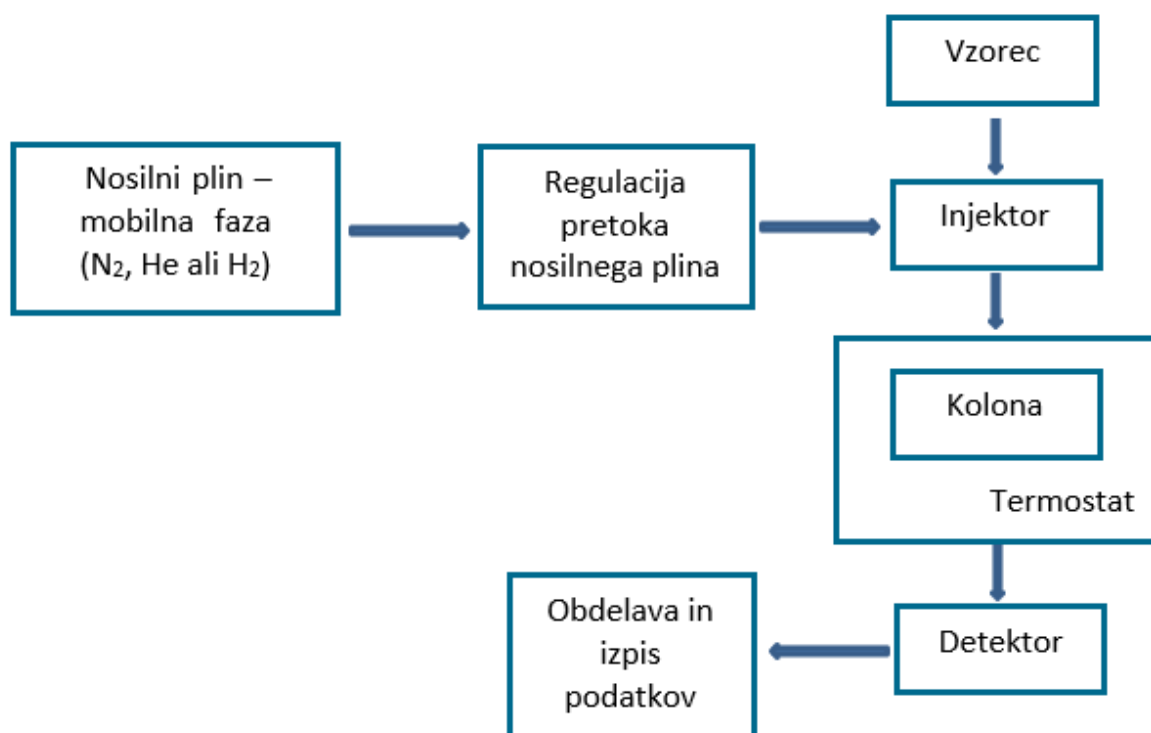
Namen vaje

Določitev vsebnosti benzena, toluena in ksilena v vzorcu s plinsko kromatografijo z masno selektivno detekcijo (GC/MS) ter določitev optimalnih pogojev ločbe na GC/MS sistemu.

Teoretske osnove

Plinska kromatografija (*angl.* Gas Chromatography - GC) je analizna metoda za ločitev zmesi hlapnih spojin, ki so hlapne brez razkroja ali so v plinastem agregatnem stanju.

Instrument za plinsko kromatografijo obsega šest pomembnih sklopov: dovod nosilnega plina in ventile za reguliranje pretoka plina, injektor, termostat (peč), kromatografsko kolono, detektor, sistem za obdelavo podatkov (slika 18).



Slika 18: Osnovni deli GC sistema.

Vir: lasten.

Pri plinski kromatografiji zmes spojin vstopa skozi **injektor** v kolono, ki je napolnjena z adsorbentom ali nosilcem **stacionarne faze (SF)**. Izvedba in uporaba injektorja je odvisna od kolone in vrste analiziranih spojin. Pri GC je injiciranje in izparevanje odločilnega pomena. Injiciranje in izparevanje je potrebno izvesti v čim krajšem času, tako da vzorec čim prej pride do kolone in se s tem prične ločevanje kromatografskih vrhov. Nezaželen

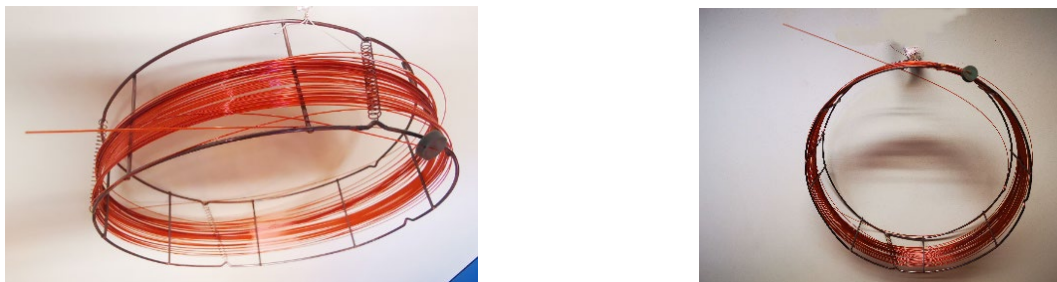
pojav je povratna difuzija, saj le-ta povzroča pojav lažnih vrhov. Injicirani volumen je odvisen od izbire kolone. V kolono lahko gre celotni volumen vzorca (npr. 2 μL). To imenujemo injiciranje brez razdelitve vzorca ali „SPLITLESS“ način injiciranja.

Ta način je primeren za vzorce z nizko koncentracijo spojin (v sledovih – manj kot 0,1 %). Lahko pa v kolono prepuščamo le del celotnega vzorca v injektorju, ostalo se izloči skozi razdelilno linijo v odpad. Temu načinu pravimo „SPLIT“ injiciranje oz. način z linearno delitvijo vzorca (razmerje je npr. 1 : 50 – to pomeni, da gre 1 del v kolono in 50 delov v odpad). Ta način je primeren za vzorce z visoko koncentracijo analitov. Vzorec se v injektorju takoj upari. Temperatura je odvisna od vzorca (temperatura vrelišča je lahko tudi do 350 °C) in se prenese s pomočjo **nosilnega plina (mobilna faza – MF)** v kolono in skozi njo. MF se ne veže na SF. Kot MF pogosto uporabljamo pline helij, dušik, argon in vodik. Nosilni plini, najpogosteje N_2 , He ali H_2 , ki so praviloma shranjeni v jeklenkah, so zelo čisti in ne vsebujejo vlage, kisika, ogljikovodikov in drugih nečistoč.

Separacija ali ločitev je posledica razlik v hitrosti potovanja posameznih komponent skozi kromatografsko kolono pod vplivom MF zaradi selektivnega zadrževanja (**retencije**) komponent na SF. Izbira **SF v koloni** je odvisna od tega, kakšen vzorec analiziramo. Pri izbiri SF velja pravilo, da se podobno topi v podobnem. Tako za nepolarne vzorce uporabljamo nepolarno SF in za polarne vzorce polarne SF. Vzrok zadrževanja določene komponente na koloni je porazdelitev topljenca med SF in MF. Ločitev poteka tako, da MF stalno potuje vzdolž kolone in prenese komponente vzorca, ki jih nanesemo (injiciramo) na kolono. Komponente zmesi se porazdelijo med MF in SF. Ta porazdelitev se ponavlja vzdolž kolone in končno se komponente ločeno eluirajo iz kolone, imajo različni **retencijski čas** – t_R oz. čas zadrževanja na koloni. Na koncu jih zaznamo s specifičnimi detektorji. Signali so podani kot **kromatografski vrhovi**, celoten zapis imenujemo **kromatogram**. Ploščina pod kromatografskim vrhom je premo sorazmerna koncentraciji in podaja kvantitativno informacijo o analitu.

Kolona je nameščena med injektorjem in detektorjem v **termostatirani peči**, ki je od okolice dobro izolirana. S pomočjo grelcev in ventilatorja je možno peč in kolono segreti do 300 °C. Temperatura se ravna po spojinah, ki jih želimo ločiti in po SF. Paziti je treba, da delovna temperatura **ne preseže** maksimalne dopustne temperature, sicer prične iz kolone izhajati SF. Pojav imenujemo krvavenje oz. „bleeding“ kolone, s čimer je zmanjšana točnost in natančnost meritev. Optimalne pogoje ločevanja navadno dosežemo s temperaturnim programiranjem. V zadnjem času se v glavnem uporabljajo **kapilarne kolone** (slika 19) s premerom od 0,2 do 0,4 mm in dolžinami nad 25 m. Takšna kolona je brez polnila, SF je nanešena v tankem filmu po notranji steni kapilare, zunanja stran, ki daje koloni mehansko trdnost, je prevlečena s poliimidom. SF je iz polimernega materiala,

ki mora biti inerten in obstojen pri visoki temperaturi. SF je navadno narejena na osnovi siloksanskih polimerov, ki so kovalentno vezani na notranjo površino kvarčne kapilarne kolone.



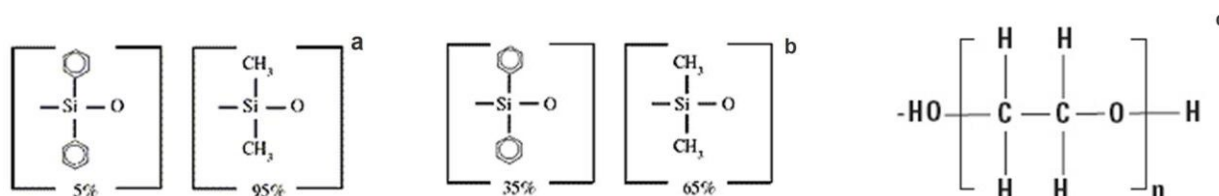
Slika 19: Kapilarna kromatografska kolona za GC.

Vir: lasten.

Glede na sestavo ločimo (slika 20):

- nepolarne SF (osnova je DIMETIL-POLISILOKSAN – DMP),
- srednje polarne SF (osnova je 50 % DIFENIL in 50 % DMP),
- polarne SF (osnova je POLIETILEN GLIKOL).

Prednost GC z uporabo kapilarnih kolon je v tem, da je ločljivost izredno visoka, čas, potreben za analizo, pa kratek. Kapaciteta kapilarne kolone je zelo majhna, zato se navadno uporablja »split« način injiciranja vzorca.



Slika 20: Strukture različnih stacionarnih faz in njihovih lastnosti: nepolarna stacionarna faza (a) (osnova je dimetil-polisiloksan oz. 5 % difenil – 95 % dimetil polisiloksan), srednje polarna stacionarna faza (b) (35 % difenil – 65 % dimetil polisiloksan), polarna stacionarna faza (c) (osnova je polietilen glikol).

Vir: lasten.

Na izhodu iz kromatografske kolone je nameščen detektor, ki zazna komponente, ki se eluirajo iz kolone.

Detektor mora izpolnjevati naslednje zahteve:

- odzivni čas - reakcija na spremembo v sestavi iztoka iz kolone mora biti hitra,

- visoko občutljivost - detektor mora registrirati že najmanjše sledove tujih substanc v nosilnem plinu ($10^{-8} - 10^{-15}$ g).
- odziv detektorja – biti mora kvantitativen.

Detektorji, ki se največ uporabljajo v povezavi s plinsko kromatografijo, so:

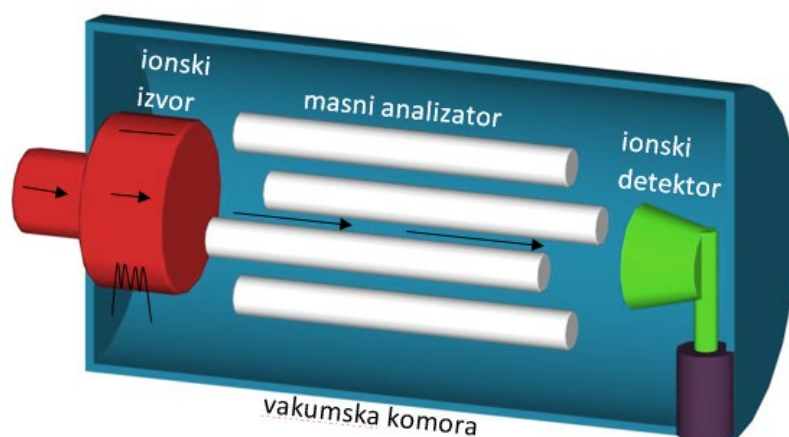
- MSD (angl. *Mass Selective Detector/Mass Spectrometry Detector*) – masno selektivni detektor),
- FID (angl. *Flame Ionization Detector*) – plamensko ionizacijski detektor,
- TCD (angl. *Thermal Conductivity Detector*) – toplotno prevodni detektor,
- TID (angl. *Thermoionic Detector*) – termo-ionizacijski detektor,
- FPD (angl. *Flame Photometric Detector*) – plamensko fotometrični detektor,
- ECD (angl. *Electron Capture Detector*) – detektor na zajetje elektronov.

Masna spektrometrija

Danes poznamo celo vrsto detektorjev, veliko je v uporabi selektivni masno spektrometrični detektor.

Masna spektrometrija (angl. *Mass Spectrometry-MS*) je tehnika za identifikacijo snovi na osnovi analize ionov, nastalih iz osnovne molekule; ione ločuje glede na maso (m) in naboj (z). Masno selektivni detektor sestavljajo naslednji deli, ki se nahajajo v vakuumiranem prostoru (slika 21):

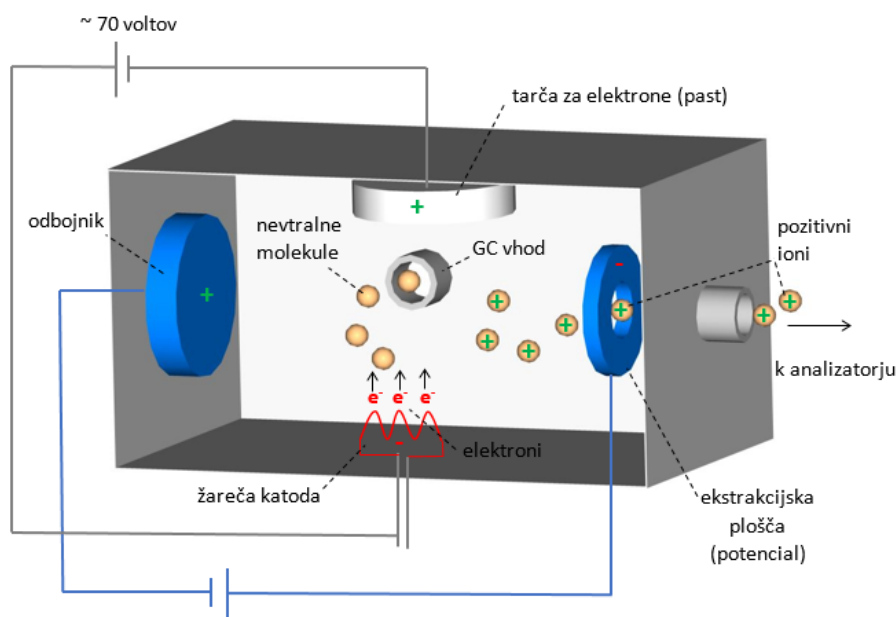
- ionski izvor za elektronsko (EI) oz. kemijsko (CI) ionizacijo,
- masni analizator,
- sistem za zaznavo ionov.



Slika 21: Sestavni deli masno selektivnega detektorja

Vir: lasten.

Ionizacija plinskega vzorca poteka v ionskem prostoru (slika 22) ob prisotnosti emisije nizko oz. visoko energetskih elektronov, ki jih seva vroča katoda (elektronska ionizacija-EI) ali pa pare vzorca ioniziramo s pomočjo ionov reakcijskega plina (kemična ionizacija-CI). Nastale ione pospešimo in jih prenesemo skozi sistem elektronskih leč kot fokusirani curek v masni analizator. V masnem analizatorju merimo razmerje med maso in nabojem posameznega iona (m/z). Masni analizator je lahko kvadrupol ali ionska past. S spreminjanjem polarnosti potencialov na sistemu leč in dinode določamo, kateri (pozitivni ali negativni) ioni bodo analizirani. Ioni, ki zapustijo masni analizator, pridejo v sistem za detekcijo, ki ga imenujemo elektronska pomnoževalka. Tukaj nastaja signal, sorazmeren številu ionov. Nastali signal elektronsko ojačamo in obdelamo s pomočjo programske opreme.

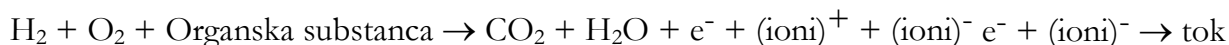


Slika 22: Shematski prikaz ionizacije vzorca v ionskem prostoru.

Vir: lasten.

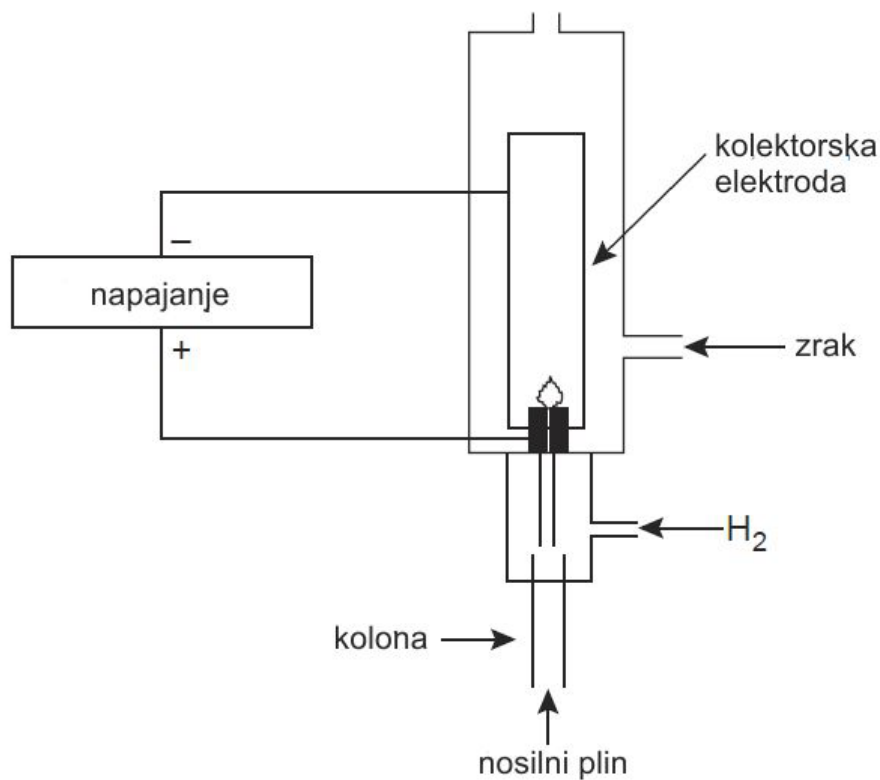
Ostali detektorji pri plinski kromatografiji

Mnogi kromatografi so opremljeni z detektorji, ki slonijo na ionizacijski sposobnosti plinov. Takšen je **plamensko ionizacijski detektor (FID)**, ki se odziva na tok (slika 23). Ta izvira iz elektronov in pozitivno nabitih ionov, nastalih v plamenu (vodik/zrak) med izgorevanjem organskih snovi (ogljika), ki jih vsebuje merjena raztopina. Kot nosilni plin se uporablja vodik ali je le-ta primešan drugemu nosilnemu plinu. Plin izhaja iz ozke šobe, ki je pri eni vrsti instrumentov priključena na negativni pol. Nasproti je platinska žica, ki je priključena na pozitivni pol. Potencialna razlika, ki jo priključimo na gorilnik in žico, je med 200 in 300 V. Kadar zgore vodik v zraku, nastaja relativno malo ionov. Na galvanometru bomo opazili majhen odklon. Kadar je nosilnemu plinu primešana organska spojina, se močno poveča množina ionov, ne glede na to, ali je substanca gorljiva ali ne. Mehanizem nastanka ionov predstavlja reakcija:



Dokler iz kolone prihaja samo nosilni plin, je ionski tok nizek in konstanten. Ko se iz kolone eluira še komponenta (organska snov), ionski tok močno naraste, je sorazmeren z množino snovi v merjeni raztopini in ga je možno določiti. FID detektor deluje pri temperaturah od 200 do 400 °C, kar preprečuje kondenzacijo vode, ki nastaja pri gorenju, kakor tudi kondenzacijo organskih snovi z višjim vreliščem. FID je destruktiven detektor - vzorec razgradi.

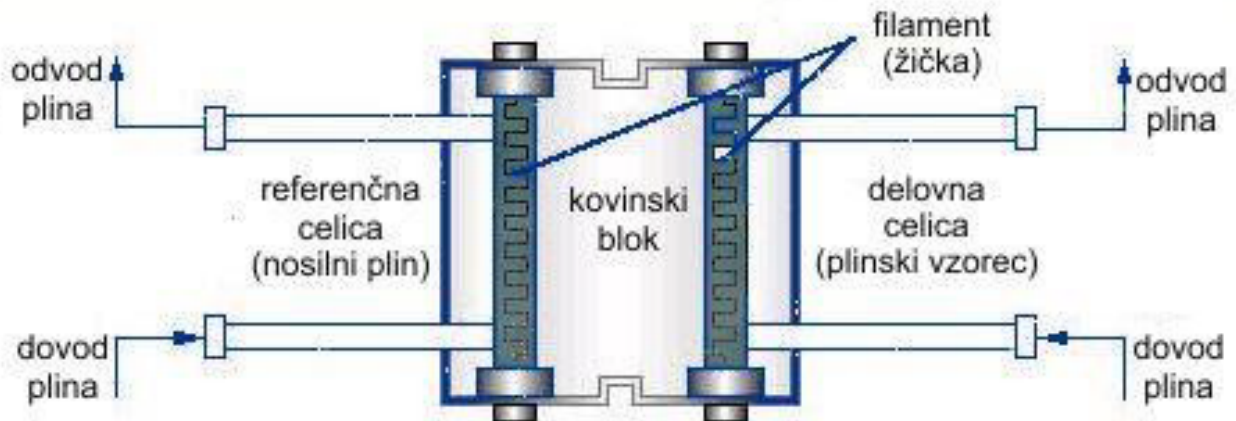
Občutljivost detektorja je visoka in znaša do 10^{-12} g. Ker FID ni občutljiv na vrsto plinov (CO , CO_2 , SO_2 , NO , NO_2 , NH_3), je zelo primeren za analizo organskega onesnaženja v zraku.



Slika 23: Shema plamensko-ionizacijskega detektorja (FID).

Vir: lasten.

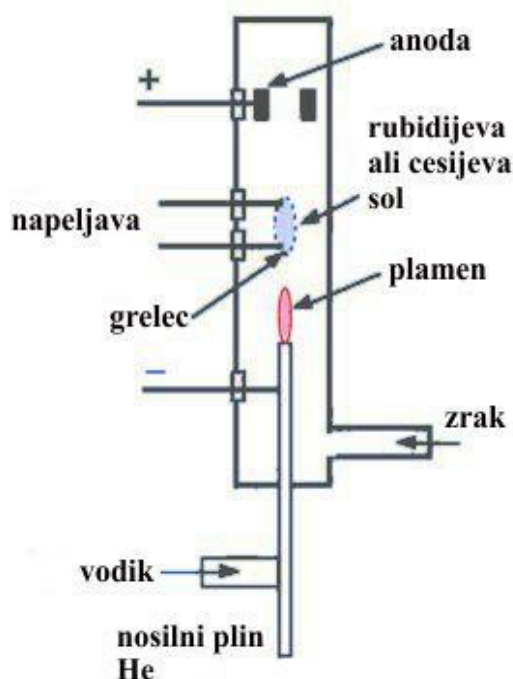
Toplotno prevodni detektor (TCD) je univerzalen in nedestruktiven detektor (vzorec se ne razgradi, slika 24). Zgrajen je iz celice, v kateri je žička, električno segreta na visoko temperaturo, s konstantno električno močjo. Žička oddaja toploto, toplotni tok, ki je ves čas konstanten, potuje k stenam. Temperatura žičke je odvisna od termične prevodnosti plinov v okolju. Ko se spremeni termična prevodnost, se spremeni temperatura žičke, spremeni se upornost žičke. Na osnovi tega pojava nastane signal. Ta detektor se uporablja za analizo zemeljskega plina, za določanje vodika, tudi za analizo jamskih plinov (metan, ogljikov dioksid). Za optimalno delovanje moramo poznati toplotno prevodnost snovi (največjo ima H_2 , potem He, Ne, Kr, Ar). Detektor uporablja za delovanje nosilni plin (npr. za določanje vodika je nosilni plin dušik). Razlika v termični prevodnosti med nosilnim plinom in snovjo, ki jo določamo, mora biti velika. Občutljivost detektorja je relativno slaba (nizka) 10^{-8} g, zato ni primeren za analizo sledov.



Slika 24: Shema toplotno prevodnega detektorja (TCD).

Vir: lasten.

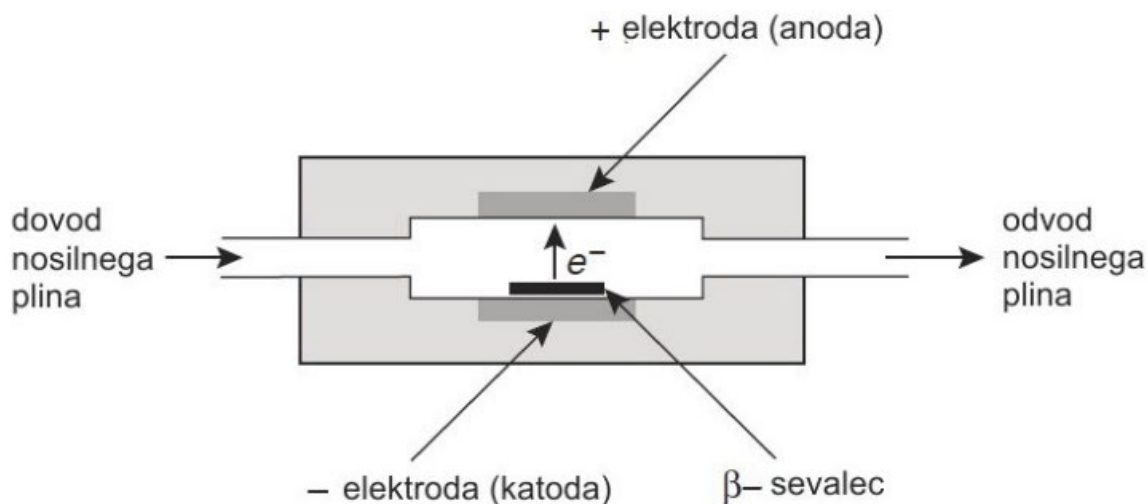
Termoionski detektor (TID) je podoben FID-u; ionizira le atome fosforja oziroma dušika, električno ogrevan element je aluminijev cilindar, prekrit z rubidijevo soljo. Manj ko je prisotnega plina, nižja je temperatura. Ionizacijo pospešimo z rubijevo soljo, ki je vir elektronov. Ta povzroča nastanek ionov, zaradi katerih lahko izmerimo tok. Uporaben je za analizo pesticidov (dušikove in fosforjeve spojine).



Slika 25: Shema termoionskega detektorja (TID).

Vir: lasten.

V detektorju na zajetje elektronov (ECD) eluent iz kolone vodimo preko dveh elektrod, od katerih ima ena nanešen radioaktiven izotop, ki emitira elektrone (β sevalec, npr. Ni^{63}). Ti visokoenergijski elektroni povzročijo po trkih z nosilnim plinom (N_2) nastanek plazme (ioni, elektroni, radikali \rightarrow ionizacija nosilnega plina). Z izbiro ustreznega potenciala dobimo konstanten tok, ki predstavlja bazno linijo. Ko se iz kolone eluira elektrofilna spojina, ki veže elektrone, pride do zajetja elektronov, kar povzroči negativen signal (tok se zmanjša). Le-ta je sorazmeren množini eluirane komponente. Take so npr. halogenirane spojine (predvsem poliklorirane, pesticidi), kjer pozicija in število halogenov v spojini odločata o signalu. Ostale elektronegativne skupine, ki jih lahko merimo, so peroksidi, nitroskupine, kinoni, itd. Da dosežemo najnižjo mejo zaznavnosti ($0,1 \text{ pg/sek}$), moramo iz nosilnega plina odstraniti sledove kisika in vode. ECD detektor je občutljiv na sledove halogenov v vzorcih, koncentracijsko območje zaznave je 10^{-9} g (ppb) in tudi 10^{-12} g (ppt) . Je nedestruktiven detektor saj vzorca ne razgradi (slika 26).



Slika 26: Shema detektorja na zajetje elektronov (ECD).

Vir: lasten.

Delo

Standardno raztopino benzena (B), toluena (T) in ksilena (K) pripravimo tako, da odpipetiramo po 5 mL B, T, in K in redčimo do 20 mL z MeOH. 1 mL te raztopine ponovno razredčimo v 50 mL MeOH. Spet odvezamo 1 mL in redčimo na 25 mL MeOH ter na kolono injiciramo 1 μ L te zmesi. Iz ploščine vrhov B, T in K za standardno raztopino in vzorec določite, kakšna je koncentracija B, T in K v vzorcu v mg/L, če vzorec injiciramo pri enakih eksperimentalnih pogojih kot standardno raztopino.

Zapišite vse pogoje GC/MS analiz ter določite, kako na ločbo vplivajo:

- pretok nosilnega plina,
- temperatura oz. temperaturni gradient,
- način injiciranja,
- ionizacija in nastavitve MS detektorja.

Podatki za analizirane spojine:

Spojina	Molska masa [g/mol]	Gostota [g/L]	Čistota oz. ω [%]
benzen	78	878	99,1
toluen	92	870	98,4
ksilen	106	860	96,9

Novi pojmi

Plinska kromatografija, masna spektrometrija, ionizacija, plamensko ionizacijski detektor (FID), toplotno prevodni detektor (TCD), termo-ionizacijski detektor (TID), plamensko fotometrični detektor (FPD), detektor na zajetje elektronov (ECD).

Viri

- Fundamentals of Analytical Chemistry 9th edition, D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch, Brooks/Cole, Cengage Learning, 2014.
- Principles of Instrumental Analysis, Seventh Edition, D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, Cengage Learning, 2018.
- Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, J.N. Miller, J.C. Miller, Pearson Education Limited, 2005.
- Analytical Electrochemistry, J. Wang, Wiley 2006.
- Electrochemistry, C.H. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, Wiley, 2007.
- Kemometija in obdelava eksperimentalnih podatkov, J. Zupan, Inštitut nove revije, Zavod za humanistiko in Kemijski inštitut Ljubljana, 2009.
- Principles of Instrumental Analysis, D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, Thomson Learning ARC-Brooks/Cole, 2012.
- Uvod u analitičku kemiju I. dio, Nj. Radić, L. K. Modun, KT Sveučilište u Splitu, 2013. Analytical Chemistry, G.D. Christian, P.K. Dasgupta, K.A. Schug, Wiley 2014.
- Modern Analytical Chemistry, D. Harvey, McGraw-Hill Companies, 2000.
- Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques, F. Rouessac, A. Rouessac, Wiley, 2000.
- Modern Practise of Gas Chromatography, R. L. Grob, E. F. Barry, Wiley, 2004. Encyclopedia of Chromatography, J. Cazes, Marcel Dekker, 2004.

ANALIZNA KEMIJA II IN INDUSTRIJSKA ANALIZA: NAVODILA ZA VAJE J

MAŠA ISLAMČEVIĆ RAZBORŠEK,¹ MITJA KOLAR²

¹ Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Maribor, Slovenija
masa.islamcevic@um.si

² Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, Slovenija
mitja.kolar@fkkt.uni-lj.si

Gradivo obsega navodila za sledeče vaje: potenciometrično titracijo H_3PO_4 z NaOH, potenciometrično določanje koncentracije bromidnih ionov, konduktometrične titracije, elektrogravimetrijo, spektrofotometrično določitev železa, atomsko absorpcijsko spektroskopijo (AAS), atomsko emisijsko spektroskopijo (AES), spektroskopsko določitev zmesi benzena in toluena, ionsko kromatografijo in plinsko kromatografijo. Navodila za vaje so napisana tako, da omogočajo študentom samostojno delo, saj so poleg samega eksperimentalnega dela vključene tudi kratke teoretične osnove, ki so potrebne za samo razumevanje analizne metode, vključene so pa tudi skice in sheme instrumentov, kar omogoča študentu lažje razumevanje in delo v laboratoriju. Struktura gradiva je zasnovana tako, da vodi bralca od namena dela preko osnov do praktičnega eksperimentiranja in na koncu do zbranih novih pojmov, ki so v veliko pomoč pri študiju in pripravi na preverjanje znanja. Navodilom so dodana tudi navodila za varno delo v laboratoriju, pregled simbolov nevarnih snovi, napotki za prvo pomoč, inventarni list in izbrani viri s področja analizne kemije.

DOI
[https://doi.org/
10.18690/um.fkkt.4.2023](https://doi.org/10.18690/um.fkkt.4.2023)

ISBN
978-961-286-789-8

Ključne besede:
potenciometrija,
potenciometrična titracija,
konduktometrija,
konduktometrična
titracija,
elektrogravimetrija,
spektrofotometrija,
atomska absorpcijska
spektroskopija, atomska
emisijska spektroskopija,
ionska kromatografija,
plinska kromatografija

DOI
[https://doi.org/
10.18690/um.fkkt.a.4.2023](https://doi.org/10.18690/um.fkkt.a.4.2023)

ISBN
978-961-286-789-8

Keywords:

potentiometry,
potentiometric titration,
conductometry,
conductometric
titration,
electrogravimetry,
spectrophotometry,
atomic absorption
spectroscopy, atomic
emission spectroscopy,
ion chromatography,
gas chromatography

ANALYTICAL CHEMISTRY II AND INDUSTRIAL ANALYSIS: EXERCISE INSTRUCTIONS

MAŠA ISLAMČEVIĆ RAZBORŠEK,¹ MITJA KOLAR²

¹ University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Maribor, Slovenia
masa.islamcevic@um.si

² University of Ljubljana, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Ljubljana, Slovenia
mitja.kolar@fkkt.uni-lj.si

The material contains instructions for the following exercises: potentiometric titration of H_3PO_4 with NaOH , potentiometric determination of the concentration of bromide ions, conductometric titrations, electrogravimetry, spectrophotometric determination of iron, atomic absorption spectroscopy (AAS), atomic emission spectroscopy (AES), spectroscopic determination of a benzene-toluene mixture, ion chromatography, and gas chromatography. The instructions for the exercises are written in such a way as to enable the student to work independently, since, in addition to the actual experimental work, brief theoretical principles necessary for understanding the analytical method itself are included, and sketches and diagrams of the apparatus are also included, thus facilitating the student's understanding of the work. in the laboratory. The structure of the material is designed to guide the reader from the purpose of the work, through the basics, to practical experiments, and finally to the new concepts collected, which are of great help in studying and preparing for the knowledge test. Instructions for working safely in the laboratory, an overview of hazardous material symbols, first aid instructions, an inventory list, and selected sources from the field of chemical analysis have also been added to the instructions.





Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

izr. prof. dr. Drago KOČAR

Univerza v Ljubljani
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Skripta Analizna kemija II in industrijska analiza avtorjev Maše Islamčević Razboršek in Mitje Kolarja je študijsko gradivo za laboratorijske vaje za pri predmetih Analizna kemija II, Industrijska analiza in Instrumentalna analiza. Namenjeno je študentom študijskih programov prve stopnje na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru. Gradivo vsebuje navodila za eksperimentalno delo, krajše teoretske osnove, skice instrumentov, izpeljave nekaterih izračunov in kemijske reakcije.

Gradivo obsega navodila za 10 vaj iz različnih področjih analizne kemije. Študentje se tako seznanijo s klasičnimi analiznimi tehnikami, z elektrokemijskimi analiznimi tehnikami, s tehnikami s področja spektroskopije in z nekaterimi separacijskimi tehnikami. Navodila za vaje so napisana tako, da omogočajo študentom precej samostojno delo, saj so poleg samega eksperimentalnega dela vključene tudi kratke teoretične osnove, ki so potrebne za samo razumevanje analizne metode. Iz prakse vemo, da je ponavadi izredno težko časovno sinhronizirati vsebine, ki so obravnavane na predavanjih z vsebinami, ki jih obravnavamo na vajah v laboratoriju. Pričujoča skripta dobro zapolni to vrzel, saj je kratka teoretična vsebina v navodilih izredno dobrodošla in nudi študentom osnovno razumevanje teoretičnega ozadja. Vsebina je obogatena s skicami in shemami instrumentov, kar omogoča študentu lažje razumevanje in kvalitetnejše opravljanje eksperimentalnega dela v laboratoriju. Struktura gradiva je tudi pedagoško zelo dobro zasnovana, saj vodi bralca od namena dela preko osnov do praktičnega eksperimentiranja in na koncu do zbranih novih pojmov, ki so v veliko pomoč pri študiju in pripravi na preverjanje znanja.

Navodilom so dodana tudi navodila za varno delo v laboratoriju, pregled simbolov nevarnih snovi, napotki za prvo pomoč, inventarni list in izbrani viri s področja analizne kemije. Gradivo Analizna kemija II in industrijska analiza se lahko uporablja tudi pri drugih predmetih, ki se dotikajo analizne kemije in pri pripravi na izvedbo določene eksperimentalne tehnike pri izvedbi zaključnih del.

Menim, da je pričujoče gradivo kvalitetno, jasno in pregledno pripravljeno ter kot tako nudi študentom možnost relativno samostojnega opravljanja eksperimentalnega dela pri vajah iz analizne kemije in industrijske kemije.