

Analizna kemija

Analizna kemija je področje kemije, ki obravnava identifikacijo in ločevanje sestavin zmesi, ugotavljanje kemijske sestave (vsebnosti sestavin) in strukture snovi. Delimo jo na **kvalitativno analizo**, s pomočjo katere ugotavljamo, katere ione, atome, molekule in druge zvrsti vsebuje vzorec, in **kvantitativno analizo**, s katero določimo vsebnosti posameznih komponent vzorca.

Kemijska analiza je postopek, sestavljen iz več posameznih faz:

- **vzorčenje** (odvzem, homogeniziranje, dodatek stabilizatorjev, sušenje...),
- **identifikacija spojin** (določanje npr. barve, vonja; uporaba kemijskih in instrumentalnih metod za identifikacijo komponent),
- **izbira analizne metode** (glede na vrsto in količino vzorca, koncentracijsko območje analita, prisotnost motečih komponent, število vzorcev, čas trajanja in ceno analize...),
- **priprava vzorcev za merjenje** (pipetiranje, tehtanje, dodajanje reagentov, raztapljanje, odstranitev motečih komponent),
- **merjenje** (tehtanje, titracija, merjenje napetosti elektrokemijskega člena, absorbanca, emisije...),
- **vrednotenje analiznih rezultatov** (ocena točnosti in natančnosti rezultatov, določitev meje zaznave).

Glede na količino vzorca delimo analizo na:

- makro analizo (0,1 g ali več),
- semi mikro analizo (0,01–0,1 g vzorca),
- mikro analizo (0,001–0,01 g),
- ultra mikro analizo (pod 0,001 g).

Glede na koncentracijsko območje merjene komponente (analita) delimo analizo na:

- analizo glavnih sestavin (1–100 %),
- analizo primesi (0,0001–1 %),
- analizo sledov (manj kot 0,0001 %).

Klasična kvantitativna analiza

Namen kvantitativne analize je ugotoviti, koliko analita (komponente, ki jo določamo) je v vzorcu. Združuje različne analizne metode, ki jih glede na merski princip delimo na:

- **kemijske oz. klasične metode** (gravimetrija, titrimetrija),
- **instrumentalne metode** (spektroskopske, elektrokemijske in separacijske metode).

Pri klasičnih metodah vzorec najprej ustrezno kemijsko obdelamo, nato pa določimo maso ali volumen bodisi analita bodisi reagenta, ki reagira z analitom v znanem razmerju. Ker količino snovi v vzorcu izmerimo na osnovi absolutnih veličin (masa, volumen), govorimo o **absolutnih** metodah.

Če je le mogoče, isto določitev večkrat ponovimo. Kot rezultat podamo številčno vrednost, ki je povprečna vrednost vseh določitev, in ustrezno enoto, pri čemer praviloma uporabljamo mednarodni SI sistem veličin in merskih enot. Hkrati moramo rezultat tudi statistično ovrednotiti in podati interval zaupanja pri dani stopnji verjetnosti.

Tabela: Fizikalne veličine, ki jih pogosto podajamo kot končni rezultat analiz.

| Veličina | Simbol | SI enota | Enote, ki jih pogosto uporabljamo |
|-------------------------|----------|--------------------------------|-----------------------------------|
| masa | m | kg | g, mg, μg |
| množina snovi | n | mol | mmol |
| množinska koncentracija | c | $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ | mol/L, mmol/L |
| masna koncentracija | γ | $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | g/L, mg/L, $\mu\text{g}/\text{L}$ |
| masni delež | w | 1 | %, ppm, ppb |

Vrednotenje analiznih rezultatov

Vsaka meritev je podvržena določenim napakam. Prava vrednost je vedno neznana, merski rezultat pa je lahko njen boljši ali slabši približek.

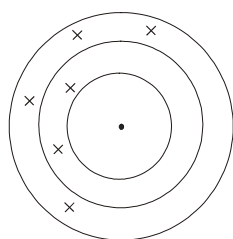
Napake delimo na:

- **sistematične**, ki povzročajo odklik merjenih vrednosti od resnične vrednosti; te napake so lahko pozitivne ali negativne; vzroki sistematičnih napak so nepravilno delo analitika, instrumentalne napake ali napake analizne metode;
- **naključne** (slučajne) napake, ki povzročijo porazdelitev rezultatov okrog neke osrednje vrednosti.

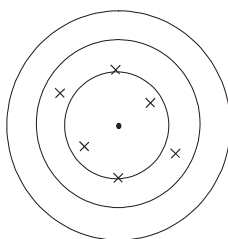
Pravilnost pomeni ujemanje povprečja merskih rezultatov s pravo vrednostjo.

Natančnost pomeni ujemanje med rezultati neodvisnih meritev.

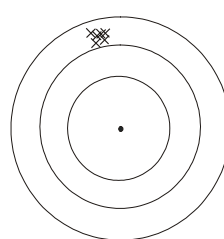
Točnost je pojem, ki zajema pravilnost in natančnost – točen rezultat je pravilen in natančen.



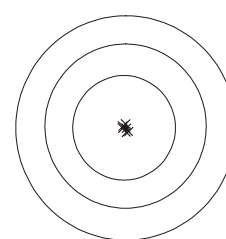
neppravilno
nenatančno



pravilno
nenatančno



neppravilno
natančno



pravilno
natančno

točno

Povprečna vrednost in mediana

V analizni kemiji praviloma izvršimo več meritev (določitev). Rezultate meritev običajno podamo kot **povprečno vrednost**, \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} .$$

Povprečna vrednost \bar{x} se razlikuje od **prave povprečne vrednosti** μ .

Včasih podamo **mediano**, to je rezultat, okoli katerega so vsi ostali enako razporejeni; polovica je nižjih in polovica višjih. Če rezultate serije meritev razporedimo po velikosti, je v primeru lihega števila meritev mediana vrednost meritve na sredini. Če je število meritev sodo, pa je mediana povprečna vrednost meritev, ki sta na sredini.

Standardni odkmik

Standardni odkmik (odklon) s je statistično merilo za natančnost rezultatov. Služi nam za oceno velikosti naključnih napak. Čim manjši je standardni odkmik, tem večja je natančnost analiznih rezultatov. Izračunamo ga po formuli:

$$s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N-1}},$$

kjer je:

x_i – posamezna meritev,

\bar{x} – povprečna vrednost meritev,

N – število meritev.

Interval zaupanja

Standardni odkmik je parameter, ki nam pove, kakšna je natančnost uporabljene metode. Ne pove pa nam, koliko se razlikuje povprečna vrednost \bar{x} od prave povprečne vrednosti μ . Verjetnost, da je razlika majhna, narašča s številom meritev N . Prava povprečna vrednost μ je vrednost, ki je neznana. S pomočjo statistične teorije lahko ugotovimo območje okrog \bar{x} , v katerem se z določeno verjetnostjo nahaja μ . To območje imenujemo interval zaupanja:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$$

t je faktor, ki je odvisen od števila meritev (N) oz. stopnje prostosti ($N - 1$) in stopnje verjetnosti (P).

Tabela: **Nekatere vrednosti faktorja t .**

| | Stopnja verjetnosti (%) | | | |
|---------------------------|-------------------------|------|------|------|
| | 80 | 90 | 95 | 99 |
| $N - 1$ | | | | |
| 1 | 3,08 | 6,31 | 12,7 | 63,7 |
| 2 | 1,89 | 2,92 | 4,30 | 9,92 |
| 3 | 1,64 | 2,35 | 3,18 | 5,84 |
| 4 | 1,53 | 2,13 | 2,78 | 4,60 |
| 5 | 1,48 | 2,02 | 2,57 | 4,03 |
| 6 | 1,44 | 1,94 | 2,45 | 3,71 |
| 7 | 1,42 | 1,90 | 2,36 | 3,50 |
| 8 | 1,40 | 1,86 | 2,31 | 3,36 |
| 9 | 1,38 | 1,83 | 2,26 | 3,25 |
| 10 | 1,37 | 1,81 | 2,23 | 3,17 |
| 11 | 1,36 | 1,80 | 2,20 | 3,11 |
| 12 | 1,36 | 1,78 | 2,18 | 3,06 |
| 13 | 1,35 | 1,77 | 2,16 | 3,01 |
| 14 | 1,34 | 1,76 | 2,14 | 2,98 |
| ∞ | 1,29 | 1,64 | 1,96 | 2,58 |

Računska naloga:

Pri analizi vzorca smo pri štirih paralelnih določitvah dobili naslednje mase klorida (v mg): 1,255; 1,348; 1,305; 1,299. Izračunajte interval zaupanja pri 95 % verjetnosti in pri 99 % verjetnosti.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^N x_i}{N} = 1,302 \qquad s = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} = 0,0380$$

$$\mu(95\%) = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}} = 1,302 \pm \frac{3,18 \cdot 0,0380}{\sqrt{4}} = 1,302 \pm 0,060$$

S 95 % verjetnostjo lahko trdimo, da se prava povprečna vrednost μ nahaja v intervalu $1,302 \text{ mg} \pm 0,060 \text{ mg}$, to pomeni v intervalu med 1,242 mg in 1,362 mg.

$$\mu(99\%) = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}} = 1,302 \pm \frac{5,84 \cdot 0,038}{\sqrt{4}} = 1,302 \pm 0,111$$

S 99 % verjetnostjo lahko trdimo, da se prava povprečna vrednost μ nahaja v intervalu $1,302 \text{ mg} \pm 0,111 \text{ mg}$, to pomeni v intervalu med 1,191 mg in 1,413 mg.

Titrimetrična analiza

Titrimetrične metode so osnovane na ugotavljanju volumna standardne raztopine reagenta, ki je stehiometrično ekvivalenten množini merjene snovi (analita).

V **ekvivalentni točki** je množina standardne raztopine reagenta enaka – ekvivalentna množini snovi, s katero reagira. Pogoji za uporabo reakcije v titrimetrični analizi so popolnost reakcije (velika ravnotežna konstanta), znan stehiometrični odnos med komponentami in hiter potek reakcije.

Končno točko titracije določimo eksperimentalno na osnovi fizikalnih sprememb, kot so sprememba barve indikatorja, sprememba toka ali napetosti, tvorba oborine in druge.

Razlika med končno in ekvivalentno točko je **napaka titracije**. Odvisnost merjene količine (pH, potencial) od volumna dodane standardne raztopine reagenta ponazarja titracijska krivulja. Oblike titracijskih krivulj boste spoznali pri predavanjih. Napaka titrimetrične določitve je odvisna predvsem od napake pri poznavanju koncentracije reagenta in napake pri določitvi končne točke titracije.

Titrimetrične metode lahko razdelimo na dva načina – glede na način titracije in glede na naravo kemijske reakcije.

Glede na način titracije ločimo:

- **direktne titracije**, pri katerih odmerjeno množino vzorca titriramo neposredno z reagentom znane koncentracije;
- **povratne titracije**, pri katerih odmerjeni množini vzorca dodamo znano množino standardnega reagenta in njegovo presežno množino določimo s titracijo z drugim reagentom.

Glede na naravo kemijske reakcije ločimo:

- **nevtralizacijske titracije**, ki temeljijo na reakcijah izmenjave protonov med kisljinami in bazami;
- **oksidacijsko-redukcijske titracije**, ki temeljijo na reakcijah izmenjave elektronov;
- **kompleksometrične titracije**, ki so osnovane na tvorbi stabilnih koordinacijskih spojin;
- **obarjalne titracije**, ki so osnovane na nastanku težko topne oborine med titrantom in reagentom.

Standardizacija raztopin

Pravilnost rezultatov titrimetričnih analiz je odvisna predvsem od točnosti, s katero določimo koncentracijo standardne raztopine reagenta. Postopek imenujemo **standardizacija** in mu moramo posvetiti posebno pozornost. Najboljše so raztopine, ki jih pripravimo z neposrednim natehtanjem reagenta ter kasnejšim razredčevanjem na določen volumen. Takšnih reagentov je malo ($K_2Cr_2O_7$, $KBrO_3$, EDTA). V večini primerov pripravimo raztopine s približno koncentracijo in jih šele kasneje umerimo s **primarnim standardom**.

Snov, ki se uporablja kot primarni standard, mora zadoščati naslednjim pogojem:

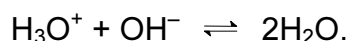
- ne sme vsebovati nečistoč;
- biti mora obstojna, njena sestava se ne sme spreminjati pod vplivom svetlobe ali atmosfere;
- ne sme biti higroskopna in ne sme vsebovati kristalno vezane vode;
- imeti mora dovolj visoko molsko maso;
- biti mora enostavno dostopna.

Standardna raztopina reagenta mora imeti naslednje lastnosti:

- koncentracija se ne sme spreminjati skozi daljše časovno obdobje;
- standardizacija mora biti enostavna;
- reakcija z določevano spojino mora biti hitra in popolna;
- z določevano spojino mora reagirati v konstantnem in točno znanem stehiometričnem razmerju;
- omogoča določitev končne točke titracije.

Nevtralizacijske titracije

Pri nevtralizacijskih titracijah je osnovna reakcija nastanek vode iz oksonijevih in hidroksilnih ionov:



Metode delimo v **alkalimetrične** (določitev kislin s standardnimi raztopinami hidroksidov) in **acidimetrične** (določitev baz s standardnimi raztopinami kislin). Za določitev končne točke pri nevtralizacijskih titracijah uporabljamo kislinsko-bazne indikatorje, določimo pa jo lahko tudi z merjenjem napetosti med dvema elektrodama (potenciometrična indikacija).

Kislinsko-bazni indikatorji

Kislinsko-bazni indikatorji so obarvane organske spojine s šibkimi kislinskimi ali bazičnimi lastnostmi. Značilno zanje je, da sta kislina in bazična oblika različno obarvani, kar nam omogoča vizualno določitev končne točke titracije.

Indikator mora imeti barvni preskok v strmem delu titracijske krivulje in sicer čim bližje ekvivalentni točki titracije. Pri izbiri indikatorja moramo poznati reakcijo, obliko titracijske krivulje, območje in interval indikatorja. Paziti moramo, da indikatorja ne dodajamo preveč, ker so barvni prehodi v bolj razredčenih raztopinah mnogo ostrejši.

Tabela: **Nekateri kislinsko-bazni indikatorji in pH območje, kjer imajo barvne prehode.**

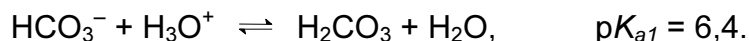
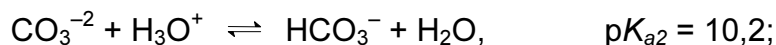
| Indikator | pH prehoda | Sprememba barve |
|-------------------|------------|-----------------------------|
| timol modro | 1,2–2,8 | rdeča – rumena |
| metil rumeno | 2,9–4,0 | rdeča – rumenooranžna |
| bromfenol modro | 3,0–4,5 | rumena – vijolična |
| metiloranž | 3,1–4,4 | rdeča – rumena |
| bromkrezol zeleno | 3,8–5,4 | rumena – modra |
| metil rdeče | 4,4–6,2 | rdeča – rumena |
| klorfenol rdeče | 4,8–6,4 | rumena – rdeča |
| bromtimol modro | 6,0–7,6 | rumena – modra |
| fenol rdeče | 6,4–8,2 | rumena – rdeča |
| krezol vijolično | 7,4–9,0 | rumena – vijolična |
| timol modro | 8,0–9,6 | rumena – modra |
| fenolftalein | 8,2–9,8 | brezbarvna – rdečevijolična |
| timolftalein | 9,3–10,5 | brezbarvna – modra |
| alizarin rumeno | 10,1–12,1 | rumena – vijolična |

Standardne raztopine

Standardne raztopine kislin in baz pripravljamo z razredčevanjem koncentriranih kislin (HCl, H₂SO₄ in druge) ali z raztapljanjem trdnih snovi (NaOH, KOH). Koncentracija tako pripravljenih raztopin je približna, zato jo moramo standardizirati z bazičnimi oziroma kislinskimi primarnimi standardi. Standardne raztopine kislin so dokaj obstojne, medtem ko se koncentracija baz spreminja, ker vežejo CO₂ iz zraka. Važnejši primarni standardi za standardizacijo kislin so brezvodni natrijev karbonat, dinatrijev tetraborat dekahidrat, kalijev jodat(V) in živosrebrov(II) oksid. Stabilne primarne standarde (npr. HgO) pred uporabo samo sušimo pri temperaturi 100–110 °C, nekatere pa moramo celo prekristalizirati iz vodne raztopine pod posebnimi pogoji, da dobimo definirano sestavo (Na₂B₄O₇·10 H₂O).

Natrijev karbonat, Na₂CO₃

reagira s kislino v dveh stopnjah:



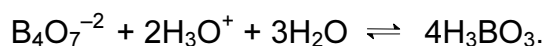
Brezvodni natrijev karbonat na zraku sčasoma spreminja svojo sestavo, predvsem veže vodo in se deloma pretvarja v hidrogenkarbonat, zato ga pred uporabo sušimo pri temperaturi 270–300 °C:



Indikator pri titraciji karbonata je metiloranž. Po prvi spremembi barve indikatorja prekinemo s titracijo in s segrevanjem (2–3 min pri vrelišču) izženemo iz raztopine pri nevtralizaciji nastali CO₂. Raztopina se ponovno obarva rumeno, če presežek kisline ni bil prevelik. Nato raztopino hitro ohladimo in takoj previdno nadaljujemo s titracijo.

Dinatrijev tetraborat dekahidrat – boraks, Na₂B₄O₇ · 10 H₂O

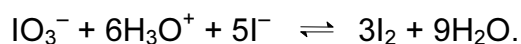
Raztopino boraksa titriramo s kislino v hladnem, indikator je metiloranž:



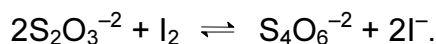
Boraks na zraku počasi izgublja vodo. S kristalizacijo iz vodne raztopine pri temperaturi 55 °C dobimo ponovno dekahidrat. Njegova molska masa je razmeroma visoka, kar zmanjšuje napake pri tehtanju.

Kalijev jodat(V), KIO₃

S kalijevim jodatom(V) lahko standardiziramo kisline in reducente. Tudi pri reakciji s kislino je osnova standardizacije redukcija jodata, pri kateri se porabljajo oksonijevi ioni. Reakcija na začetku poteka pri pH > 6:



Jod, ki se sprosti, reagira s tiosulfatom:



Že z majhnim presežkom kisline pa se bistveno zniža pH raztopine, kar zaznamo z indikatorjem, npr. metilrdeče ali metiloranž. Bistveno je, da je v sistemu presežek jodida (10 mL 10 % KI) in tiosulfata (15 mL 10 % Na₂S₂O₃), ki reagira z nastajajočim jodom.