



# Analizna kemija

---

## Odgovori na izpitna vprašanja 1. del

**Laboratorijska biomedicina**

**šolsko leto 2008/2009**

Uvod v analizno kemijo. Vrednotenje rezultatov. Titrimetrija. Gravimetrija.

## Uvod v analizno kemijo

### 1.1 Kaj je naloga analizne kemije in kakšen je njen pomen za družbo?

**Naloga:** razvija in uporablja metode, instrumente in pristope, da pridobi informacijo o sestavi in naravi snovi v prostoru in času.

**Pomen:** praktičen – npr. Določanje starosti in preverjanje izvora v arheologiji, preverjanje pristnosti umetnin, preverjanje emisij in optimalnega izgorevanja pri motorjih z notranjim izgorevanjem, ugotavljanje elementov, sestave v vesolju, preverjanje ustreznega pH in kloriranosti plavalnih bazenov, doping kontrole v športu, določitev bakra, žveplanost, nadzor nad alkoholnim vrenjem v vinarstvu, zbiranje dokazov v kriminalistiki...

### 1.2. V katere podvrste lahko razdelimo analizno kemijo?

- glede na material, ki ga analiziramo: analiza vode, zraka, hrane, biološkega materiala...
- glede na področje, ki mu je analiza namenjena: ekološka, klinično-kemična, bromatološka
- glede na vrsto specij, ki jih določamo: elementna, ionska, izotopska sestava, plinska a.
- glede na vrsto vprašanja, ki ga želimo rešiti: kvalitativna, semikvantitativna, kvantitativna
- glede na obsežnost analize: celovita, delna, celovita ionska...
- glede na koncentracijsko raven sestavin, ki jih določamo: makrokomponente, mikrokomponente, sestavine v sledovih
- glede na količino vzorca, ki ga potrebujemo: makro, semimikro, mikro izvedba

### 1.3 Katere zmožnosti mora imeti kemik analitik?

Zmožnost reševanja problemov, pregledno znanje o analiznih metodah, zmožnost delovanja v skupini, interdisciplinarno povezovanje, iskanje kompromisa med časom, ceno in zanesljivostjo rezultatov, inovativnost in zmožnost obvladovanja neznanega vzorca.

### 1.4. Med katerimi tremi parametri mora kemik analitik v vsakem trenutku znati poiskati kompromis?

Poiščite primere v katerih ima posamičen parameter največji pomen. Opišite, kako so te trije parametri med seboj soodvisni?

**Parametri:** čas, cena, zanesljivost rezultatov

**Primeri:**

- Urgentne preiskave v medicini; **čas** je zelo pomemben, ker pacient brez hitrega posredovanja lahko umre
- Veliko število vzorcev, ki jih je potrebno analizirati; pomembna je **cena** analiznega postopka, najprej uporabimo presejalne teste, samo oporečne vzorce analiziramo z zahtevnejšimi in dražjimi metodami
- Kriminalistika, medicina; **zanesljivost** rezultatov je zelo pomembna, rezultati nam morajo omogočiti, da se pravilno odločimo; napačna odločitev lahko nekoga stane življenja

**Soodvisnost parametrov:** metode, s katerimi pridobimo bolj zanesljive rezultate so običajno dražje, prav tako so dražje metode, s katerimi do rezultatov pridemo hitro.

### 1.5 Kakšen pomen imata pojma cena in cenovna učinkovitost (cost/ costeffective), ko se odločamo za nakup novega inštrumenta? Kateri je pomembnejši?

**Cena** je pomembna, ker moramo izbrati inštrument, ki ustreza našim finančnim zmožnostim, vendar je še bolj pomembna **cenovna učinkovitost**, saj nam poceni inštrument, ki ne zadošča našim potrebam, ne koristi. Cenovna učinkovitost pomeni, kaj dobimo za nek denar, oziroma, ali inštrument za določeno ceno zadošča našim potrebam.

### 1.6 Kaj je izhodišče in kaj končni cilj celovitega analiznega procesa? Navedite vse stopnje celovitega analiznega procesa.

Izhodišče celovitega analiznega procesa je splošno definiran problem, cilj pa je rešitev splošno definiranega problema, oz. odgovor na realno vprašanje.

**Stopnje celovitega analiznega procesa:** 1. splošno definiranje problema, 2. analizno oblikovanje problema, 3. izbira analizne metode, 4. odvzem vzorca, 5. transport in shranjevanje vzorcev, 6. priprava vzorca, 7. meritve/določitve, 8. vrednotenje rezultatov, 9. oblikovanje sklepov/odgovor na realno vprašanje.

### 1.7 Iz česa pri celovitem analiznem procesu izhaja analizno formuliranje problema?

Analizno formuliranje problema izhaja iz (splošno definiranega problema in) specifičnih lastnosti vzorca. Poteka v dialogu med naročnikom in analitikom, saj naročnik ve, kaj je zanj pomembno, kaj ga zanima, analitik pa ve, kaj je potrebno ukreniti, da pridemo do odgovora na zastavljen problem.

### K čemu je usmerjeno analizno formuliranje problema?

K ustrezni izbiri metod in postopkov, ki nam bodo dali rezultate, s pomočjo katerih bomo lahko odgovorili na realno vprašanje.

### Kaj vse sodi k analiznemu formuliranju problema, kako pridobimo potrebne informacije?

**Zbiranje informacij o vzorcu:** agregatno stanje; količina, ki nam je na razpolago za analizo – makro, semimikro, mikro izvedba; število vzorcev in njihova frekvenca

**Kakšne analize je potrebno opraviti, da bomo prišli do odgovora na realno vprašanje:** kvalitativna, semikvantitativna, kvantitativna analiza; celovita, delna analiza; vrsta specij, ki jih moramo določiti; koncentracijska raven sestavin, ki jih moramo določiti – makrokomponente, mikrokomponente, sestavine v sledovih

**Čas,** ki ga imamo do odgovora. Informacije dobimo pri naročniku in s pregledom analiznega vzorca.

### 1.8 Iz česa pri celovitem analiznem postopku izhaja izbira postopka in kaj vse na izbiro vpliva?

Izbira postopka izhaja iz **analizno oblikovanega problema**.

**Na izbiro vpliva:** agregatno stanje vzorca, količina vzorca, ki ga imamo na razpolago za analizo, podatek, ali je potrebno opraviti celovito ali delno analizo; kvalitativno, semikvantitativno ali kvantitativno analizo; vrsta specij, ki jih moramo določiti, koncentracijska raven sestavin, ki jih določamo; število vzorcev, ki jih moramo analizirati in njihova frekvenca; čas, ki ga imamo na razpolago za analizo in pomen vzorca (nedestruktivna tehnika pri umetninah, etični vidiki pri humanih vzorcih).

### 1.9 Opredelite pomen in stopnje vzorčenja.

V primerih, ko ne moramo analizirati celotnega materiala, katerega sestava nas zanima, ali pa je to nesmiselno, analiziramo vzorec. S postopkom vzorčenja pridobimo vzorec, ki je reprezentativen, povprečen – predstavlja značilnosti celotnega materiala, ki ga želimo analizirati.

**Stopnje vzorčenja:** pri nehomogenih materialih odvezamo vzorce z več mest, dobimo celovit vzorec, vzorec zmeljemo in homogeniziramo (s četrtinjenjem), odvezamo laboratorijski vzorec, postopek ponovimo, vzamemo analizni vzorec.

### Kakšen pomen ima embalaža pri vzorčenju?

Izbrati moramo takšno embalažo, da ne pride do sekundarne kontaminacije vzorca. Embalaža mora biti primerna glede na agregatno stajanje vzorca, količino vzorca in kemijsko sestavo vzorca.

### Navedite nekaj primerov neprimerne izbire embalaže za vzorčenje.

Določamo silikate in izberemo stekleno embalažo.

Vzorec je baza, izberemo stekleno embalažo.

Določamo elemente v sledovih, izberemo kovinsko embalažo, ki lahko kontaminira vzorec s kovinskimi ioni.

Pomivanje je zahtevno in nezanesljivo, uporabimo stekleno embalažo za pomivanje oz. večkratno uporabo.

### Kako vzorec pravilno označimo?

Navedemo kraj in čas odvzema, namembnost (določitve) in oznako vzorca.

### Kakšen mora biti vzorec?

- Reprezentativen, homogen, ne sme biti sekundarno kontaminiran, pravilno mora biti shranjen in transportiran.
- Vzorec mora biti prilagojen analizni metodi, po agregatnem stanju in koncentracijski ravni.

### Pri katerih snoveh (agregatno stanje) je najtežje doseči homogenost in kako to vpliva na rezultate analize?

Homogenost je najtežje doseči pri trdnih snoveh. Vzorec ni reprezentativen, zato rezultati analize vzorca ne veljajo za celoten material.

### V čem je razlika med celovitim vzorcem, laboratorijskim vzorcem in analiznim vzorcem?

Celovit vzorec je sestavljen iz posameznih vzorcev, ki jih odvezamo z več mest materiala, ki ga proučujemo. Celovit vzorec homogeniziramo in odvezamo laboratorijski vzorec. Laboratorijski vzorec je del celovitega vzorca in je primerne velikosti, da ga odnesemo v laboratorij. Laboratorijski vzorec zopet homogeniziramo in odvezamo vzorec, ki nato vstopa v analizni proces, to je analizni vzorec.

### Razlike med navedenimi tremi vrstami vzorcev pojasnite na primeru.

Če analiziramo sestavo nekega premoga, najprej na več mestih s kupa premoga odvezamo posamezne vzorce, ki jih združimo in dobimo celovit vzorec. Ta vzorec zmeljemo in homogeniziramo in s tega vzorca odvezamo manjši vzorec, ki ga prenesemo v laboratorij, to je laboratorijski vzorec. V laboratoriju ta manjši vzorec zmlitega premoga ponovno zmeljemo bolj na drobno in ga ponovno homogeniziramo, ter odvezamo količino, ki je potrebna za analizo, to je analizni vzorec, na katerem opravimo analize.

### Kako po odvzemu vzorca preprečimo nezaželene spremembe v sestavi?

Nekatere določitve opravimo na kraju odvzema, za sestavine, katerih koncentracija se lahko hitro spremeni. Če to ni mogoče, dodamo razna sredstva, ki preprečujejo spremembe v vzorcih.

### Poimenujte to operacijo in navedite konkretne primere.

Konzerviranje. Nekaterim biološkim vzorcem dodamo bakteriostatike, da preprečimo razvoj in razmnoževanje bakterij. Krvi pri odvzemu je lahko dodan antikoagulant, ki preprečuje koagulacijo krvi, hidrolizo v vzorcih preprečujemo z dodajanjem kislin...

### Zakaj se mora tisti, ki opravi analizo, vselej seznaniti s potekom vzorčenja in vsemi stopnjami, ki so temu sledile?

Ker to lahko vpliva na sestavo oz. spreminjanje vzorca in posledično na rezultate.

#### 1.10 Navedite zahteve za transport in shranjevanje vzorcev.

Transport in shranjevanje morata potekati pod določenimi pogoji, da se sestava vzorcev ne spremeni do te mere, da bi spremembe vplivale na rezultate. Spremembe preprečujemo s konzerviranjem, hlajenjem in zmrzovanjem, vendar pa moramo upoštevati roke, do katerih je vzorec mogoče hraniti, da je še ustrezen za določeno analizo. Velja pa pravilo, da vzorec vseeno analiziramo čimprej, saj se spremembe dogajajo od odvzema naprej.

#### 1.11 Kaj moramo zagotoviti v postopku priprave vzorca?

Da vzorec prilagodimo metodi.

#### 1.12 pojasnite pojme:

**Obogatitev vzorca:** zvišanje koncentracije (koncentriranje), z ekstrakcijo, obarjanjem...

**Matriks:** vse kar je v vzorcu, pa ni predmet analize

**Separacija vzorca:** odstranimo moteče sestavine s separacijskimi metodami: ekstrakciji, kromatografijo

**Interferenca:** moteče sestavine, sestavine, ki so v vzorcu in niso predmet analize, vendar vplivajo na rezultat, dajejo lažen rezultat – moti analizni proces in s tem rezultat

**Maskiranje:** motečo sestavino pretvorimo v obliko, ki ni več moteča – spremenimo oksidacijsko stanje, vežemo v kompleks...

### 1.13 Pojasnite pojme

**Kalibracija:** umerjanje pri relativnih metodah – eksperimentalno določimo zvezo med signalom in količino, ki jo določamo – koncentracijo, množino, maso

**Slepa:** slepi vzorec oz. slepa raztopina, vsebuje vse dodatke, ki jih dodamo vzorcu ali kalibracijski raztopini, ne vsebuje pa tistega, kar določamo (preiskujemo)

**Signal:** odraz prisotnosti določene sestavine

**Šum:** motnja na ozadju

### 1.14 Kaj sodi k vrednotenju rezultatov?

Matematično, statistično, kemometrično vrednotenje

### 1.15 Kaj je cilj poročila o analizi, na kaj mora le to odgovoriti?

Poročilo: izvid, ekspertno poročilo, razlaga rezultata. Odgovoriti mora na zastavljeno realno vprašanje. Cilj poročila je, da imamo sledljiv postopek in obrazložen rezultat.

### 1.16 Kakšne so zahteve glede dokumentiranja rezultatov?

Vse dokumentiramo sproti, delo mora biti sledljivo. Vsi postopki morajo biti zapisani.

### 1.17 Zamislite si realen problem in zanj sestavite shemo celovitega analiznega procesa.

(smo naredili v šoli)

### 1.18 Oblikujte stavke v katerih boste pravilno uporabili izraze meritev, določitev in analiza.

Analiziramo vzorce. Določamo sestavo, sestavine, komponente. Merimo količino.

### 1.19 Katera glavna vidika presojava, ko izbiramo analizno metodo? Kaj vključuje prvi in kaj drugi?

**Kvaliteta rezultatov:** pravilnost, ponovljivost, dinamično območje metode, občutljivost metode, meja zaznavnosti, meja določljivosti, odklon merilnih vrednosti, selektivnost.

**Ekonomičnost:** začetna investicija, zmogljivost v povezavi z angažiranostjo osebja, posebne zahteve za delovanje – dodatne investicije, cena namestitve in vzdrževanja, cena potrošnega materiala, reagentov, usposabljanje operaterja.

### 1.20 Pojasnite pomen pojmov

**Občutljivost metode:** bolj občutljiva je metoda, katere odziv je večji – merilo občutljivosti je koeficient premice, ki jo dobimo, če povežemo točke na grafu, ki prikazuje odzive za različne količine tistega kar določamo.

**Pravilnost:** odstopanje od sprejete vrednosti, izrazimo z absolutno in relativno napako

**Ponovljivost:** ujemanje merilnih vrednosti, izrazimo s standardnim odklonom, varianco, relativnim standardnim odklonom in koeficientom variance.

**Meja zaznavnosti:** kako malo lahko zaznamo z določeno gotovostjo (gotovostjo, da gre za resničen signal, ne šum)

**Meja določljivosti:** koliko najmanj lahko določimo (kvantificiramo) z določeno gotovostjo

**Dinamično območje:** območje neke količine (npr. koncentracijsko območje), znotraj katerega nam metoda omogoča zanesljive rezultate (območje na katerem lahko določamo npr. koncentracijo: širina območja; ozko, široko in višina koncentracije; visoke, nizke koncentracije)

**Selektivnost:** metoda daje odziv na majhno št. sestavin; specifična – na eno sestavino

**Odklon merilnih vrednosti:** primerjamo merilne vrednosti po referenčni in delovni metodi. Izrazimo ga s koeficientom premice (na x osi merilne vrednosti referenčne metode, na y osi merilne vrednosti delovne metode), če je enak ena, odstopanja ni, če je večji od ena, delovna metoda daje previsoke vrednosti, če je manjši pa prenizke.

### 1.21 V kateri smeri se bo v prihodnje razvijala analizna kemija?

**Avtomatizacija:** sistem spremlja nek parameter in se nanj odziva

**Robotizacije:** samodejno opravljanje kompleksnejših opravkov,

**Vezave instrumentov v mreže:** omogoča centralno zbiranje podatkov, takojšen pregled nad meritvami opravljenimi do tega trenutka

**Razvoj resnično inteligentnih instrumentov:** ne delujejo po prej predvidenih algoritmih, iščejo najboljšo pot v trenutni situaciji, optimizirajo svoje delovanje

**Razvoj kompleksnejših metod za reduciranje podatkov:** uporaba kemometrije

**On-line senzorji:** zvezno spremljanje

**Miniaturni sistemi:** laboratorij na čipu (lab-on-a-chip); mikroreaktorji, mikrofluidika

**Spremljanje določitev na daljavo:** remote sensing (v okoljski kemiji)

## Vrednotenje rezultatov

### 2.1 Kaj vse moramo navesti, da rezultat analize pravilno podamo? Katera pravila moramo upoštevati?

Navedemo: številčno vrednost, enoto, analit/komponento, analizni sistem, opredelitev nezanesljivosti.

Upoštevati moramo pravila zaokroževanje, število signifikantnih mest, opredeliti moramo nezanesljivost.

### 2.2 Pojasnite pojme

**Osnovna SI enota:** to so osnovne merske enote, ki so definirane po mednarodnem sistemu enot Systeme international, iz njih lahko izpeljemo vse ostale enote, ki so definirane po mednarodnem sistemu enot. Osnovnih enot je 7: meter, kilogram, sekunda, amper, kelvin, mol, kandela.

**Izpeljana SI enota:** merske enote, ki so izpeljane iz osnovnih merskih enot, definirane so po mednarodnem sistemu enot

**Druge pogosto uporabljene enote:** so merske enote, ki niso definirane po mednarodnem sistemu enot, vendar so v vsakodnevni rabi in so po mednarodnem sistemu enot določene kot sprejemljive za uporabo s sistemom enot SI.

### 2.3 Katera dva načina izražanja srednje vrednosti sta najpogostejša? Opišite kako dobimo srednjo vrednost v prvem in v drugem primeru?

**Aritmetična sredina:** seštejemo vse vrednosti in vsoto delimo s številom vrednosti.

**Mediana:** vrednosti razporedimo po velikosti, pri lihem številu vrednosti je mediana ravno srednja vrednost po velikosti, pri sodem številu vrednosti pa je mediana aritmetična sredina srednjih dveh vrednosti po velikosti.

**Kdaj si bosta obe vrednosti zelo podobni in kdaj bo med njima nastala večja razlika?**

Vrednosti sta podobni, kadar so vrednosti enakomerno razporejene, do večjega odstopanja pa pride, ko ena izmed vrednosti močno odstopa od ostalih. Če ena vrednost močno odstopa v pozitivni smeri, je aritmetična sredina večja od mediane, če v negativno smer, pa manjša od mediane.

**Kdaj bo bolj utemeljeno uporabiti enega od parametrov in kateri bo to?**

Če določen rezultat močno odstopa, to močno vpliva na aritmetično sredino, opustiti ga ne smemo, če ne poznamo vzroka za odstopanje, zato raje uporabimo mediano.

**Iz primerjave obeh parametrov lahko sklepamo na porazdeljevanje merilnih vrednosti. Razložite in opišite na primerih konkretnih podatkov.**

1.) 4.1, 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 Aritmetična sredina: 4,22 Mediana: 4,2

2.) 4.1, 4.1, 4.2, 4.3, 5.1 Aritmetična sredina: 4,36 Mediana: 4,2

V prvem primeru sta mediana in aritmetična sredina podobni, sklepamo, lahko, da so merilne vrednosti enakomerno razporejene, v drugem primeru je aritmetična sredina večja od mediane, na podlagi tega lahko sklepamo, da ena izmed merilnih vrednosti bolj odstopa v pozitivno smer.

2.4 Katere vrste napak razlikujemo pri kemijski analizi? Opišite njihove značilnosti in navedite primere.

**Grobe napake:** ni jih težko opaziti, lahko jih odpravimo, preprečujemo jih s spoštovanjem pravil dobre laboratorijske prakse. Primeri: narobe odčitani rezultati – razlikuje se za en velikostni razred (10, 100...), narobe umerjen aparat, napačno pripravljen standard.

**Slučajne napake:** vplivajo na ponovljivost rezultatov, nanje ne moramo vplivati (vsako operacijo opravimo z določeno zanesljivostjo, okoliščine v laboratoriju vplivajo na rezultat...), so nedoločljive in ne moramo jih odpraviti, vplivi se v večini uravnotežijo, malo je primerov, ko vsi vplivi delujejo navzgor ali navzdol – dobimo Gaussovo krivuljo. Primeri: vsak aparat deluje z določeno nezanesljivostjo, okoliščine v laboratoriju vplivajo na rezultate...

**Sistematične napake:** so določljive, imajo določeno smer, odstopanje se pojavi v več ponovitvah, vplivajo na pravilnost rezultata. Primeri: odmerjanje volumna pri drugi T kot je bil umerjen aparat, napačno umerjen aparat...

2.5 S katerima dvema najosnovnejšima pojmom opredelimo kvaliteto rezultatov? Navedite tudi angleška izraza. Kaj vrednotimo v posameznem primeru?

**Ponovljivost/precision:** vrednotimo ujemanje merilnih vrednosti

**Pravilnost/accuracy:** vrednotimo ujemanje rezultata s sprejeto vrednostjo

2.6 Katere pojme uvajamo, če podrobneje opisujemo kvaliteto rezultatov? Navedite tudi angleške izraze. Razložite vse pojme in opišite njihove medsebojne povezave oz. hierarhijo.

**Ponovljivost/repeatability:** ponavljamo meritve pri čim bolj podobnih pogojih

**Obnovljivost/reproducibility:** ponavljamo meritve v daljšem časovnem obdobju, vključimo različne ljudi, uporabimo novo pripravljene reagente in druge naprave iste vrste

**Precision** delimo na dva vidika – ponovljivost in obnovljivost.

2.7 v čem je sorodnost in v čem je razlika med ponovljivostjo in obnovljivostjo rezultatov, ter katera angleška izraza jima ustrezata? Kateri angleški izraz jima je nadrejen?

**Sorodnost:** z isto metodo ponavljamo meritve določene komponente

**Razlike:** ponovljivost - vsi pogoji so enaki, obnovljivost - v daljšem časovnem obdobju, vključimo različne ljudi, uporabimo novo pripravljene reagente in druge naprave iste vrste

**Ponovljivost** – repeatability

**Obnovljivost** – reproducibility

Nadrejen izraz: **precision**

2.8 katera dva dela sestavljata napako neke meritve oz. določitve? Zapišite matematičen izraz. Kateri pojem uporabimo v zvezi z rezultatom, pri katerem sta oba dela, ki prispevata h končni napaki enaka nič? Česa vsega pri taki metodi ni?

Napako sestavljata **ponovljivost** (precision), odstopanje posamezne vrednosti od srednje vrednosti, in sistematični del, odmik od prave vrednosti (bias).

$$E_i = (x_i - \bar{x}) + (\bar{x} - \mu)$$

$$E_i = 0 \rightarrow \text{pravilnost (accuracy)}$$

Pri taki metodi ni grobih, slučajnih in sistematičnih napak. Ni absolutne in relativne napake, ni standardnega odklona, variance, RSD in CV.

2.9 Kako ovrednotimo medsebojno ujemanje posameznih rezultatov oz. merilnih vrednosti? Napišite matematičen izraz in pojasnite vse simbole.

S standardnim odklonom:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$x_i$ : merilna vrednost

$\bar{x}$ : aritmetična sredina merilnih vrednosti

$n$ : število merilnih vrednosti

$\Sigma$ : vsota

2.10 Kako bi pojasnili razliko med pojmom pravilna vrednost in sprejeta vrednost in v zvezi s čim ju uporabljamo?

**Sprejeta vrednost** je vrednost, ki je pridobljena z visoko zanesljivimi metodami na višjem nivoju, kot jih uporabljamo pri vsakodnevnih analizah v laboratorijih. Ta vrednost je sprejeta kot pravilna, ne moramo pa s 100% zanesljivostjo trditi, da je ta vrednost pravilna, saj ima vsak merilni inštrument določeno nezanesljivost. Sprejeta vrednost je dober približek **pravilne vrednosti**, do pravilne vrednosti pa v resnici nikoli ne moramo priti.

Pojma uporabljamo v zvezi z vrednotenjem rezultatov, natančneje v zvezi s pravilnostjo rezultatov.

2.11 Na katere načine lahko preverjamo pravilnost rezultatov in kateri od njih je najustreznejši?

Z analizo standardnega referenčnega materiala, s primerjavo rezultatov dveh neodvisnih metod, z medlaboratorijsko primerjavo, z določitvijo izkoristka, ko nimamo SRM. Najustreznejši je prvi način, če imamo SRM.

2.12 Kaj vse lahko povzroči analitik, če so njegovi rezultati nezanesljivi? Opišite možne posledice.

2.13 s čim preprečujemo oz. vsaj v večji meri omejujemo, da bi bili rezultati analiz nezanesljivi?

Z vpeljavo (QA) in nadzorom (QC) nad sistemom kakovosti.

2.14 Katera dva dela sestavljata sistem kakovosti in kaj s tem zagotovimo oz omogočimo?

Zagotavljanje kakovosti QA in nadzor kakovosti QC. Omogočimo kakovost ves čas, ne samo na začetku, ko vpeljemo sistem kakovosti.

2.15 Kaj pomenita kratici QA in QC?

QA – zagotavljanje kakovosti

QC – nadzor kakovosti

2.16 Kaj obsega referenčni sistem?

**Metode:** definitivne metode, referenčne metode, delovne metode

**Referenčni material:** primarni, sekundarni, kontrolni

2.17 Kaj je definitivna, kaj referenčna in kaj delovna metoda?

**Delovna metoda**, je tista, ki jo uporabljamo na ravni laboratorija, **referenčna** je na višji ravni, bolj zanesljiva, uporabljene so konstante, ki so dovolj natančno ugotovljene. **Definitivna metoda** je na najvišji ravni, najbolj zanesljiva, brez uporabe konstant, nanaša se le na osnovne količine.

2.18 Kaj je primarni, kaj sekundarni in kaj kontrolni referenčni material?

**Kontrolni referenčni material** pripravimo v laboratoriju, uporabimo ga lahko zgolj za kontrolo, ali skozi daljši čas zagotavljamo isto kakovost kot smo jo zagotovili na začetku, ne pa za kontrolo zanesljivosti metode.

**Sekundarni material** je navezan na definitivno metodo, je sledljiv po NIST, vrednosti so zajamčene.

**Primarni material** je še bolj zanesljiv, višjega ranga.

2.19 S čim zagotavljamo sledljivost referenčne metode in s čim sledljivost delovne metode?

Sledljivost delovne metode zagotavljamo s pomočjo sekundarnega referenčnega materiala, sledljivost referenčne metode pa s pomočjo primarnega referenčnega materiala.

2.20 S čim zagotavljamo sledljivost sekundarnega in s čim kontrolnega referenčnega materiala?

Sledljivost sekundarnega materiala zagotavljamo s pomočjo definitivne metode, sledljivost kontrolnega materiala pa s pomočjo referenčne metode.



### 2.21 katero vrsto referenčnega materiala pripravljamo v laboratoriju?

Kontrolni referenčni material.

### 2.22 Kaj pomeni, da morajo biti rezultati sledljivi do osnovnega merskega sistema? Kako to dosežemo? Razložite na primeru?

To dosežemo s sistemom kakovosti, ki vključuje tudi zagotavljanje sledljivosti do osnovnega merskega sistema. Sledljivost zagotavljamo z referenčnim sistemom.

Npr: Želimo preveriti ali so rezultati pridobljeni s pomočjo tehtanja na neki tehtnici sledljivi do osnovnega merskega sistema. Pri tem uporabimo sekundarni referenčni material (uteži), ki je sledljiv po NIST, kar pomeni, da se nanaša na definitivno metodo in proizvajalec tega referenčnega materiala jamči za zapisano vrednost. Uteži nato stehtamo in preverimo kakšno je odstopanje od prave vrednosti.

### 2.23 Kaj moramo zagotoviti v postopku vpeljave neke metode?

- Validacija: ali daje metoda zanesljive rezultate, ali je namenu primerna, ugotovimo vir napak in jih omejimo, ugotoviti moramo ali obstaja vpliv matriksa, preverimo robustnost metode.
- Izbira nadzornih (kontrolnih) točk.
- Zagotovimo kontrolni material in sistem nadziranja kakovosti (QC), uporabljajo se kontrolni ali nadzorni grafi

### 2.24 Kaj je validacija metode in kaj obsega?

Validacija metode je sistematičen proces s katerim zagotovimo, da je metoda ustrezna za določen namen. Obsega preverjanje, ali metoda daje zanesljive rezultate in ali je namenu primerna. Preverimo: pravilnost, ponovljivost, dinamično območje metode, občutljivost metode, mejo zaznavnosti, mejo določljivosti, odklon merilnih vrednosti in selektivnost. Cilj je, da ugotovimo vire napak in jih čimbolj omejimo. Obsega tudi ugotavljanje vpliva matriksa in preverjanje robustnosti metode, pri čemer namenoma povzročimo odstopanje od zahtevanih pogojev in preverjamo, kakšen vpliv ima to na rezultate.

### 2.25 Kaj je robustnost metode? Navedite tudi angleška izraza.

Robustnost metode je preizkus, kako sprememba predpisanih pogojev (sprememba različnih parametrov analize) vpliva na končne rezultate. Ang. izraz: robustness.

### 2.26 Kaj so kontrolne točke?

To so točke v analiznem procesu, ki jih izberemo pri vpeljavi metode in jih pri uporabi metode nadziramo.

### 2.27 Narišite, pravilno označite in razložite kontrolni x graf, in opišite kako se nanj pravilno odzivamo.

x os: zaporedna številka določitve

y os: merilne vrednosti

$\mu$  – pričakovana vrednost, izvira iz validacije

2s – območje dveh standardnih odklonov: opozorilna meja

3s – območje treh standardnih odklonov: alarmna meja; potrebno je ukrepati

Če se dogodek, da je vrednost med 2s in 3s, enkrat zgodi, ni nič hudega, ukrepi niso potrebni. Če se ta dogodek zgodi dvakrat zaporedoma, je potrebno ukrepanje, iščemo vzrok. Če se deset vrednosti zaporedoma pojavi na isti strani pričakovane vrednosti, to kaže na nevarnost sistematične napake, poiskati moramo vzrok.

### 2.28 Kako na osnovi kontrolnega grafa prepoznamo pojav neke sistematične napake?

Če se deset vrednosti zaporedoma pojavi na isti strani pričakovane vrednosti.

2a.1 Pri katerih vrstah analiznih metod je potrebna kalibracija? Katere metode kalibracije ne potrebujejo? Navedite nekaj primerov prvih in drugih.

Absolutne metode ne potrebujejo kalibracije: titrimetrija, gravimetrija, kulometrija

Relativne metode potrebujejo kalibracijo: spektrometrija, potenciometrija

2a.2 Kaj je cilj postopka kalibracije in kaj je najbolj zaželeno?

Cilj je, da določimo zvezo med merjeno količino in tistim, kar določamo. Najbolj zaželena je linearna zveza.

2a.3 Katera dva najpogostejša načina kalibracije razlikujemo?

Metoda kalibracijske (umeritvene) premice/ metoda eksternega standarda in metoda standardnih dodatkov.

2a.4 Opišite kako bi izvedli kalibracijo po metodi kalibracijske premice.

1. Priprava kalibracijskih standardov; najmanj 5, povečevanje koncentracijske ravni vedno z istim korakom
2. Za standarde in vzorec izmerimo merjeno količino.
3. Narišemo graf
4. Izračunamo enačbo najustreznejše premice skozi niz točk (merilne vrednosti kalibracijskih standardov) po metodi linearne regresije oz. metodi najmanjših kvadratov, dobimo:  $y=a+bx$
5. Iz merilne vrednosti za vzorec izračunamo rezultat:  $x_{vz} = (y_{vz} - a) / b$

2a.5 Kaj je metoda najmanjših kvadratov in zakaj jo uporabljamo.

To je metoda za računanje enačbe premice skozi niz točk, uporabljamo jo pri umerjanju po metodi kalibracijske premice.

2a.6 Kaj nam pove korelacijski koeficient? Kakšne številčne vrednosti ima lahko koeficient? Razložite njihov pomen.

Pove kako dobro se točke prilegajo linearnemu modelu. Vrednosti korelacijskega koeficienta so lahko med -1 in 1. Negativna vrednost pomeni padajočo premico, pozitivna vrednost pa naraščajočo premico. Bližje kot je r vrednosti 1, bolj se točke prilegajo linearnemu modelu. Če je  $r=0$ , povezave med parametroma ni. Metoda je dovolj zanesljiva, če je  $r \geq 0,999$ .

2a.7 Opišite, kako bi izvedli kalibracijo po metodi standardnih dodatkov.

1. Priprava niza kalibracijskih raztopin: vzorec razdelimo na vsaj 5 enakih delov, v vsakega dodamo določen volumen standardne raztopine (volumen povečujemo v enakih korakih), ki vsebuje določano sestavino, bučke nato dopolnimo z deionizirano vodo do oznake
2. Opravimo meritve
3. Narišemo graf
4. Po metodi linearne regresije izračunamo parametre premice
5. izračunamo rezultat za vzorec:  $n_{vz}=a/b$

## 2a.8 Kdaj uporabimo metodo standardnih dodatkov?

Ko je prisoten vpliv matriksa.

Primerjajte jo z metodo kalibracijske premice, poudarite razlike, prednosti in slabosti.

**Metoda kalibracijske premice:** kalibracijo opravimo s čistimi raztopinami, prednosti sta hitrost; opravi je potrebno manjše število meritev, zato je metoda hitrejša, in zanesljivost; ta metoda je bolj zanesljiva, saj rezultat za vzorec računamo s pomočjo interpolacije. Slabost te metode je, da vpliv matriksa ni upoštevan.

**Metoda standardnih dodatkov:** kalibracijo opravimo tako, da vzorcu dodamo standardno raztopino, prednost je, da je vpliv matriksa upoštevan, slabosti pa sta manjša zmogljivost oz. hitrost, ker moramo opraviti več meritev, in pa manjša zanesljivost, ker do rezultata pridemo s pomočjo ekstrapolacije.

## Gravimetrija

3.1 Napišite splošno reakcijo za ravnotežje trdno – tekoče in izraz za topnostni produkt. Vpeljite pojem topnosti in ga uvedite v izraz za topnostni produkt.

**Splošna reakcija:**  $A_a B_b (s) \rightleftharpoons aA^{b+}(aq) + bB^{a-}(aq)$

**Topnostni produkt:**  $K_{sp} = [A^{b+}]^a \cdot [B^{a-}]^b$

**Topnost (s)** je koncentracija nasičene raztopine, ki je v ravnotežju z neraztopljeno trdno snovjo (pri določeni temperaturi).

$$K_{sp} = (a \cdot s)^a \cdot (b \cdot s)^b \rightarrow s = \sqrt[a+b]{\frac{K_{sp}}{a^a b^b}}$$

3.2 Pojasnite razliko med pojmom nasičena in koncentrirana raztopina.

**Nasičena** raztopina je raztopina, ki ima pri določeni temperaturi in določenem tlaku najvišjo možno koncentracijo in se v njej ne more raztapljati več topljenca.

**Koncentrirana** raztopina je raztopina, ki ima visoko koncentracijo topljenca.

3.3 Ali lahko na topnost neke soli sklepamo že neposredno iz vrednosti topnostnega produkta?

Lahko. Manjša kot je vrednost topnostnega produkta, slabša je topnost.

3.4. Kdaj lahko topnost soli izračunamo neposredno iz topnostnega produkta? Katere reakcije povečujejo topnost oborine in kaj topnost oborine zmanjša?

Topnost soli lahko izračunamo neposredno iz topnostnega produkta, ko je enostavna stehiometrija. Poleg tega ne smejo biti prisotni kakšni dodatni procesi, npr. tvorba kompleksov.

3.5 V katero širšo skupino reakcij sodijo obarjalne reakcije?

Sodijo v skupino ionskih reakcij.

3.6 Zakaj so nekatere soli topne, nekatere pa ne?

Če je razlika med energijo hidratacije in energijo kristalne mreže, torej razlika med energijo, ki se sprosti pri nastanku molekulskih vezi med topilom in topljencem, ter energijo, ki se porabi za razgradnjo kristalne mreže, prevelika, sol ni topna.

3.7 Kako na topnost večine soli vpliva zvišanje temperature? Razložite.

Pri večini soli topnost z zviševanjem temperature narašča, saj imajo molekule pri višji temperaturi večjo kinetično energijo, kar povečuje topnost.

3.8 Kako na topnost soli vpliva velikost delcev? Razložite.

Manjši kot so delci, boljše je topnost, saj je večja površina delce v stiku s topilom. Mikrotopnost – pri delcih manjših od 1  $\mu\text{m}$  se topnost hitro povečuje, pri delcih večjih od 1  $\mu\text{m}$  je topnost bolj konstantna.

### 3.9 Kaj je gravimetrični faktor? Kako ga izračunamo? Kakšne vrednosti so zaželene in zakaj?

Gravimetrični faktor uporabljamo pri računanju mase določane sestavine, podan je v priločnikih, opredeljen je glede na strukturo oborine in glede na določano sestavino. Imeti mora vsaj 4 signifikantna mesta, zavzema vrednosti manjše od 1.

$m_{\text{določane sestavine}} = f \cdot m_{\text{tehtane sestavine}}$   $f$ : gravimetrični faktor

$$f = \frac{M_{\text{dol.sest.}} \times n_{\text{dol.sest.}}}{M_{\text{teht.oborine}} \times n_{\text{teht.obor.}}}$$

### 3.10 Navedite osnovne značilnosti, ki jih ima gravimetrija kot analizna metoda.

- merjena količina je masa
- dinamično območje metode:  $10^{-2} - 10^{-1}$  mol/L
- ponovljivost je zelo dobra (CV = 0,1%)
- selektivnost je lahko problematična zaradi kemijske sorodnosti snovi
- cena je nizka
- delovno intenziven postopek, hitrost metode je omejena (počasna)

### 3.11 Katere stopnje razlikujemo pri gravimetričnem postopku?

1. odmerjanje vzorca (m, V)
2. obarjanje
3. oblikovanje/formiranje oborine
4. ločitev raztopine od oborine (matična lužina, matičnica)
5. spiranje oborine – odstranimo obarbitveni reagent
6. sušenje/žarenje oborine
7. tehtanje ohlajenega lončka z oborino
8. izračun rezultata določitve

### 3.12 Kakšna oborina je cilj gravimetričnega postopka? Kakšne oborine so še zlasti nezaželene in zakaj?

**Cilj gravimetričnega postopka:** čim manj topna oborina definirane sestave, čim večji delci

**Nezaželene oborine:** oborine z majhnimi delci, ker le ti prehajajo skozi filter

### 3.13 Kakšni morajo biti pogoji pri obarjanju? Razložite.

**Pogoji:**

- nizka koncentracija obarjalnega reagenta, dodajamo v majhnih odmerkih, počasi
- mešamo
- nizek pH
- zvišana temperatura
- obarjamo iz razredčenih raztopin

**Razlaga:** preprečujemo pojav lokalnega prenasičenja

## 3. 14 Razložite pojme, ki so naštet v nadaljevanju. ...//...

Pojem	Razlaga	Stopnja	Pozitiven/negativen? Zakaj? Kako preprečimo?
<b>prenasičenje</b>		obarjanje	preprečimo z mešanjem, nizko koncentracijo in počasnim dodajanjem obarjalnega reagenta, znižanim pH, povišano T in razredčeno raztopino.
<b>nukleacija</b>	tvorba kristalizacijskih jeder	obarjanje	ne sme jih biti preveč, ker bi to vodilo v oborino s premajhnimi delci
<b>rast kristalov</b>	rast večjih kristalov iz kristalizacijskih jeder	oblikovanje oborine	pozitiven proces, če pravlada rast kristalov nad nukleacijo, dobimo oborino z večjimi delci
<b>aglomeracija</b>	nastanek delcev; vzpostavitev povezave med dvema delcema	oblikovanje oborine	pozitiven proces, saj prispeva k nastanku večjih delcev oborine – predstopnja cementiranja
<b>cementiranje</b>	povezovanje v večje delce; nastanek večjega kristala	oblikovanje oborine	pozitiven proces, saj prispeva k nastanku večjih delcev oborine
<b>koagulacija</b>	izkosmičenje koloidne raztopine zaradi sprijetja koloidnih delcev (koloidi); povezava koloidnih delcev s pomočjo primarne in sekundarne adsorbirane plasti	oblikovanje oborine	pozitiven proces, saj prispeva k nastanku večjih delcev koloidne oborine. Koagulacijo pospeši dodatek elektrolita ali nasprotno nabitih koloidov, segrevanje (npr. beljakovin), mešanje.
<b>peptizacija</b>	proces nasproten koagulaciji; ko se koaguliran koloid povrne v svojo prvotno, disperzno fazo	spiranje oborine	negativen, pri spiranju z vodo s peptizacijo izgublamo del oborine, preprečujemo s spiranjem z elektroliti, ki jih kasneje lahko odstranimo (uparitev)
<b>okluzija</b>	v kristal se zapre matičnica	oblikovanje oborine	negativen pojem, okluzija je minimalna, če je rast kristalov počasna; preprečimo s preprečenjem prenasajenja
<b>inkluzija</b>	nek ion se veže v kristal namesto nekega drugega iona	oblikovanje oborine	ko se to zgodi, ne moramo narediti ničesar, vodi v nepoznavanje formule oborine; preprečimo lahko z zamenjavo reagenta, oz. moteče ione odstranimo pred obarjanjem
<b>površinska adsorpcija</b>	vezava delcev na površino	oblikovanje oborine	negativen proces, še posebej pri koloidih, ker je njihova specifična površina velika; preprečujemo s presežkom reagenta manjšim od 10%, ustreznim spiranjem.
<b>postprecipitacija</b>	naknadno obarjanje; če oborina predolgo stoji v stiku z matičnico	oblikovanje oborine	negativen proces, npr. določanje $\text{Ca}^{2+}$ z oksalatom, naknadno obarjanje še $\text{Mg}^{2+}$ ; preprečimo z nadzorovanjem časa oblikovanja oborine

### 3. 15 Posledice katerih procesov so nečistoče pri oborinah?

- adsorpcije nečistoč na površino oborine
- okluzija
- inkluzija
- postprecipitacija

### 3. 16 Kaj je homogeno obarjanje in v čem so njegove prednosti? Navedite primere uporabe.

**Homogeno obarjanje** je obarjanje, pri katerem ne dodajamo obarjalnega reagenta od zunaj, ampak vodimo nadzorovano neko reakcijo v raztopini, pri kateri obarjalni reagent sproti nastaja.

**Prednosti:** ker obarjalnega reagenta ni potrebno dodajati v raztopino, ni lokalnega prenasičenja, dobimo lahko 10-krat bolj gosto oborino (pomembno pri koloidnih in hidrofilnih oborinah –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

**Uporaba:** za obarjanje hidroksidov, hidroliza sečnine pri povišani temperaturi

### 3. 17 Navedite primere najpogostejših gravimetričnih analiz. Kakšne so formule oborin, kaj je tehtalna oblika in katere sestavine motijo določitev?

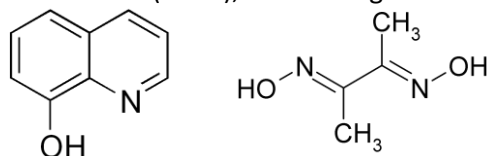
Določana sestavina	Oborina	Tehtana oblika	Interference
$\text{Cl}^-$	$\text{AgCl}$	$\text{AgCl}$	$\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , $\text{CN}^-$ , $\text{S}^-$
$\text{Ag}^+$	$\text{AgCl}$	$\text{AgCl}$	$\text{Hg}(\text{l})$
$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	številne, npr. $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	številne, npr. $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4$ , $\text{CaF}_2$	vse kovine razen $\text{Mg}^{2+}$ in elementov 1. skupine periodnega sistema
$\text{Ba}^{2+}$	$\text{BaCrO}_4$	$\text{BaCrO}_4$	$\text{Pb}^{2+}$
$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{BaSO}_4$	$\text{BaSO}_4$	$\text{PO}_4^{3-}$
$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	$\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$
$\text{Mg}^{2+}$	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	vse kovine razen elementov 1. skupine periodnega sistema
$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Ni}(\text{DMG})_2$	$\text{Ni}(\text{DMG})_2$	$\text{Pb}^{2+}$
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Al}(\text{Oxi})_3$	$\text{Al}(\text{Oxi})_3$	številne

Oxi: 8-hidroksikinolin (oksin)

DMG: dimetilgliksim

### 3. 18 Navedite primer organskega obarjalnega reagenta. V čem so prednosti teh reagentov?

**Primera:** 8-hidroksikinolin (oksin), dimetilgliksim



**Prednosti organskih obarjalnih reagentov:** bolj selektivni, velika molska masa

**Slabosti:** stehiometrija ni natančno določena

## Titrimetrija

Glede na merjeno količino ločimo:

- volumetrične titracije (V)
- gravimetrične titracije (m)
- kulometrične titracije (q)

### Volumetrične titracije

Katere vrste titracij razlikujemo glede na vrsto reakcije na kateri temeljijo?

- nevtralizacijske titracije
- obarjalne titracije
- redoks titracije
- kompleksometrične titracije

Katere vrste titracij razlikujemo glede na način ugotavljanja končne točke titracije?

- **vizualno ob uporabi barvnih indikatorjev**: spremljamo spremembo barve raztopine med potekom reakcije (preskok barve,  $\text{KMnO}_4$ -ne uporabljamo indikatorja)
- **instrumentalno**:
  - potenciometrično – merimo pH v odvisnosti od volumna titrirnega sredstva
  - amperometrično – merimo tok (I) v odvisnosti od volumna titrirnega sredstva, reducira/oksidira se lahko ali analit ali titrirno sredstvo ali oboje (različni grafi)
  - spektrometrično – merimo absorbanco (kolorimetrično v preprostejši izvedbi)
  - kalorimetrično – merimo temperaturo, vršimo v izolirani posodi
  - konduktometrično – merimo prevodnost

Kaj je ekvivalentna točka titracije? V čem je razlika med končno in ekvivalentno točko titracije?

Ekvivalentna točka pri titraciji je dosežena, ko smo dodali ravno toliko titrirnega sredstva, da je analit popolnoma zreagirala s titrirnim sredstvom. Ekvivalentna točka titracije je teoretična točka, ki se je eksperimentalno ne da določiti, lahko jo le ocenimo preko opazovanja fizikalnih sprememb, ki so povezane s stanjem ekvivalence. Tem spremembam pravimo končna točka titracije (je realno dosežena točka). Vedno poskušamo doseči, da je razlika v volumnu med ekvivalentno in končno točko titracije čim manjša. Razliki med volumnom ekvivalentne in končne točke titracije pravimo titracijska napaka.

Kaj je titracijska krivulja? Kaj pri posamezni vrsti titracij prikažemo na ordinatni osi? Kako pri posamezni vrsti titracij računamo točke za titracijsko krivuljo pred doseženo ekvivalentno točko, v ekvivalentni točki in pri stanju, ko raztopino pretitriramo?

**Titracijska krivulja** je krivulja, ki prikazuje spreminjanje nekega parametra v odvisnosti od volumna titrirnega sredstva.

Titracija	Na ordinatni osi je	Računanje točk za titracijsko krivuljo		
		pred ekvivalentno točko	v ekvivalentni točki	po ekvivalentni točki
Nevtralizacijske Obarjalne Kompleksometrične Redoks	pH pION E (redoks potencial)	(računske naloge!)		

### Kaj je standardizacija in kdaj je potrebna?

Standardizacija je postopek, s katerim ugotovimo natančno koncentracijo neke raztopine. Potrebna je, ko koncentracija ni točno določena iz samega postopka priprave (npr. NaOH je higroskopni), ko ne ustreza standardom oz. ko neka snov ni obstojna.

## Nevtralizacijske titracije

4.1. Katere standardne raztopine najpogosteje uporabljamo pri nevtralizacijskih titracijah in kako jih standardiziramo? Opišite konkreten primer.

**Standardni raztopini**, ki ju najpogosteje uporabljamo pri nevtralizacijskih titracijah, sta HCl in NaOH (močne kisline in močne baze).

**Standardiziramo** ju tako, da najprej natehtamo primerno količino standardne snovi, ki je kemijsko obstojna in katere sestava je povsem določena. Nato jo kvantitativno prenesemo v erlenmajerico, kjer jo stitiramo po predpisanem postopku z raztopino, ki jo želimo standardizirati.

**Konkreten primer:** standardizacija HCl z  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , indikator bromkrezol zeleno(vaje!); standardizacija NaOH s kalijevim hidrogenftalatom ( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )

4.2. Kaj so indikatorji pri nevtralizacijskih titracijah? Kdaj pri indikatorju opazimo spremembo v obarvanosti? Kaj je indikatorski pH interval? Naštej nekaj primerov indikatorjev za nevtralizacijske titracije.

**Indikatorji pri nevtralizacijskih titracijah** so šibke kisline ali baze, katerih protonirana in neprotonirana oblika sta drugače obarvani. Ko se neprotonirana oblika spremeni v protonirano (ali obratno) opazimo **spremembo v obarvanosti**.

**Indikatorski pH interval:**  $\text{pH}_{\text{interval}} = \text{pK}_{\text{indikatorja}} \pm 1 \rightarrow$  pove orientacijo, okoli katerega pH ga lahko uporabljamo.

**Primeri indikatrojev za nevtralizacijske titracije:** metilvijolično, timolmodro, metiloranž, metilrdeče, bromtimolmodro, fenolftalein, alizarinrumeno

4.3. Opredelite možnosti uporabe nevtralizacijskih titracij.

- za vizualno ugotavljanje končne točke, mora biti  $K_a$  ali  $K_b \geq 10^{-8}$
- za instrumentalno ugotavljanje končne točke:  $K \geq 10^{-10}$
- Sočasno določanje več kislin oziroma baz v zmesi: konstanti se morata razlikovati za vsaj 4 rede velikosti.
- koncentracije naj bi bile večje od 1 mmol/L

Primeri:

$\text{NH}_3$	$K_b = 1,7 \cdot 10^{-5}$	$> 10^{-8} \rightarrow$ nedvomno je možno določati
$\text{CO}_3^{2-}$	$K_b = 2,14 \cdot 10^{-4}$	4 redi velikosti razlike + $K > 10^{-8} \rightarrow$ opazili bomo dve ločeni končni točki
$\text{HCO}_3^{2-}$	$K_b = 2,24 \cdot 10^{-8}$	
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$K_b = 5,75 \cdot 10^{-10}$	vizualno ne, določimo lahko le instrumentalno
$\text{PO}_4^{3-}$	$K_b = 2,40 \cdot 10^{-2}$	$\text{PO}_4^{3-}, \text{HPO}_4^{2-} \rightarrow$ 2 končni točki, 2 strma dela ne krivulji
$\text{HPO}_4^{2-}$	$K_b = 1,58 \cdot 10^{-8}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow$ prenizko tudi za instrumentalno določanje
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$K_b = 1,41 \cdot 10^{-12}$	
$\text{citrat}^{3-}$	$K_b = 2,51 \cdot 10^{-8}$	$\rightarrow$ nobene izrazite končne točke, ne opazimo posamičnih stopenj, ni izrazitega strmega dela
$\text{HCitr}^{2-}$	$K_b = 5,89 \cdot 10^{-10}$	
$\text{H}_2\text{Citr}^-$	$K_b = 1,35 \cdot 10^{-11}$	$\rightarrow$ zelo dober pufer



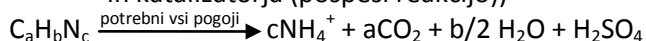
#### 4.4 Razložite Kjeldahlov postopek za določanje dušika. Primerjajte obe podizvedbi tega postopka. Kakšen je praktičen pomen Kjeldahlovega postopka?

Kjeldahlov postopek uporabljamo za določanje organsko vezanega dušika oz. spojin, ki vsebujejo dušik. Dušik je lahko v različnih oksidacijskih stanjih:

- $N^{3-}$  pri aminih in amidih, postopek lahko opravimo neposredno,
- pri nitro in azo spojinah (drugačno oksidacijsko št.) pa je potrebna predhodna redukcija v  $N^{3-}$  z  $Fe^{2+}$  ali tiosulfatom ( $S_2O_3^{2-}$ )

##### 1. Razgradnja spojine

- s  $H_2SO_4$ : temeljna za razgradnjo
- pri povišani T oz. temperaturi vrelišča: bolj učinkovit postopek pri temperaturi vrelišča
- ob prisotnosti  $K_2SO_4$ : anorganska sol, zvišuje temperaturo vrelišča
- in katalizatorja (pospeši reakcijo)



2. **Zmes ohladimo in dodamo močno bazo (NaOH):**  $NH_4^+$  se deprotonira, dobimo  $NH_3$  in vodo ( $cNH_4^+ + cOH^- \leftrightarrow cNH_3 + cH_2O$ ).  $NH_3$  je hlapen, zato

3.  **$NH_3$  predestiliramo v predložko s kislino**, v zaprtem sistemu, ne sme izhlapeti. Od tu naprej sta dva načina:

##### 3a. $NH_3$ predestiliramo v HCl

- natančno poznamo  $c_{HCl}$  in  $V_{HCl}$ , torej  $n_{\text{celotne HCl}}$
- ko dodamo  $NH_3$ , se je nekaj porabi  $n_{\text{porab. HCl}}$ , ker nastane  $NH_4Cl$
- preostane  $n_{\text{presežka HCl}}$

##### 4a. Retitracija, določitev $NH_3$

- titracija  $n_{\text{presežka HCl}}$  z NaOH, poznamo  $C_{NaOH}$  in  $V_{NaOH}$ ,  $n_{NaOH} = n_{\text{presežka HCl}}$
- $n_{NH_3} = n_{\text{porab. HCl}} = n_{\text{celotne HCl}} - n_{\text{presežka HCl}}$

**Slabosti:** potrebni sta dve standardni raztopini, potrebno je natančno odmeriti  $V_{HCl}$

##### 3b. $NH_3$ predestiliramo v borovo kislino

- $H_3BO_3$ ,  $K_a = 6,4 \cdot 10^{-10}$ , šibka kislina, pomembno le, da je v presežku
- $H_3BO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4H_2BO_3$
- $H_2BO_3^-$  močna konjugirana baza, določimo s titracijo z npr. HCl

##### 4b. Določitev $NH_3$ neposredno s titracijo

- $n(NH_3) = n(H_3BO_2^-) = n(HCl)$

**Slabosti:** potek titracijske krivulje nima izrazitega strmega dela (titracija šibko-šibko)

**Pomen postopka:** v živilstvu (analiza hrane, določnje dušika), v farmaciji, v kozmetiki, biomedicini (določanje proteinov, če poznamo delež dušika v spojinu), tudi umetna gnojila → široka uporaba postopka

#### 4.5. Razložite, kaj so nevtralizacijske titracije v nevodnem mediju, kdaj so potrebne in določanje katerih sestavin omogočajo?

Nevtralizacijske titracije v nevodnem mediju so titracije, pri katerih namesto vode uporabimo **amfiprotična topila** (dobimo lahko protonirano in neprotonirano obliko).

**Potrebne so**, ko so konstante kislin in baz manjše od  $10^{-8}$  (lastnosti v vodi niso dovolj izražene) in kadar snovi v vodi niso topne.

## Kot topilo lahko uporabimo

**Koncentrirano CH<sub>3</sub>COOH** (ledocet) – kot kislino  
 $2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-$  (*neprot*) +  $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$   
 (*prot.*),  
 titrirno sredstvo je HClO<sub>4</sub>

**Etilendiamin** – kot bazično  
 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^+ +$   
 $2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}^-$   
 titrirno sredstvo: TBAOH (tetrabutilamonijev  
 hidroksid)

## Določamo lahko

- aromatske amine, amide,  
 - sečnina,  
 - ione, ki izvirajo iz močnih k. = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>  
 - ione, ki izvirajo iz org. spojin: acetat, citrat (v  
 vodi ga ni mogoče)

- karboksilne kisline (v vodi ne moremo vseh)  
 - fenoli  
 - enoli

## Obarjalne titracije

### 5. 1 Kateri dve vrsti indikatorjev za obarjalne titracije razlikujemo?

- I. Indikatorji, ki reagirajo s presežkom titrirnega sredstva: CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Fe<sup>3+</sup>
- II. Adsorpcijski indikatorji: fluorescin, bromkrezol zeleno, eozin

### 5. 2 Razložite kemijsko osnovo in način ugotavljanja ekvivalentne točke pri Mohrovi metodi.

**Način ugotavljanja ekvivalentne točke:** kromat, ki s srebrovimi ioni tvori rdeče-rjavo obarvano oborino (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>). Sodi v skupino indikatorjev, ki reagirajo s presežkom titrirnega sredstva.

**Kemijska osnova:** direktna titracija

1. Titrirno sredstvo je AgNO<sub>3</sub>, ki tvori s Cl<sup>-</sup> oborino AgCl:  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}$  (bela oborina)
2. V ekvivalentni točki je:  $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{1,82 \times 10^{-10}} = 1,35 \times 10^{-5}$
3. Koncentracijo kromatnih ionov, ki je potrebna za nastanek srebrovega kromata pri teh pogojih, lahko izračunamo:  $[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{1,2 \times 10^{-12}}{[\text{Ag}^+]^2} = \frac{1,2 \times 10^{-12}}{(1,35 \times 10^{-5})^2} = 6,6 \times 10^{-3}$   
 $2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (rdečerrjava oborina)
4. Problem je v tem, da če dodamo tolikšno koncentracijo kromatnih ionov, se celotna raztopina obarva intenzivno rumeno, zato ne moremo opaziti, kdaj se začne tvoriti rdečerrjava oborina.
5. Zato dodamo manjšo koncentracijo kromata, posledično pa barvno spremembo opazimo prepozno, dodali smo nekoliko več titrirnega sredstva (pozitivna sistematična napaka)
6. Korekcijo opravimo s titracijo slepe:  $V_{\text{ekvivalentne točke}} = V_{\text{določen}} - V_{\text{slepe}}$

### 5. 3 Razložite kemijsko osnovo in način ugotavljanja ekvivalentne točke pri Volhardovi metodi.

**Način ugotavljanja ekvivalentne točke:** Fe<sup>3+</sup>, ki s tiocianatnimi ioni tvori rdečerrjav kompleks. Sodi v skupino indikatorjev, ki reagirajo s presežkom titrirnega sredstva.

**Kemijska osnova:** retitracija

1. določamo lahko X<sup>-</sup> (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>)
2. titrirno sredstvo je AgNO<sub>3</sub>:  $\text{Ag}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{AgX}$  (s)
3. pretitriramo: poznamo množino vseh Ag<sup>+</sup> ( $n_{\text{Ag}^+} = c_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}$ ), iz dela je nastala oborina
4. preostanek Ag<sup>+</sup> titriramo s KSCN:  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SCN}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{AgSCN}(\text{s})$
5. ker poznamo V in c SCN<sup>-</sup>, lahko izračunamo množino  $n_{\text{SCN}^-} = n_{\text{Ag}}$  preostanek
6.  $n_x = n_{\text{Ag+porabljen}} = n_{\text{Ag}^+} - n_{\text{Ag}}$  preostanek

### 5. 4 Razložite delovanje adsorpcijskih indikatorjev pri obarjalnih titracijah (Fajansova metoda).

Adsorpcijski indikatorji so organske zmesi, ki se adsorbirajo na površino oborine (zaželena je čim večja aktivna površina oborine). Idealno se adsorbirajo v bližini ekvivalentne točke, kar se odraža ne le v barvni spremembi, ampak idealno tudi s prenosom barve iz raztopine na oborino (ali obratno). pH je navadno zelo pomemben.

Indikator	Titracija	pH
fluorescin	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+$	7 – 8
bromkrezol zeleno	$\text{SCN}^- + \text{Ag}^+$	4 – 5
eozin	$\text{Br}^- , \text{I}^- , \text{SCN}^- + \text{Ag}^+$	2

## Kompleksometrične titracije

6. 1 S stališča primernosti za kompleksometrične titracije ovrednotite enostavne kompleksante in kelatna sredstva.

Za kvantitativno določanje pri kompleksometričnih titracijah uporabljamo reakcije med kationi in ustreznimi ligandi. Posebno stabilne koordinacijske ali kompleksne spojine nastanejo, če ima ligand več funkcionalnih skupin - kelati. Zato so za kompleksometrične titracije zelo primerna kelatna sredstva, enostavno kompleksanti pa niso.

6. 2 Navedite nekaj najpogostejših kelatnih sredstev in jih primerjajte med seboj.

- NTA – nitriltriocetna kislina: tetradentalni (štirivezni) kompleksant
- EDTA – etilendiamintetraocetna kislina: heksadentalni sistem, slabo topna v vodi
- dinatrijeva sol EDTA: heksadentalni sistem, dobro topna
- DCYTA – trans-1,2-diamniocikloheksan-N,N',N'-tetraocetna kislina monohidrat: heksadentalni kompleksant
- stabilnost kompleksantov narašča od NTA, preko EDTA, najbolj stabilen je DCYTA
- strukturne formule nam je profesorica posredovala na enem od predavanj: Najpogostejši kompleksanti

6. 3 Razložite kemijsko osnovo, na kateri temelji delovanje indikatorjev pri kompleksometričnih titracijah. Navedite primere pogosto uporabljenih indikatorjev v kompleksometriji.

Indikatorji, ki jih uporabljamo pri kompleksometričnih titracijah, so organske spojine, ki s kovinskimi ioni tvorijo **kompleks**, ki je intenzivno obarvan. Pred ekvivalentno točko je raztopina obarvana v barvi kompleksa kovine z indikatorjem, po njej pa se obarva v barvi prostega indikatorja, saj se kovinski ion veže v kompleks s titrirnim sredstvom in ni več vezan z indikatorjem. Pomembno je, da je kompleks kovinskega iona s titrirnim sredstvom stabilnejši kot kompleks z indikatorjem.

**Najpogosteje uporabljeni indikatorji** (strukturne formule so na istem listu kot najpogostejši kompleksanti):

- eriokrom črno T:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , Mn in  $\text{Zn}^{2+}$
- mureksid:  $\text{Ca}^{2+}$  ioni
- kalgon karboksilna kislina
- tiron:  $\text{Fe}^{3+}$

6. 4 Opišite značilnosti posameznih vrst EDTA titracij.

Titrirno sredstvo je dinatrijeva sol EDTA ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ ), značilnost EDTA titracij je, da ne glede na naboj iona, nastane kompleks 1:1.

### I. Direktne titracije

Pri direktnih titracijah titriramo kovinske ione v raztopini ob dodatku ustreznega pufru in indikatorja neposredno s standardno raztopino EDTA.

Urnaganje pH je prijem za selektivnost (sestavin, ki so v isti kategoriji ne moremo določati simultano):

- a) pH 1 – 3  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$
- b) pH 3 – 7  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$
- c) pH > 7  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$

## II. Retitracije (povratna titracija)

Dodamo EDTA v presežku, namreno pretitriramo. Poznamo  $V$  in  $c$  EDTA (standardna raztopina), lahko izračunamo  $n(\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  celotne). Presežek  $n(\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  presež.) titriramo z nekim kovinskim ionom, ki z EDTA reagira, npr.  $\text{Mg}^{2+}$ . Poznamo  $c(\text{Mg}^{2+})$  in  $V(\text{Mg}^{2+})$ , izračunamo  $n(\text{Mg}^{2+})$ . Vemo, da je  $n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  presež.). Množino določane sestavine izračunamo:

$$n(\text{določ.sest.}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-} \text{ porab.}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-} \text{ celotne}) - n(\text{H}_2\text{Y}^{2-} \text{ presež.})$$

Tak pristop uporabimo, če so reakcije med kovinskimi ioni in EDTA počasne, pri izbranih pogojih nimamo ustreznega indikatorskega preskoka, ali pa se kovinski ioni obarjajo,

## III. Substitucijska titracija

Dodamo presežek magnezijevega kompleksnata ( $\text{MgY}^{2-}$ ). Določan ion, npr.  $\text{Fe}^{3+}$ , izpodrine  $\text{Mg}^{2+}$  iz kompleksa, zato imamo sedaj v raztopini enako množino  $\text{Mg}^{2+}$  kot prej  $\text{Fe}^{3+}$ .  $\text{Mg}^{2+}$  titriramo s  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , poznamo  $V$  in  $c$   $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ , izračunamo množino  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$ . Izračunamo:

$$n(\text{določanega iona}) = n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) = V(\text{H}_2\text{Y}^{2-}) \cdot c(\text{H}_2\text{Y}^{2-})$$

Pogoj za uspešno uporabo substitucijskih titracij je, da je stabilnost določenih kovinskih ionov z EDTA večja kot stabilnost dodanega kompleksa  $\text{Mg}^{2+}$  ionov z EDTA.

## IV. Indirektna titracija (posredna)

Z EDTA reagirajo kovinski ioni, s posredno titracijo pa lahko določimo tudi nekovinske ione npr.  $\text{SO}_4^{2-}$ .  $\text{SO}_4^{2-}$  tvori z  $\text{Ba}^{2+}$  oborino, zato dodamo presežek  $\text{Ba}^{2+}$ , poznamo  $V$  in  $c$ , lahko izračunamo  $n(\text{Ba}^{2+}$  celot). Z  $n(\text{SO}_4^{2-})$  reagira  $n(\text{Ba}^{2+}$  porab.),  $n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{Ba}^{2+}$  porab.). Presežek  $n(\text{Ba}^{2+}$  presež.) titriramo z EDTA, poznamo njen  $V$  in  $c$ , izračunamo  $n(\text{EDTA})$ . Izračunamo:

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{Ba}^{2+} \text{ porab.}) = n(\text{Ba}^{2+} \text{ celot}) - n(\text{Ba}^{2+} \text{ presež.}) = n(\text{Ba}^{2+} \text{ celot}) - n(\text{EDTA})$$

## Redukcijsko oksidacijske reakcije

7. 1 Katere načine za ugotavljanje ekvivalentne točke razlikujemo pri redoks titracijah? Opišite jih.

- Raztopina, s katero titriramo, je obarvana, npr.  $\text{KMnO}_4$ .
- Škrobica (dodatek proti koncu titracije) : jod je v vodni raztopini rumeno-rjave barve, ko vidimo, da se bližamo končni točki, dodamo škrobico, ki tvori z jodom intenzivno temnomodro obarvan kompleks. Škrobica ni klasičen redoks indikator.
- Redoks indikatorji: so šibki reducenti/oksidanti, katerih reducirana in oksidirana oblika sta različno obarvani

	Reducirana oblika	Oksidirana oblika	$E^\circ(\text{V})$
Feroin	rdeč	svetlo moder	1,06
Difenilamin	brezbarven	vijoličast	0,76
Metilensko modro	moder	brezbarven	0,53

7. 2 Primerjajte jodimetrijo in jodometrijo in navedite primere njune uporabe ter napišite ustrezne reakcije.

**Jodimetrija** – titracija z vodno raztopino joda, jod je v bireti

**Jodometrija** – določana sestavina reagira s  $\text{KI}$  in  $\text{I}^-$  oksidira v jod, ki ga nato titriramo z natrijevim tiosulfatom ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )

Primeri uporabe in ustrezne reakcije so na listu redukcijsko oksidacijske titracije.

7. 3 Opišite značilnosti titracij s  $\text{KMnO}_4$ .

- močan oksidant, določanje širokega spektra, v bazičnem lahko reagira do +6, v kislem +2, nevtralnem +4
- ne potrebujemo indikatorja, je že sam obarvan
- standardizacija: kalcijev oksalat

#### 7. 4 Opišite značilnosti titracij s Ce(IV) in Fe(II).

##### **Titracije s Ce<sup>4+</sup>:**

- močan oksidant, uporaben za širok spekter določitev

##### **Titracije s Fe<sup>2+</sup>:**

- ni močan reducent
- uporabljamo zadoločanje kemijske potrebe po kisiku (KPK): koliko je organskih snovi, ki se lahko oksidirajo v vodi

#### 7. 5 Kaj sodi v pripravo vzorca za redoks titracijo?

Če imamo v vzorcu element, v različnih oksidacijskih oblikah, ga je potrebno pretvoriti v eno obliko. Naprimer, železo imamo v vodi lahko delno v Fe<sup>2+</sup>, delno v Fe<sup>3+</sup>, za določitev pa ga moremo pretvoriti ali v Fe<sup>3+</sup> ali Fe<sup>2+</sup>.

##### **Predhodna redukcija:**

- SO<sub>2</sub> – plin, gre ven
- tiosulfat
- kovinski reduktorji – kolone, napolnjene s kovinskimi deli, ki opravijo redukcijo. V stiku s kovino se sestavine reducirajo, reducent ostane v koloni, vzorec prestrežemo in določimo koncentracijo.

##### **Predhodna oksidacija:**

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>