

Univerza v Ljubljani
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
Katedra za analizno kemijo

Praktikum iz instrumentalnih metod analize

za univerzitetni študijski program
KEMIJSKO INŽENIRSTVO

2. letnik

Prvi del

2012/2013

Kazalo

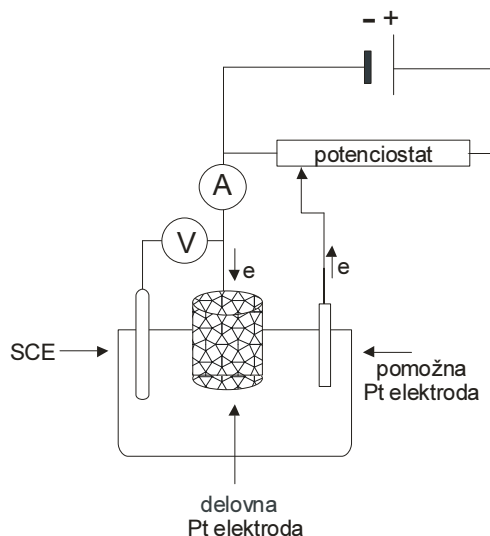
1. Določitev bakra in svinca v medenini	3
2. Analiza zmesi karbonatov in hidroksidov	7
3. Določitev trdote vode	15
4. Določitev klorida v betonu	21
5. Določitev mangana v jeklu	25
Dodatek: Vrednotenje analiznih rezultatov	29

1. Določitev bakra in svinca v medenini

Elektrogravimetrija je analizna metoda, pri kateri se analit med elektrolizo izloči na elektrodi v trdni obliki. Pri elektrolizi med katodo in anodo priključimo napetost in skozi raztopino poženemo enosmerni tok. Na negativno nabiti katodi poteka redukcija, na pozitivno nabiti anodi pa oksidacija. Masa merjene snovi, ki se izloči na elektrodi, določimo s tehtanjem suhe elektrode pred in po elektrolizi. Elektrogravimetrijo običajno uporabljamo za separacijo in / ali kvantifikacijo kovinskih ionov v vodnih raztopinah.

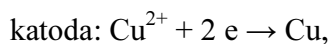
Elektrogravimetrija je absolutna tehnika in ne potrebuje predhodnega umerjanja. Redukcija oz. oksidacija določevane snovi mora potekati kvantitativno. Selektivnost tehnike lahko spreminjamo s spreminjanjem vsiljene napetosti ali dodatkom ligandov.

Elektrogravimetrične postopke delimo v tri skupine: elektroliza s konstantnim tokom, elektroliza pri konstantni napetosti celice in elektroliza pri konstantni napetosti delovne elektrode. Pri vaji bomo spoznali slednji način elektrogravimetrične analize. Shema aparature je prikazana na sliki 1.

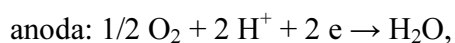


Slika 1: Shema aparature za elektrolizo pri konstantni napetosti delovne elektrode

Pri elektrolizi Cu^{2+} ionov v vodni raztopini potekajo na elektrodah naslednje reakcije:



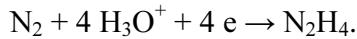
$$E_0 = 0,34 \text{ V},$$



$$E_0 = 1,23 \text{ V}.$$

Po dogovoru se vse reakcije pišejo v smeri redukcije, tudi če se dejansko odvijajo v nasprotni.

Na anodi poteka nezaželjena oksidacija vode, pri čemer nastaja kisik, ki moti elektrolizo, saj lahko povzroča oksidacijo že reduciranih atomov bakra na katodi. Da preprečimo omenjene procese na anodi, v raztopino dodamo hidrazin, ki se oksidira do dušika:



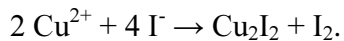
Konstantno napetost na delovni elektrodi vzdržujemo glede na napetost referenčne elektrode (nasičena kalomelova elektroda, SCE).

Napetost med delovno in referenčno elektrodo je tako podana kot:

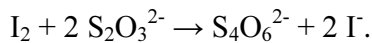
$$E = E_{\text{del}} - E_{\text{ref}} = \text{konst.}$$

Tok skozi celico se pri večini enostavnih reakcij eksponentno zmanjšuje s časom.

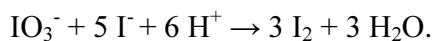
Na vajah boste baker v raztopini določili tudi z redoks titracijo. V kislem Cu^{2+} ioni kvantitativno reagirajo s prebitkom I^- ionov tako, da se izloči I_2 :



Nastali jod titriramo s standardno raztopino tiosulfata:



Ta reakcija je tudi osnova za standardizacijo tiosulfata s kalijevim jodatom, ki v kislem oksidira jodid do joda:



Eksperimentalni del

- Določitev bakra in svinca v medenini z elektrolizo s konstantno napetostjo delovne elektrode
- Standardizacija raztopine natrijevega tiosulfata ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
- Določitev bakra v medenini z redoks titracijo

a) Reagenti

dušikova(V) kislina (50 %)
žveplova(VI) kislina (20 %)
klorovodikova kislina (1 M in koncentrirana)
fosforna(V) kislina (85 %)
hidrazin diklorid (trden)
kalijev jodid (trden)
natrijev tiosulfat (približno 0,1 mol/L)
kalijev jodat(V)
škrobovica
izopropanol

b) Priprava vzorca

Zatehtajte približno 1 g vzorca (točno maso si zapišite!) in ga raztopite v 250 mL čaši s 15 mL dušikove(V) kisline. Ko je vzorec popolnoma raztopljen, dodajte 10 mL žveplove(VI) kisline in ga previdno segrejte do pojava belih par. Po odstranitvi nitroznih plinov dopolnite do skupnega volumna 50 mL z deionizirano vodo. Če se pojavi bela oborina hidratiziranega kositrovega oksida (SnO_2), vzorec prefiltrirajte skozi filtrirni papir (modri trak), da odstranite drobno kristalinično oborino. Oborino sperite z vročo deionizirano vodo. Filtrat nato prenesite v 250 mL merilno bučko in jo dopolnite do oznake z deionizirano vodo.

c) Določitev bakra in svinca z elektrolizo

V elektrolizno celico odpipetirajte 50 mL raztopine vzorca ter dodajte 2,5 g hidrazin diklorida in 4 mL koncentrirane klorovodikove kisline. Raztopino nato razredčite na 150 mL z deionizirano vodo, vanjo spustite magnetno mešalo ter celico postavite na mešalnik. V raztopino potopite elektrode (katoda naj bo potopljena skoraj do vrha). Pazite, da je omogočeno neovirano vrtenje mešala. Obe platinasti elektrodi in referenčna nasičena kalomelova elektroda (SCE) so vezane v tokokrog, kot je prikazano na sliki 1.

Določitev bakra

V začetku elektrolize naj bo jakost toka majhna (okoli 0,4 A). Po 5 minutah s spremembo napetosti na delovni elektrodi dvignite jakost toka na 0,8 A. Ko pade napetost katode proti referenčni elektrodi do -0,35 V, znižujte napetost na potenciostatu, da ohranite napetost na delovni elektrodi nespremenjeno. Zaradi tega se bo posledično zmanjšal tok pri elektrolizi. Na amperometru odčitujte tok vsakih 5 minut in narišite diagram odvisnosti toka od časa elektrolize. Ko tok pade pod 10 mA, počakajte še 10 minut in nato zaključite elektrolizo. Elektrode dvignite iz raztopine, ne da bi prekinili tokokrog, in jih sperite z deionizirano vodo. Šele nato odklopite električno napetost. Katodo sperite z izopropanolom in jo posušite ter ohlajeno stehtajte.

Določitev svinca

Po tehtanju katodo ponovno postavite v elektrolizer, priključite napetost in jo potopite v raztopino. Pazite, da so elektrode potopljene vsaj 1 cm manj kot pri elektrolizi bakra, saj se svinec ne sme nalagati na čisti platinski elektrodi. Tokrat nastavite napetost med katodo in SCE na -0,6 V ter elektrolizirajte 45 minut. Pazite, da se napetost ne dvigne preko nastavljenе vrednosti. Po končani elektrolizi elektrode ponovno sperite z deionizirano vodo pod napetostjo. Katodo odstranite z elektrolizerja, jo sperite z izopropanolom, posušite in ohlajeno stehtajte. Nato katodo očistite s 50 % dušikovo(V) kislino, sperite z deionizirano vodo in izopropanolom ter posušite in stehtajte.

Maso bakra izračunajte kot razliko mase elektrode po prvi elektrolizi in mase čiste katode, maso svinca pa kot razliko mase katode po drugi in mase katode po prvi elektrolizi.

d) Standardizacija natrijevega tiosulfata

V erlenmajerico zatehtajte med 0,05 in 0,07 g kalijevega jodata(V) in ga raztopite v približno 25 mL deionizirane vode. Dodajte 2 g KI in 10 mL 1 M HCl ter takoj titrirajte. Tik pred koncem titracije, ko se raztopina obarva svetlo rumeno, dodajte nekaj kapljic škrobovice, in titrirajte do brezbarvne raztopine. Napravite 2 (ponovljivi) določitvi.

e) Redoks titracija

V erlenmajerico odpipetirajte 50 mL vzorca in dopolnite z deionizirano vodo do približno 100 mL. Dodajte 2 mL fosforne(V) kisline in 4 g KI. Premešajte in titrirajte s približno 0,1 mol/L raztopino natrijevega tiosulfata do svetlo rumene barve. Nato dodajte nekaj kapljic škrobovice. Raztopina bo postala modra. Titracijo nato nadaljujte do razbarvanja. Titracijo še enkrat ponovite.

Poročilo naj vsebuje:

- diagram odvisnosti toka od časa elektrolize (na milimetrskem papirju ali v programu Excel),
- izračun masnih deležev bakra in svinca v medenini, določenih elektrogravimetrično,
- izračun koncentracije $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ za vsako posamezno določitev ter izračun povprečne vrednosti ponovljivih koncentracij,
- izračun masnega deleža bakra, določenega z redoks titracijo (povprečna vrednost obeh določitev).

Kombinirano stekleno elektrodo uporabljamo za merjenje pH vrednosti in pri titrimetrični analizi za določitev končne točke titracije.

Titrimetrične metode so osnovane na ugotavljanju volumna reagenta (titranta), ki je stehiometrijsko enakovreden 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 je popolnost reakcije (velika ravnotežna konstanta), znan stehiometrijski odnos med komponentami, reakcija mora potekati hitro. Končno točko titracije določimo eksperimentalno na osnovi fizikalnih sprememb, kot so: sprememba barve v raztopino dodanega indikatorja, sprememba toka ali napetosti, tvorba oborine in druge. Razlika med končno in ekvivalentno točko je napaka titracije. Odvisnost merjene količine (pH, napetost) od volumna dodanega reagenta ponazarja titracijska krivulja. Napaka titrimetrične določitve je odvisna predvsem od napake pri poznavanju koncentracije reagenta in napake pri določitvi končne točke titracije.

Standardizacija

Ker je pravilnost rezultatov titrimetričnih analiz odvisna predvsem od točnosti, s katero določimo koncentracijo standardne raztopine, moramo postopkom standardizacije posvečati posebno pozornost. Najboljše so raztopine, ki jih pripravimo z neposrednim zatehtanjem 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:

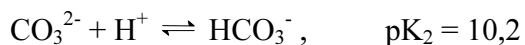
- ne sme vsebovati nečistoč,
- biti mora obstojna, njena sestava se ne sme spreminjati pod vplivom svetlobe ali atmosfere,
- ne sme biti higroskopna in ne sme vsebovati kristalno vezane vode,
- imeti mora dovolj visoko molsko maso,
- biti mora enostavno dostopna.

Idealna standardna raztopina mora imeti naslednje lastnosti:

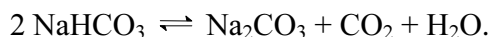
- koncentracija se ne sme spreminjati skozi daljše časovno obdobje,
- standardizacija mora biti enostavna,
- reakcija z določevano spojino mora biti hitra in popolna,
- z določevano spojino mora reagirati v konstantnem in točno znanem stehiometričnem razmerju,
- omogoča določitev končne točke titracije.

Važnejši primarni standardi za standardizacijo kislin so: brezvodni natrijev karbonat, dinatrijev tetraborat dekahidrat 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 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$).

Na_2CO_3 reagira s kislino v dveh stopnjah:



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



Določitev končne točke titracije

Končno točko titracije lahko določimo z uporabo barvnih indikatorjev ali instrumentalno z uporabo pH metra. 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.

V naslednji tabeli so naštetih nekateri kislinsko-bazni indikatorji in pH območje njihovih barvnih prehodov.

indikator	pH prehoda	barvni prehod
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

Indikator mora imeti barvni preskok čim bližje ekvivalentni točki titracije, biti mora v strmih delu titracijske krivulje. 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.

Končno točko titracije lahko določimo tudi potenciometrično. Na začetku titracije običajno dodajamo večje volumne reagenta, v bližini ekvivalentne točke pa manjše. Titriramo preko ekvivalentne točke. Končno točko lahko določimo grafično ali računsko (maksimum prvega

odvoda ali presečišče drugega odvoda z absciso). Še bolj natančen je postopek, kjer drugi odvod titrationske krivulje v bližini ekvivalentne točke aproksimiramo s premico in končni volumen izračunamo kot:

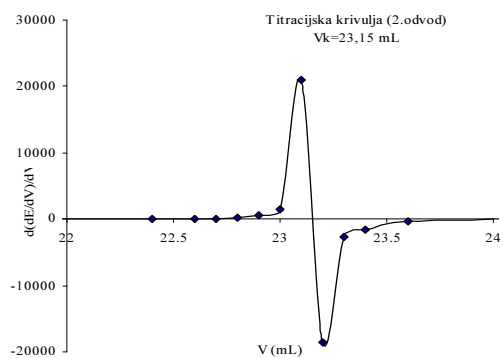
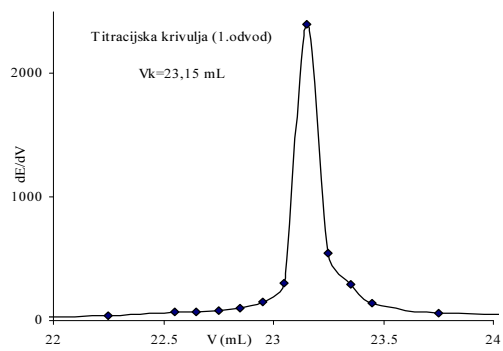
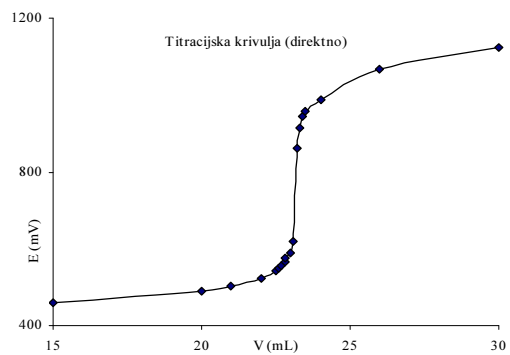
$$V_x = V_1 + \Delta V \frac{\Delta^2 E_1}{\Delta^2 E_1 - \Delta^2 E_2}$$

kjer je V_1 volumen titrne raztopine, ki ustreza zadnji pozitivni vrednosti drugega odvoda, ΔV konstantni dodatek reagenta, $\Delta^2 E_1$ zadnja pozitivna vrednost drugega odvoda ter $\Delta^2 E_2$ prva negativna vrednost drugega odvoda.

Primer: Potenciometrična določitev končne točke titracije z uporabo drugega odvoda

Titracija			Izračunano			
Meritev	$V_{\text{dod.reag.}}(\text{mL})$	$E_{\text{izmerjena}}(\text{mV})$	Prvi odvod		Drugi odvod	
			$V_{\text{povp.}}(\text{mL})$	$\Delta E/\Delta V$	$V_{\text{povp.}}(\text{mL})$	$\Delta(\Delta E/\Delta V)/\Delta V$
1	15	459				
			17,5	6,4		
2	20	491			19	1,9
			20,5	12		
3	21	503			21	8
			21,5	20		
4	22	523			21,9	26,7
			22,25	40		
5	22,5	543			22,4	100
			22,55	70		
6	22,6	550			22,6	0
			22,65	70		
7	22,7	557			22,7	100
			22,75	80		
8	22,8	565			22,8	200
			22,85	100		
9	22,9	575			22,9	500
			22,95	150		
10	23	590			23	1500
			23,05	300		
11	23,1	620			23,1	21000
			23,15	2400		
12	23,2	860			23,2	-18500
			23,25	550		
13	23,3	915			23,3	-2600
			23,35	290		
14	23,4	944			23,4	-1500
			23,45	140		
15	23,5	958			23,6	-280
			23,75	56		
16	24	986			24,4	-12,4
			25	40,5		
17	26	1067			26,5	-8,9
			28	14,5		
18	30	1125				

$$V_x = 23,1 \text{ mL} + 0,1 \text{ mL} \cdot 21000 / (21000 - (-18500)) = 23,15 \text{ mL}$$



Slika 3. Titracijska krivulja in njen prvi ter drugi odvod

Eksperimentalni del

- Umeritev pH metra
- Določitev napak pri titraciji prib. 0,1 M NaOH z 0,1 M HCl in prib. 0,01 M NaOH z 0,01 M HCl
- Standardizacija raztopine HCl
- Določitev vsebnosti karbonatov in hidroksidov v vzorcu

a) Reagenti

klorovodikova kislina (0,01 M in 0,1 M)
natrijev hidroksid (prib. 0,01 M in prib. 0,1 M)
natrijev karbonat
pufri različnih pH vrednosti
fenolftalein
metiloranž

b) Umerjanje pH metra

Ker ne poznamo točne vrednosti potenciala E' , ne moremo absolutno izmeriti pH vrednosti. Zato pH meter umerjamo s pufri, ki imajo svojo pH vrednost v bližini pH vrednosti raztopin, ki jih merimo. Umerite pH meter s pufroma, ki imata pH vrednost 3 in 9. Po končanem umerjanju izmerite pH vrednost raztopine vašega vzorca.

c) Določitev napake titracije

V 150 mL čašo odpipetirajte 10,0 mL prib. 0,1 M NaOH (podatek o točni koncentraciji dobite na vajah), dodajte približno 70 mL deionizirane vode, 2 do 3 kapljice indikatorja fenolftalein ter magnetno mešalo. V raztopino potopite kombinirano stekleno elektrodo, vklopite mešanje in titrirajte z 0,1 M HCl. Prvih 8 mL reagenta dodajajte po 0,5 mL, v bližini ekvivalentne točke po 0,2 mL, od 11 mL dalje pa še pet dodatkov po 0,5 mL reagenta. Po vsakem dodatku odčitajte pH. Zabeležite volumen dodanega reagenta, pri katerem se je fenolftalein razbarval.

Pri potenciometrični indikaciji narišite titracijsko krivuljo ter njen prvi in drugi odvod ter računsko določite končno točko.

Izračunajte napako titracije za oba načina določitve končne točke (z indikatorjem in potenciometrično) in komentirajte rezultate.

Enak postopek ponovite tudi pri titraciji 10 mL 0,01 M NaOH z 0,01 M HCl.

d) Standardizacija HCl

V erlenmajerico natehtajte 200 - 250 mg natrijevega karbonata (primarni standard). Raztopite ga v približno 50 mL deionizirane vode in dodajte kapljico indikatorja metiloranž. Titrirajte s približno 0,1 M HCl. Ob preskoku barve prenehajte s titracijo, raztopino segrejte do vrenja, da izženete CO₂, ohladite pod tekočo vodo in po potrebi titrirajte do ponovnega preskoka barve. Standardizacijo HCl napravite v 5 paralelkah.

e) Določitev vsebnosti nekaterih anionov

Vzorec je lahko:

- tehnični natrijev hidroksid, NaOH, ki vsebuje tudi manjši delež karbonata,
- natrijev karbonat, Na₂CO₃,
- natrijev hidrogen karbonat, NaHCO₃,
- zmes natrijevega hidroksida, NaOH, in natrijevega karbonata, Na₂CO₃,
- zmes natrijevega hidrogen karbonata, NaHCO₃, in natrijevega karbonata, Na₂CO₃.

Namesto natrijevih so v vzorcu lahko kalijeve spojine.

Na ladjico natehtajte 500 do 600 mg vzorca, ga kvantitativno prenesite v 250 mL merilno bučko, raztopite ter dopolnite do oznake z deionizirano vodo.

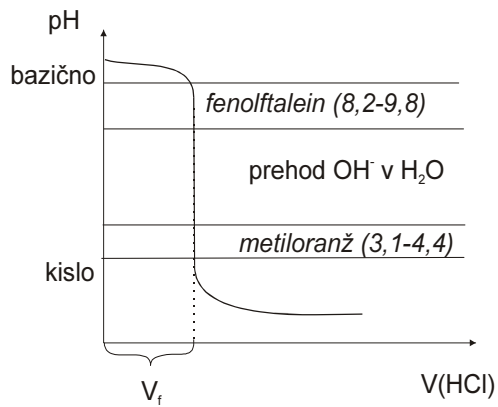
50 mL alikvot vzorca odpipetirajte v čašo, dodajte približno 30 mL deionizirane vode in titrirajte s približno 0,1 M HCl (točno koncentracijo ste določili s standardizacijo). Po vsakem dodatku reagenta (0,5 mL) odčitajte pH. Titracijo končajte, ko se v območju med 2 in 3 pH po izraziti spremembi zopet ustali. Na osnovi oblike titracijske krivulje določite, katere anionske zvrsti so prisotne v vzorcu in njihovo vsebnost (v %). Na sliki 4 so prikazane titracijske krivulje za titracije NaOH, Na₂CO₃ in NaHCO₃ ter zmesi.

Titracijo še enkrat ponovite.

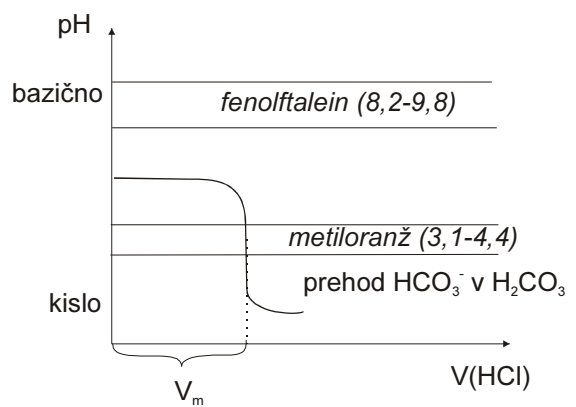
Poročilo naj vsebuje:

- podatek o pH vrednosti raztopine vzorca,
- titracijski krivulji ter prvi in drugi odvod obeh krivulj za titracijo 0,1 M NaOH z 0,1 M HCl in 0,01 M NaOH z 0,01 M HCl (na milimetrskem papirju ali v programu Excel), računsko določitev končne točke z uporabo prvega in drugega odvoda, izračun napak titracij (primerjava fenolftalein – instrumentalno) in komentar o izračunanih napakah,
- izračun koncentracije HCl za vsako posamezno določitev ter izračun povprečne vrednosti, standardnega odmika in intervala zaupanja pri 95 % verjetnosti,
- titracijsko krivuljo ter njen prvi in drugi odvod za vzorec (za obe določitvi), računsko določitev končne točke z uporabo prvega in drugega odvoda ter določitev soli in njihovih vsebnosti v vzorcu (v %; povprečna vrednost obeh določitvev).

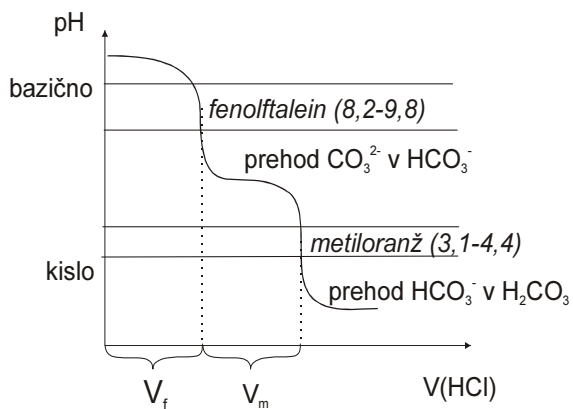
Titracija NaOH ($V_m = 0$)



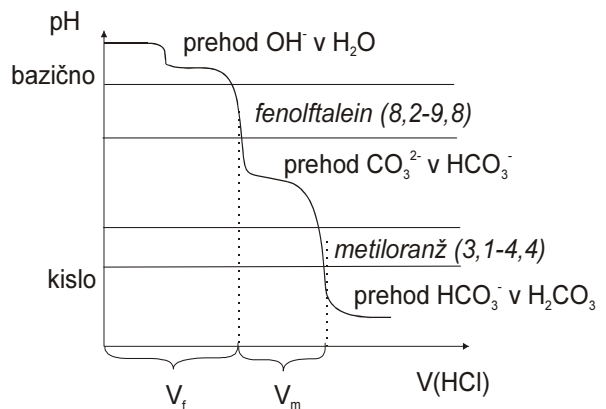
Titracija NaHCO₃ ($V_f = 0$)



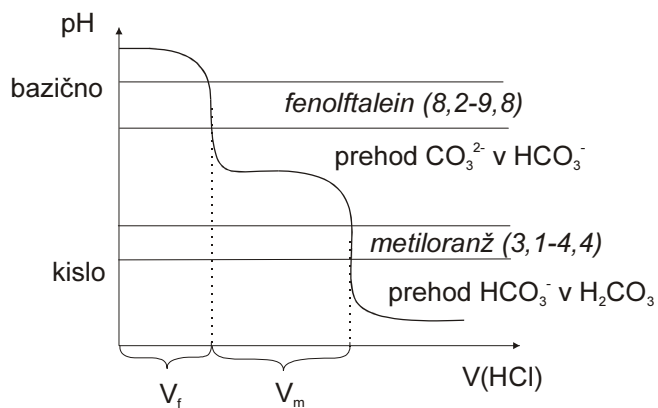
Titracija Na₂CO₃ ($V_f = V_m$)



Titracija Na₂CO₃ + NaOH ($V_f > V_m$)



Titracija Na₂CO₃ + NaHCO₃ ($V_m > V_f$)



Slika 4: Titracijske krivulje za titracije NaOH, Na₂CO₃ in NaHCO₃ ter zmesi

3. Določitev trdote vode

Za pravilno tehnološko pripravo industrijskih vod je potrebno poznati trdoto vode. Totalno in kalcijevo trdoto določimo s **kompleksometrično titracijo**, pri kateri pride do reakcije med ligandom (donor elektronskega para) in kovinskim ionom, ki sprejme elektronski par (akceptor elektronskega para). Reakcija vodi do nastanka koordinacijske spojine - kompleksa.

Stabilne koordinacijske spojine, ki nastanejo pri reakciji med EDTA in kovinskimi ioni, so osnova za njihovo kvantitativno določitev.

Ne glede na naboj kationa je stehiometrično razmerje med EDTA in kovinskim ionom vedno 1:1. Pri reakciji med kationi in EDTA nastanejo koordinacijske spojine z različnimi konstantami stabilnosti. Ker EDTA ni selektiven reagent, dosežemo pogoje kvantitativne reakcije z uravnavanjem pH raztopine, ustreznim indikatorjem in dodatkom spojin za kompleksiranje interferenčnih ionov. Standardne raztopine EDTA pripravljamo iz dinatrijeve soli EDTA, ki se v vodi dobro topi.

Pri kompleksometričnih titracijah uporabljamo kot indikatorje organske reagente, ki tvorijo s kovinskimi ioni obarvane kelate. Ti kelati morajo biti manj stabilni kot ustreznih kompleks med EDTA in kovinskim ionom. Do ekvivalentne točke titracije ima raztopina barvo kelata med indikatorjem in kovinskim ionom, v ekvivalentni točki pa, ko vsi kovinski ioni zreagirajo z EDTA, dobi raztopina barvo samega indikatorja.

Barva indikatorja je odvisna od pH raztopine. Ker med reakcijo z EDTA narašča koncentracija oksonijevih ionov, navadno titriramo v prisotnosti pufrnih zmesi, tako da je pH raztopine v obsegu, ki ustreza optimalnim pogojem za nastanek koordinacijske spojine. Pogosto uporabljamo indikatorja eriochrom črna T ali erio T in mureksid.

Načini titracij z EDTA:

Direktna titracija

Raztopini, ki vsebuje kovinske ione, dodamo pufrno zmes in ustreznih indikator ter jo titriramo z EDTA. Da preprečimo nastanek hidrokso soli, dodamo raztopini spojine za kompleksiranje, kot so na primer tartrat, citrat in trietanolamin.

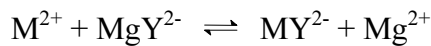
Povratna titracija

Kovine, ki jih ne moremo direktno titrirati (koordinacijska spojina nastaja prepočasi, nimamo primerne indikatorja, kovina se obarja pri pogojih nastajanja kelata), določimo tako, da dodamo raztopini znano množino standardne raztopine EDTA v presežku in prosto EDTA titriramo s standardno raztopino cinka ali magnezija ($ZnSO_4$, $MgSO_4$). Za uspešno povratno titracijo mora biti kompleks med EDTA in kovino, ki jo določamo, stabilnejši od kompleksa med EDTA in cinkom oziroma magnezijem.

Substitucijska titracija

Uporabljamo jo takrat, kadar pri titraciji kovinskega iona nimamo na voljo primerne indikatorja. Ta oblika titracije je uporabna samo takrat, ko je stabilnost kelata z EDTA večja za kovino, ki jo želimo določati, kot pa za kovino, ki jo titriramo. V ta namen dodamo raztopini magnezijev kompleks z EDTA v presežku.

Pri reakciji:



se sprosti ekvivalentna množina magnezijevih ionov, ki jih titriramo z raztopino EDTA.

Indirektna titracija

Z njo določamo halide (Cl^- , Br^- , I^-), tiocianat, sulfat in druge zvrsti tako, da jih najprej oborimo z ustreznim kationom, oborino kasneje topimo in sproščeni kation v ustreznih pogojih titriramo z EDTA. Pogoj za titracijo take vrste je stehiometrični odnos med kovinskim ionom in anionom.

Vsebnost kalcijevih in magnezijevih soli v vodovodni vodi označujemo kot trdoto vode (drugih večvalentnih ionov je precej manj). Glede na kation ločimo kalcijevo in magnezijevo trdoto. Glede na slabo topnost CO_2 in posledično izločanje netopnih karbonatov iz topnih hidrogenkarbonatov pri segrevanju vode:



ločimo karbonatno trdoto, ki povzroča izločanje vodnega kamna, in nekarbonatno trdoto (permanentna trdota), ki jo predstavljajo tudi pri višjih temperaturah topne kalcijeve in magnezijeve soli.

Trdoto podajamo v mol/m^3 ali v nemških trdotnih stopinjah. Trdoto $1^\circ d$ ima raztopina 10 mg/L CaO oziroma ekvivalent Mg ali karbonata. Stehiometrična razmerja so v vseh primerih 1:1. Seštevek karbonatne in nekarbonatne ter kalcijeve in magnezijeve trdote je enak in ga imenujemo totalna trdota:

$$^\circ d_{tot} = ^\circ d_{Mg} + ^\circ d_{Ca}$$

$$^\circ d_{tot} = ^\circ d_{nekarb} + ^\circ d_{karb}$$

Metode **emisijske spektroskopske analize** temeljijo na lastnosti atomov, da pri določenih pogojih prehajajo elektroni zunanjih orbital v energetsko višje nivoje. Ta vzbujena stanja so za atome neugodna in so zato kratkotrajna (10^{-8} sekund). Pri spontanih prehodih v nižja (osnovna) energetska stanja se sprošča energija v obliki elektromagnetnega valovanja. Valovna dolžina sevane svetlobe je odvisna od razlike energij osnovnega in vzbujenega stanja:

$$E = h\nu = \frac{h.c}{\lambda},$$

kjer je

h ... Planckova konstanta,

c ... hitrost elektromagnetnega valovanja,

ν ... frekvenca elektromagnetnega valovanja,

λ ... valovna dolžina.

Atomi imajo lahko več vzbujenih stanj, ki so odvisna predvsem od dovedene energije pri vzbujanju. Možne prehode med posameznimi stanji določajo pravila kvantne mehanike.

Vsak element ima značilna energetska stanja oziroma karakteristične elektronske prehode, zato je tudi spekter emitirane svetlobe za vsak element specifičen in ga lahko uporabljamo za identifikacijo elementov v vzorcu (kvalitativna analiza).

Intenziteta sevane svetlobe zavisi od števila vzbujenih atomov in je v neposredni zvezi z množino elementa v vzorcu in pogojev pri vzbujanju. Za čim večjo občutljivost emisijske spektroskopije mora biti razmerje med številom atomov v vzbujenem stanju in številom atomov v osnovnem stanju čim večje:

$$\frac{N^*}{N^0} = \frac{g^*}{g^0} \cdot e^{\frac{-E_n}{kT}},$$

kjer je

N^* število atomov v vzbujenem stanju

N^0število atomov v osnovnem stanju

E_nenergija vzbujenega stanja

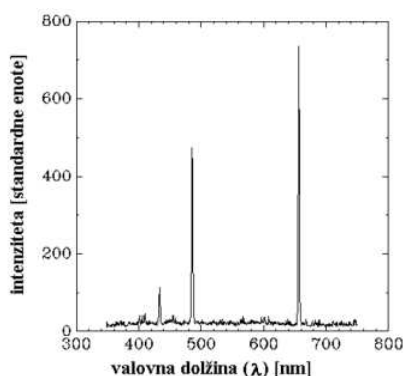
kBoltzmanova konstanta

Ttemperatura izvora

g^* , g^0 statistični uteži osnovnega in vzbujenega stanja

Število vzbujenih atomov je odvisno od temperature, zato moramo pri emisijskih spektroskopskih metodah uporabiti izvore z visoko temperaturo, npr. istosmerni in izmenični lok, visokonapetostno iskra in plazemske izvore.

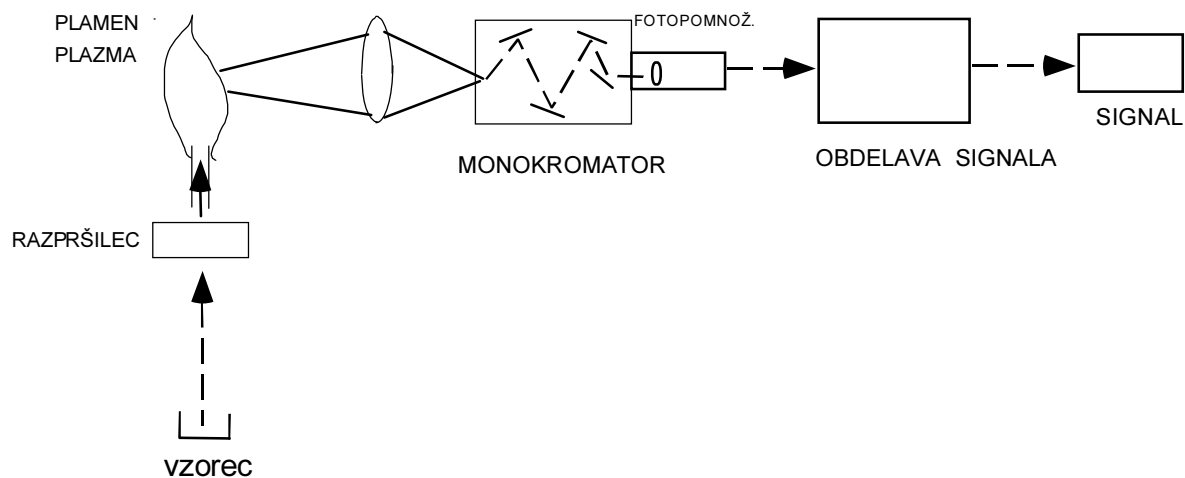
Izvor ima dvojno nalogo: v prvi stopnji mora pretvoriti komponente vzorca v atomarno obliko (atomizacija), v drugi stopnji pa vzbuditi elektrone v atomih (ekscitacija). Obe stopnji vključujeta številne mehanizme, ki so odvisni predvsem od vrste izvora in narave vzorca. Ker se elementi v plamenu nahajajo kot prosti atomi, govorimo o atomskih spektrih. Število dovoljenih prehodov med vzbujenimi stanji in osnovnim stanjem je malo, zato so atomski spektri prazni (imajo le nekaj ozkih spektralnih črt). Za njih uporabljamo izraz črtasti spektri (slika 5).



Slika 5. Atomski emisijski spekter vodika

Pri plamenski emisijski spektroskopiji (plamenska fotometrija) uporabljamo za atomizacijo komponent vzorca in njihovo vzbujanje toplotno energijo plamena. Tekoč vzorec s pomočjo razpršilca, ki je običajno sestavni del gorilca, razpršujemo v aerosol in ga nato uvajamo v plamen, kjer se upari, atomizira in vzbuja. Za plamen uporabljamo različne plinske mešanice.

Zaradi relativno nizkih temperatur lahko s plamensko emisijsko spektrometrijo določamo le elemente z majhnimi energijami vzbujanja (alkalije in zemeljske alkalije). Emisijski spekter je preprost, zato zahteve o ločljivosti monokromatorja niso velike. Često zadoščajo že filtri. Aparatura za plamensko emisijsko spektrometrijo sestoji iz gorilnika z razpršilcem, monokromatorja in detektorja z ustrežno elektroniko. Načelno shemo kaže slika 6.



Slika 6. Plamenski emisijski spektrometer

V določenem koncentracijskem območju velja, da je koncentracija analita v vzorcu (c) linearno sorazmerna s številom vzbujenih atomov v plamenu in s tem z intenziteto emitirane svetlobe (I):

$$I = k \cdot c$$

Ekspirimentalni del

- Določitev totalne, kalcijeve in karbonatne trdote
- Snemanje emisijskega spektra za kalcij
- Določitev vsebnosti kalcija v vodi z atomsko plamensko emisijsko spektrometrijo

a) Reagenti

klorovodikova kislina (0,1 M)

amonijakalni pufer

natrijev hidroksid

metiloranž

erio T črno

mureksid

raztopina EDTA

standardna raztopina Ca s koncentracijo 1 mg/mL

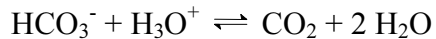
b) Priprava vzorca

Vzorec vodovodne vode, ki ga prejmete v 500 mL merilni bučki, razredčite do oznake z deionizirano vodo.

c) Določitev trdote vode

Karbonatna trdota

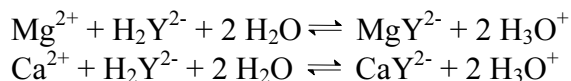
Hydrogenkarbonata Ca in Mg titriramo z 0,1 mol/L HCl. Kot indikator uporabimo metiloranž:



Od razredčenega vzorca v 500 mL buči odpipetirajte v erlenmajerico 100 mL, dodajte indikator metiloranž in titrirajte z 0,1 mol/L HCl do barvnega preskoka. Povprečno porabo dveh paralelk preračunajte v nemške trdotne stopinje.

Totalna trdota

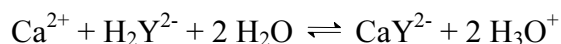
Določimo jo s kompleksometrično titracijo kalcijevih in magnezijevih ionov v vzorcu z EDTA in indikatorjem erio-T pri pH 10:



Od razredčenega vzorca v 500 mL buči odpipetirajte v erlenmajerico 100 mL in nevtralizirajte s toliko mL 0,1 mol/L HCl, kolikor ste porabili kisline pri določitvi karbonatne trdote. Nato v raztopino dodajte 2 mL pufrne raztopine (NH₄Cl / NH₃), indikator erio-T in titrirajte z raztopino EDTA koncentracije 0,0178 mol/L. V ekvivalentni točki se barva raztopine spremeni iz vinsko rdeče v modro. Trdotne stopinje določite iz porabe EDTA.

Kalcijeva trdota

Ugotovimo jo s kompleksometrično titracijo kalcijevih ionov z raztopino EDTA koncentracije 0,0178 mol/L in indikatorjem mureksid pri pH 12:



Od razredčenega vzorca v 500 mL buči odpipetirajte v erlenmajerico 100 mL in nevtralizirajte s toliko mL 0,1 mol/L HCl, kolikor ste porabili kisline pri določitvi karbonatne trdote. Nato dodajte 5 mL 2 mol/L NaOH, indikator mureksid in titrirajte z raztopino EDTA koncentracije 0,0178 mol/L. V ekvivalentni točki se spremeni barva raztopine iz rožnate v vijolično. Tudi tu trdotne stopinje določite iz porabe EDTA.

Nekarbonatna in magnezijeva trdota

Določite ju računsko.

d) Snemanje emisijskega spektra

Posnemite emisijski spekter za kalcij pri uporabi gorilne mešanice acetilen / zrak. Za snemanje uporabite standardno raztopino kalcija s koncentracijo 5 $\mu\text{g/mL}$. Postopek ponovite še z gorilno mešanico acetilen / N_2O , ki daje višjo temperaturo plamena. Primerjajte dobljena spektra in predlagajte pogoje in valovno dolžino, pri kateri boste opravili nadaljnjo analizo.

e) Določitev območja linearnosti in določitev vsebnosti Ca v vodovodni vodi

V 100 mL merilnih bučkah pripravite raztopine s koncentracijami 1, 3, 5, 10, 20 in 50 $\mu\text{g/mL}$ z redčenjem osnovne standardne raztopine kalcija s koncentracijo 1 mg/mL . Za pripravljene kalibracijske raztopine in raztopino vzorca izmerite emisijo na plamenskem spektrometru. Na grafu narišite odvisnost intenzitete emitirane svetlobe od koncentracije kalcija v kalibracijski raztopini. Določite koncentracijsko območje, v katerem velja linearna zveza, in ga razdelite na 6 enakomernih delov. Tako dobljene vrednosti za koncentracijo kalcija naj služijo za pripravo novih kalibracijskih raztopin, ki jim izmerite emisijo. Ponovno izmerite emisijo tudi za vzorec, ki pa ga pred tem ustrezno razredčite. Izračunajte vsebnost kalcijevih ionov v vzorcu.

Poročilo naj vsebuje:

- izračun karbonatne, totalne, kalcijeve, nekarbonatne in magnezijeve trdote za vzorec,
- emisijska spektra za kalcij in podatek o izbiri primerne valovne dolžine za merjenje emisije kalcija,
- umeritveno krivuljo - odvisnost intenzitete emitirane svetlobe od koncentracije kalcija – za določitev območja linearnosti (na milimetrskem papirju ali v programu Excel),
- umeritveno premico - odvisnost intenzitete emitirane svetlobe od koncentracije kalcija – za določitev vsebnosti kalcija v vzorcu,
- izračun vsebnosti kalcija v vzorcu (v mg/L).

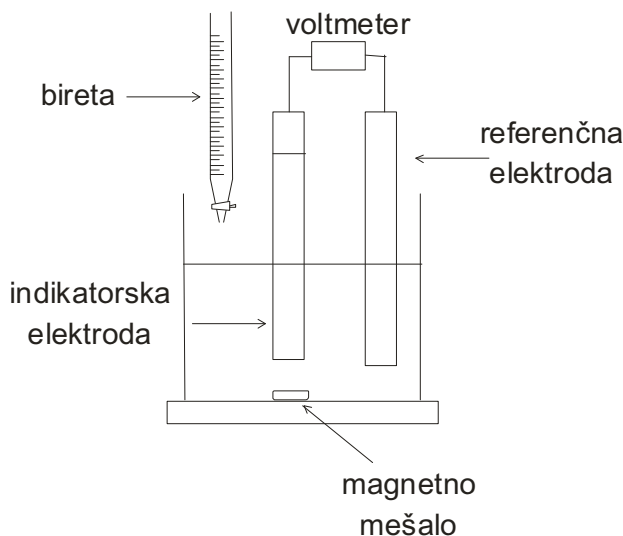
4. Določitev klorida v betonu

Merjenje elektrodnih potencialov lahko uporabljamo v analizne namene tako, da direktno merimo napetost E , ki je funkcija koncentracije/aktivnosti določevane zvrsti, ali pa z merjenjem napetosti ugotavljamo ekvivalentno točko pri titracijah – govorimo o titracijah s potenciometrično indikacijo. Izmerjena napetost je funkcija volumna dodane titrne raztopine.

Direktne potenciometrične metode omogočajo hitro določitev aktivnosti ionov v raztopinah, zato so primerne za ugotavljanje ravnotežij, za kontinuirna merjenja in za avtomatično vodenje procesov v obratih. Titracije s potenciometrično indikacijo lahko uporabljamo tudi pri obarvanih in motnih raztopinah, so manj subjektivne, kot so indikatorski postopki, in jih lahko avtomatiziramo.

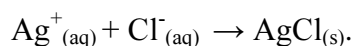
Pri potenciometričnih metodah merimo napetost galvanskega člena, ki ga tvorita indikatorska in referenčna elektroda v raztopini (slika 7):

$$E = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref.}}$$



Slika 7. Shema aparature za titracijo s potenciometrično indikacijo

Na vajah boste določili vsebnost klorida v betonu z argentometrično titracijo (titracija s standardno raztopino AgNO_3):



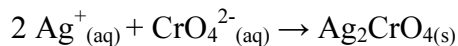
Končno točko boste določili potenciometrično. Indikatorska elektroda bo srebrova, referenčna pa nasičena merkurosulfatna elektroda (MSE).

Napetost srebrove indikatorske elektrode sledi Nerstovi enačbi:

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^0 + 0,0591 \cdot \log[\text{Ag}^+]$$

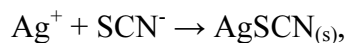
Napetost nasičene MSE je konstantna in pri 25 °C znaša 0,655 V.

Na vajah boste poleg potenciometričnega načina določitve končne točke spoznali tudi določitev končne točke po Mohru. Tudi pri tej titraciji boste kloridne ione oborili s srebrovimi, kot indikator pa boste uporabili K_2CrO_4 . Kromatni ioni reagirajo s presežkom srebrovih in izloči se rdeče-rjava oborina:



Reakcijo izvajamo v nevtralnem mediju.

Prav tako boste spoznali indirektno titracijo kloridnih ionov. Pri določitvi celotnega klorida boste pripravljenemu vzorcu dodali presežek AgNO_3 . Presežne srebrove ione boste titrirali z amonijevim tiocianatom:



končno točko pa boste določili potenciometrično.

Prav tako boste standardizirali raztopino amonijevega tiocianata z AgNO_3 , končno točko boste določili potenciometrično.

Eksperimentalni del

- Določitev prostega klorida v betonu
- Določitev celotnega klorida v betonu
- Standardizacija raztopine amonijevega tiocianata

a) Reagenti

dušikova(V) kislina (1+2)

dušikova(V) kislina (1+100)

srebrov nitrat (0,050 M)

amonijev tiocianat (približno 0,05 M)

kalijev kromat (5 % raztopina)

b) Določitev prostega klorida

Titracija s potenciometrično določitvijo končne točke

Na ladjico natehtajte približno 1 g vzorca, ga kvantitativno prenesite v 150 mL čašo ter dodajte 50 mL deionizirane vode in magnetno mešalo. Čašo postavite na mešalnik in zmes mešajte 3 minute. Raztopino prefiltrirajte skozi filter papir z oznako beli trak in filtrat lovite v 150 mL čašo. Filter papir z oborino dobro sperite z deionizirano vodo. V čašo dodajte 2 mL dušikove(V) kisline (1+2) in titrirajte z 0,05 M raztopino srebrovega nitrata. Po vsakem dodatku 0,2 mL AgNO_3 odčitajte napetost. Titracijo končajte, ko se napetost po izraziti spremembi zopet ustali. Narišite titracijsko krivuljo (napetost v odvisnosti od volumna dodanega reagenta), njen prvi in drugi odvod ter končno točko določite računsko. Postopek je podrobno opisan pri 2. vaji.

Titracija po Mohru

Postopek priprave vzorca je enak kot zgoraj, le da filtrat namesto v čašo lovite v erlenmajerico in ga ne nakisate z dušikovo(V) kislino. Dodajte 1-2 mL 5 % raztopine kalijevega kromata in titrirajte z AgNO_3 do pojava rdeče-rjave oborine.

Določitev celotnega klorida

Na ladjico natehtajte okoli 1 g vzorca, ga kvantitativno prenesite v 400 mL čašo ter dodajte 50 mL deionizirane vode in 50 mL dušikove(V) kisline (1+2). Zmes segrejte do vrenja in pustite, da vre 1-2 minuti. Odstavite gorilnik in s polnilno pipeto dodajte 5 mL AgNO_3 (0,05 M). Zmes ponovno segrejte do vrenja. Raztopina mora vreti vsaj 1 minuto in in ne več kot 2 minuti. Vročo raztopino prefiltrirajte skozi filter papir z oznako beli trak in filtrat lovite v 250 mL čašo. Filter papir z oborino sperite s HNO_3 (1+100). Skupni volumen raztopine po spiranju naj ne preseže 170 mL. Ohlajeno raztopino titrirajte s približno 0,05 M raztopino amonijevega tiocianata (točno koncentracijo reagenta določite s standardizacijo). Dodajajte po 0,2 mL reagenta ter odčitajte napetost. Titracijo končajte, ko se napetost po izraziti spremembi zopet ustali. Narišite titracijsko krivuljo, njen prvi in drugi odvod ter končno točko določite računsko.

Enak postopek uporabite za pripravo slepe vrednosti, le da ne zatehtate nobenega vzorca.

Standardizacija amonijevega tiocianata

V 150 mL čašo odpipetirajte 5 mL 0,050 M AgNO_3 in približno 70 mL deionizirane vode. Titrirajte z amonijevim tiocianatom (dodajajte po 0,2 mL reagenta) in odčitajte napetost. Titracijo končajte, ko se napetost po izraziti spremembi zopet ustali. Narišite titracijsko krivuljo, njen prvi in drugi odvod ter končno točko določite računsko.

Poročilo naj vsebuje:

- titracijsko krivuljo, njen prvi in drugi odvod (na milimetrskem papirju ali v programu Excel) ter računsko določitev končne točke z uporabo prvega in drugega odvoda:
 - za določitev celotnega klorida,
 - za določitev prostega klorida,
 - za določitev slepe vrednosti,
 - pri standardizaciji amonijevega tiocianata,

- izračun koncentracije amonijevega tiocianata,
- izračun vsebnosti celotnega klorida (v %),
- izračun vsebnost prostega klorida (v %) - dva načina določitve.

5. Določitev mangana v jeklu

Molekulska absorpcijska spektrometrija (kolorimetrija, fotometrija, spektrofotometrija) temelji na merjenju absorpcije svetlobe, ki prehaja skozi preiskovano raztopino. Absorpcijo merimo v ultravijoličnem, vidnem in infrardečem spektralnem območju, navadno pri absorpcijskem maksimumu. Iz oblike spektra, ki ga posnamemo v širšem spektralnem območju, pa lahko sklepamo tudi na kvalitativno sestavo preiskovane raztopine (ali trdnega vzorca). Spektrofotometrijo v vidnem območju uporabljamo predvsem za kvantitativno določevanje posameznih elementov (ionov), ki jih prevedemo v obarvano zvrst s primerno kemijsko reakcijo. Spektrofotometrija v ultravijoličnem in infrardečem spektralnem območju je pomembna za analizo organskih spojin.

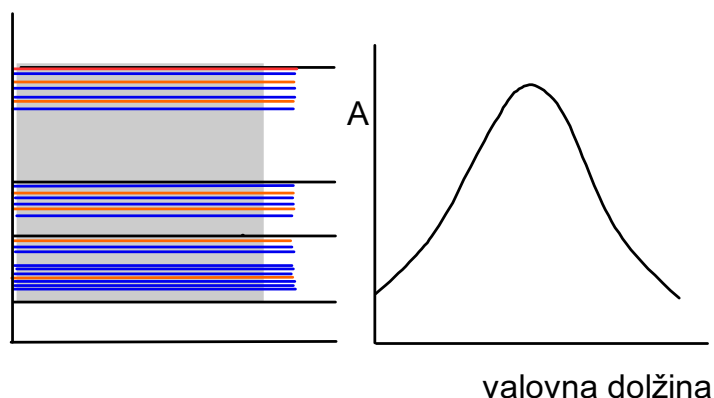
Spektrofotometrija sodi v skupino relativnih metod, zato koncentracijo analita določimo z umerjanjem.

Za absorpcijo svetlobe velja Beerov zakon

$$\log \frac{I_o(\lambda)}{I(\lambda)} = A = k \cdot b \cdot c,$$

kjer je I_o jakost svetlobe vpadnega žarka, I jakost svetlobe po prehodu skozi snov, A je absorbanca, k molarni absorpcijski koeficient, b dolžina svetlobne poti skozi snov in c koncentracija določevane zvrsti. Molarni absorpcijski koeficient je značilen za zvrst, ki absorbira svetlobo, in se spreminja z valovno dolžino.

Če merimo absorbanco pri različnih valovnih dolžinah vzbujevalne svetlobe, dobimo absorpcijski spekter, ki je za molekule zvezen (slika 8).



Slika 8: Molekulski absorpcijski spekter

Snovi, ki same po sebi močno absorbirajo v UV ali vidnem območju (aromatske spojine, MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), lahko s spektrofotometrijo neposredno kvantitativno določimo. V drugih primerih dodamo kolorimetrični reagent (pogosto so to velike organske molekule), ki tvori z analitom obarvano spojino. Za take določitve je bistveno, da se absorbanca ne spremeni pri manjših spremembah pH, temperature, množine dodanega reagenta, itd.

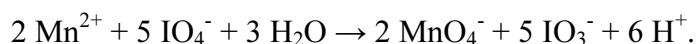
Glavni problem v molekularni absorpcijski spektrometriji so motnje zaradi tistih primesi v vzorcu, ki same ali v kompleksu z reagentom absorbirajo svetlobo pri izbrani valovni dolžini.

Inštrument za merjenje molekularne absorbance imenujemo spektrofotometer. Poznamo eno- in dvožarkovne inštrumente.



Slika 9: Shema enožarkovnega spektrofotometra

Vsebnost mangana spektrofotometrično določimo tako, da ga s KIO_3 oksidiramo do vijolično obarvanih MnO_4^- ionov:

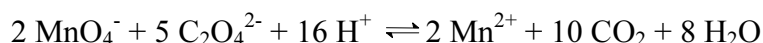


Rumeno obarvan kompleks $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ razbarvamo z dodatkom presežka H_3PO_4 , ki daje brezbarven kompleks z železom.

Na vajah boste za pripravo kalibracijskih raztopin uporabili raztopino KMnO_4 , ki jo boste pred tem še standardizirali.

Ker je KMnO_4 onečiščen z MnO_2 , ga ne moremo uporabljati kot primarni standard. Ustrezno maso KMnO_4 raztopimo v vodi, segrejemo do temperature vrenja in segrevamo še približno eno uro, s čimer pospešimo delno redukcijo KMnO_4 do MnO_2 z organskimi spojinami, ki so v vodi. Pred standardizacijo raztopino stabiliziramo nekaj dni (MnO_2 koagulira) in jo nato filtriramo skozi filtrirni lonček. Najvažnejši standardi za umerjanje so natrijev oksalat, oksalna kislina in arzenov trioksid.

Navadno uporabljamo natrijev oksalat, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, ker je v čisti obliki obstojen na zraku in ga pred uporabo samo sušimo 1 do 2 uri pri temperaturi 110°C . Reakcija je kvantitativna v kisli raztopini (običajno H_2SO_4):



Eksperimentalni del

- Standardizacija raztopine KMnO_4
- Snemanje molekulskega absorpcijskega spektra
- Spektrofotometrična določitev mangana v jeklu

a) Reagenti

dušikova(V) kislina (4 M)
amonijev peroksodisulfat
fosforna(V) kislina (konc.)
kalijev jodat(VII)
raztopina KMnO_4 (približno 0,02 M)
 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
 H_2SO_4 (4 M)

b) Standardizacija KMnO_4

Natehtajte primerno maso standarda $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (0,2 do 0,3 g) v erlenmajerico in ga raztopite v približno 50 mL vode. Dodajte 15 mL 4 M H_2SO_4 in segrejte na 70–80°C. Vroče titrirajte s KMnO_4 do obstojne rožnate barve. Reakcija je v začetku počasna, katalizirajo jo manganovi(II) ioni, ki nastajajo pri reakciji. Napravite 5 določitev in statistično ovrednotite rezultate.

c) Priprava vzorca

V 150 mL čašo natehtajte okoli 400 mg vzorca in dodajte 50 mL 4 M HNO_3 . Zmes segrejte v digestoriju do vrenja. Nato previdno dodajte 1 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (amonijevega peroksodisulfata), da oksidirate prisoten ogljik v jeklu. Raztopina naj počasi vre še 15 minut, nato jo ohladite in kvantitativno prenesite v 100 mL merilno bučko ter razredčite do oznake z deionizirano vodo. V dve 150 mL čaši odpipetirajte po 25 mL raztopine vzorca in dodajte 3 mL koncentrirane fosforne kisline. V eno čašo dodajte še 400 mg KIO_4 , druga raztopina pa nam služi kot slepi vzorec. Obe raztopini segrevajte 5 minut, ohladite in kvantitativno prenesite v 50 mL merilni bučki ter razredčite do oznake z deionizirano vodo.

d) Snemanje spektra

Najprej posnamite absorpcijski spekter v območju od 400 do 650 nm za standardno raztopino KMnO_4 . Pri snemanju spektra instrument avtomatično odšteje ozadje, ki ga posnemite z deionizirano vodo. Iz absorpcijskega spektra določite valovno dolžino, ki ustreza maksimumu absorpcije.

e) Določitev mangana v jeklu

Raztopine za umeritveno krivuljo pripravite iz osnovne raztopine KMnO_4 , katere točno koncentracijo ste določili s standardizacijo. To raztopino najprej 10-krat razredčite in nato v 100 mL bučke odmerite 1, 2, 5, 8, 10 mL razredčene standardne raztopine. Dopolnite do oznake z deionizirano vodo. Na spektrofotometru nastavite valovno dolžino, ki ustreza maksimumu absorpcije za MnO_4^- ione, in izmerite absorbance standardnih raztopin in raztopine vzorca.

Poročilo naj vsebuje:

- izračun koncentracije KMnO_4 za vsako posamezno določitev ter izračun povprečne vrednosti, standardnega odmika in intervala zaupanja,
- molekulski absorpcijski spekter za MnO_4^- ione in določitev valovne dolžine, ki ustreza maksimumu absorpcije,
- umeritveno premico - odvisnost absorbance od koncentracije MnO_4^- ionov (na milimetrskem papirju ali v programu Excel),
- izračun vsebnosti mangana v jeklu (v %).

Dodatek: Vrednotenje analiznih rezultatov

Analizni postopek opredeljujejo pravilnost, natančnost, občutljivost in meja zaznavnosti.

Napake v kvantitativni analizi

Na splošno izvrši kemik več meritev (določitev). Rezultate meritev lahko poda kot **aritmetično sredino**, \bar{x} , ali **mediano**, M . Aritmetična sredina rezultatov (povprečna vrednost, povprečje) je numerična vrednost, ki jo dobimo, če delimo vsoto vseh meritev s številom meritev N .

Aritmetična sredina, povprečna vrednost:

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

Mediana serije meritev je rezultat, okoli katerega so vsi ostali enako razporejeni; polovica jih 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 aritmetična sredina vrednosti, ki sta na sredini.

Natančnost opisuje, kako se ponavljajo rezultati, ki smo jih dobili na enak način. Natančnost prikažemo s standardnim odklikom (s), ki ga izračunamo z naslednjo enačbo:

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

Pravilnost označuje, kako blizu je rezultat meritve njegovi resnični oziroma sprejeti vrednosti. Izražamo jo kot odklik od sprejete (točne) vrednosti.

Sistematične napake določajo pravilnost rezultata oziroma postopka, izražamo pa jih z absolutno in relativno napako.

Absolutna napaka (E) je razlika med dobljeno (O) in sprejeto vrednostjo (A):

$$E = O - A$$

Navadno pišemo predznak, da označimo previsok oziroma prenizek rezultat. Relativno napako izražamo v odstotkih proti sprejeti vrednosti. Pravilnost rezultata lahko izrazimo le, če poznamo resnično (oziroma sprejeto) vrednost rezultata, natančnost pa že, če izračunamo standardni odklik serije meritev.

Napake analiznih rezultatov

Sistematične (determinativne) napake imajo določeno vrednost, ki jo lahko načeloma izmerimo in izračunamo v naprej, razdelimo jih na **konstantne** in **proporcionalne**. **Slučajne** napake (nedeterminativne) nimajo določene vrednosti, temveč stresajo v nekem obsegu.

Sistematične napake so lahko **osebne**, **instrumentalne** ali **napake postopka** oz. **metode**. Osebne napake izvirajo iz nevednosti ali fizičnih sposobnosti eksperimentatorja (nepravilno delo z vzorcem, nepravilno spiranje oborine, barvna slepota). Instrumentalne napake izvirajo iz nepopolnosti aparatov oziroma naprav, ki jih uporabljamo pri analizi (toleranca uteži, poškodovane uteži, nepravilno umerjene oziroma graduirane birete, pipete in bučke). Do napak metode pride, ker postopki, ki jih uporabljamo v analizi, niso popolni (gravimetrija: čistoča, topnost oborine; titrimetrija: potreben je nekoliko večji volumen titrne raztopine, kot je teoretičen, da nastopi preskok indikatorja).

Ugotavljanje sistematičnih napak

Sistematične napake težko odkrijemo. Za njihovo odkrivanje uporabljamo naslednje postopke:

- analiza standardnih vzorcev (certificiran referenčni material),
- uporabe dveh ali več neodvisnih metod,
- ugotovitev slepe vrednosti (predvsem izločimo napake zaradi nečistoč v kemikalijah in posodah; v titrimetriji tako odstranimo napake zaradi razlik med stehiometrično točko in točko preskoka indikatorja),
- sprememba množine vzorca (ugotovimo konstantno napako).

Slučajne napake

Pri porazdelitvi slučajnih napak pogosto veljata dve predpostavki:

- višji ali nižji rezultati imajo isto verjetnost, kar kaže, da je aritmetična sredina najverjetnejša vrednost,
- slučajne napake povzročajo pogostejše manjše in redkeje večje odmike od aritmetične sredine.

Če sta obe predpostavki izpolnjeni, lahko porazdelitev slučajnih napak opišemo z Gaussovo krivuljo:

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x_i-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

kjer je:

x_i vrednost posamezne meritve,

μ aritmetična sredina velikega števila meritev (populacije),

$d=(x_i-\mu)$odmik od aritmetične sredine (abscisa),

ypogostost določenega dogodka (ordinata),

σstandardni odmik (deviacija)

Standardni odklik

Standardni odklik (odkilon) populacije označujemo s σ ($N \geq 30$), medtem ko se za standardni odklik vzorca uporablja oznaka s . Standardni odklik je merilo za stresanje rezultatov zaradi slučajnih napak. Ko imamo opraviti z velikim številom meritev (populacija), lahko za opis stresanja meritev okoli aritmetične sredine uporabljamo Gaussovo porazdelitev. Tako dobimo za vsako vrednost s le ena krivuljo. Pri manjšem številu meritev ($N < 30$) pa porazdelitev ni več odvisna le od standardnega odklika, temveč tudi od števila prostostnih stopenj ($N-k$). Dobimo Student-ovo ali t porazdelitev. Pri normalni (Gaussovi) porazdelitvi je 68,3% rezultatov v mejah $\pm 1s$, 95,5% rezultatov v mejah $\pm 2s$ in 99,7% rezultatov v mejah $\pm 3s$, medtem ko pri Studentovi porazdelitvi te vrednosti odčitamo iz tabel.

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

σstandardni odklik za neskončno število meritev (populacija)

sstandardni odklik za končno število meritev

x_iposamezna meritev

\bar{x}aritmetična sredina meritev

Nštevilo meritev

Za primerjavo različnih postopkov je bolj primerno relativno podajanje standardnega odklika. Relativni standardni odklik s_r je podan z enačbo:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

Standardni odklik s predstavlja interval okoli aritmetične sredine \bar{x} , v katerem pričakujemo, da je 68% meritev neke populacije. Standardni odklik je osnova za ostale statistične ocenitve in je najprimernejši parameter natančnosti metode.

Standardni odklik zbranih podatkov (ista metoda, več vzorcev) - s_{pooled} :

$$s_p = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2} (x_j - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum_{k=1}^{N_k} (x_k - \bar{x}_k)^2}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - k}}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1} (x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{i=1}^{N_2} (x_i - \bar{x}_2)^2 + \dots + \sum_{i=1}^{N_k} (x_i - \bar{x}_k)^2}{N - k}}$$

$\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_k$aritmetična sredina k vzorcev

Ncelotno število meritev ($N_1 + N_2 + N_3 \dots$)

kštevilo serij (vzorcev)

Statistična analiza podatkov

S pomočjo statistične obravnave rezultatov lahko ugotovimo:

- kakšna je verjetnost, da bo eksperimentalno merjeni rezultat v določenem območju okoli resnične aritmetične sredine;
- pri danem s : koliko meritev moramo narediti, da eksperimentalna aritmetična sredina \bar{x} pade v določeno območje okoli prave aritmetične sredine;
- ali lahko meritev zavržemo, ko se v seriji meritev ena vrednost močno razlikuje od drugih;
- koliko se morata razlikovati \bar{x}_1 in \bar{x}_2 , da lahko z izbrano verjetnostjo trdimo, da sta vzorca različna glede na sestavo (N_1 meritev za vzorec 1, N_2 meritev za vzorec 2);
- koliko se morata razlikovati standardna odmika dveh metod pri analizi istega vzorca, da lahko sklepamo o različnih slučajnih napakah pri obeh postopkih.

Interval zaupanja

Standardni odmik je pomemben, ker nam pove, kakšna je natančnost uporabljene metode. Ne pove pa nam, koliko se razlikujejo \bar{x} od μ (resnična aritmetična sredina). Verjetnost, da je razlika majhna, narašča s številom meritev N . μ meritve je vrednost, ki je neznan, lahko pa ugotovimo s pomočjo statistične teorije meje, v katerih se nahaja μ .

a) Ugotovitev intervala zaupanja, če je s dober približek za σ ($N-k \geq 30$):

Interval zaupanja za μ je: $\bar{x} \pm \frac{z \cdot \sigma}{\sqrt{N}}$, zato lahko zapišemo: $\mu = \bar{x} \pm \frac{z \cdot \sigma}{\sqrt{N}}$.

z je statistični faktor, ki zavisi od stopnje zaupanja:

	50	80	90	95	99	99,9
z	0,67	1,29	1,64	1,96	2,58	3,29

Meja zanesljivosti se pri štirih meritvah zmanjša na polovico, pri šestnajstih še za polovico.

b) Ugotovitev interval zaupanja, če σ ni znan (analiza z metodo, o kateri nimamo podatkov oziroma izkušenj; s je nepoznan):

Paralelne določitve morajo dati \bar{x} in s , pri čemer ne nameravamo narediti 25-30 meritev.

Interval zaupanja za μ je v tem primeru: $\bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$, zato zapišemo: $\mu = \bar{x} \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{N}}$.

t je faktor, ki zavisi od števila meritev N in stopnje zaupanja:

$$t = \frac{x - \mu}{s}$$

Tabela: Nekatere vrednosti faktorja t .

	Stopnja verjetnosti (%)			
	80	90	95	99
N				
2	3,08	6,31	12,7	63,7
3	1,89	2,92	4,30	9,92
4	1,64	2,35	3,18	5,84
5	1,53	2,13	2,78	4,60
6	1,48	2,02	2,57	4,03
7	1,44	1,94	2,45	3,71
8	1,42	1,90	2,36	3,50
9	1,40	1,86	2,31	3,36
10	1,38	1,83	2,26	3,25
11	1,37	1,81	2,23	3,17
12	1,36	1,80	2,20	3,11
13	1,36	1,78	2,18	3,06
14	1,35	1,77	2,16	3,01
15	1,34	1,76	2,14	2,98
∞	1,29	1,64	1,96	2,58

Število meritev, ki so potrebne za predpisan interval zaupanja:

Pogosto se zgodi, da sta interval in stopnja zaupanja predpisani vrednosti. V takem primeru moramo izboljšati natančnost metode, da zadostimo predpisanim zahtevam. Če nam narava meritve ne omogoča bistvenega izboljšanja natančnosti, je edina možnost za ožjenje intervala zaupanja ob predpisani stopnji zaupanja večanje števila meritev. Potrebno število meritev izračunamo po naslednjih enačbah:

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

$$N = \left(\frac{t \cdot s}{\mu - \bar{x}} \right)^2.$$

Določevanje izven ležečih točk

Pri vsaki seriji meritev se nam lahko zgodi, da neka meritev bistveno odstopa od preostalih. Taki meritvi pravimo izven ležeča točka. Za ugotavljanje izven ležečih točk imamo na voljo več testov.

Q test

Kvocijent Q izračunamo iz razlike med vrednostjo, ki izpada (x_q), in najbližjim rezultatom (x_n) - števec, ter razliko najnižjega (x_n) in najvišjega rezultata (x_1) - imenovalec. Dobljene vrednosti primerjamo z vrednostmi, ki so kritične za določeno stopnjo verjetnosti:

$Q_{\text{eksp.}} < Q_{\text{kritični}}$.

$$Q_{\text{exp}} = \frac{d}{w} = \frac{|x_q - x_n|}{|x_1 - x_n|}$$

Tabela kritičnih vrednosti za Q pri 96 % meji zaupanja:

N	Q _{kritični}
2	-
3	0,98
4	0,85
5	0,73
6	0,64
7	0,59
8	0,54
9	0,51
10	0,48

Pri majhnem N moramo biti previdni, smotrno je upoštevati mediano.

Tn test

Kvocient Tn izračunamo po naslednji enačni:

$$Tn_{iz.} = \frac{|x_q - \bar{x}|}{s}$$

Tabela kritičnih vrednosti za Tn pri 95% meji zaupanja:

N	Tn _{kritični}
2	-
3	1,15
4	1,46
5	1,67
6	1,82
7	1,94
8	2,03
9	2,11
10	2,18

Testi za ugotovitev ujemanja med serijami (množicami) podatkov

Rezultati dveh serij se vedno ne ujemajo. Vzrok je lahko v resnični razliki, lahko pa je razlika le slučajna. Uporabimo lahko dva testa:

1. rezultate serij primerjamo glede na s (s_x, s_y); vprašamo se, ali je natančnost obeh serij enaka (npr. vprašanje kvalitete analiz dveh analitikov oziroma laboratorijev);
2. ugotavljamo, če je bistvena razlika med aritmetičnima sredinama obeh serij podatkov (\bar{x}_x, \bar{x}_y); npr. dve analizni metodi primerjamo tako, da analiziramo isti vzorec; razlika med \bar{x} je lahko povzročena s sistematsko napako. S pomočjo statistike ugotovimo, če je diferenca resnična, ali pa je zaradi stresanj, ki so jih povzročile slučajne napake.

Oba testa lahko uporabimo tudi za ugotovitev identitete dveh vzorcev. Vzorca analiziramo z isto metodo. V primeru, da sta vzorca enaka, moramo dobiti znotraj statistične napake vrednosti standardnih odklikov in poprečnih vrednosti.

Primerjava standardnih odklikov

Standardne odklike primerjamo med seboj z F-testom. Izračunamo kvocient kvadratov standardnih odklikov (varianc). V števec postavimo vzorec z večjo varianco.

$$F_{iz.} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad v_1 > v_2$$

Če je izračunana vrednost F večja od tabelarične, potem vzorca ne pripadata isti populaciji, torej je razlika med standardnima odklikoma statistično signifikantna. Tabelarične vrednosti za F poiščemo v tabelah. Njihova vrednost je odvisna od števila prostostnih stopenj (N-1) obeh serij meritev in od zahtevane stopnje zaupanja (1- α).

Primerjava poprečne vrednosti

Za primerjavo poprečnih vrednosti imamo na voljo več testov. Izbira testa je odvisna od števila meritev posameznega vzorca.

Primerjava poprečne vrednosti z resnično (sprejeto) vrednostjo:

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

Primerjava dveh eksperimentalnih vrednosti:

Testi se nekoliko razlikujejo, če primerjamo vzorce, na katerih izvedemo veliko ali majhno število določitev. V obeh primerih morajo biti izračunane vrednosti t in z pod kritičnimi, da vzorca pripadata isti populaciji.

- a) N_1 in N_2 sta večja ali enaka 30

$$z_{iz.} = \pm \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}$$

- b) N_1 in/ali N_2 sta manjša od 30

$$t = \pm \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{s_p \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}}}$$

$$s_p^2 = \frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}$$

Standardna napaka poprečne vrednosti:

$$\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{N}}$$

Varianca:

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

Relativni standardni odmik:

$$RSD = (s / \bar{x}) \cdot 1000 \text{ ppt}$$

Variacijski koeficient:

$$CV = (s / \bar{x}) \cdot 100\%$$

Standardi odmik pri aritmetičnih operacijah

Seštevanje, odštevanje:

$$s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}$$

Množenje, deljenje:

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2}$$