

**VPRAŠANJA ZA
KOLOKVIJ IZ
KVANTITATIVNE
ANALIZNE KEMIJE**

Januar, 2014

I. vaja: GRAVIMETRIJA

1. Kaj je v kvantitativni analizi kemiji rezultat in kako pravilno podamo končni rezultat, če smo lahko zaradi zadostnega števila določitev rezultate statistično vrednotili?

→ **rezultat analize** – produkt številčne vrednosti in ustrezne enote. Izražamo ga na več načinov (tabela!)

→ **podajanje:** - če isto določitev večkrat ponovimo, kot rezultat podamo aritmetično sredino določitev

- rezultat podamo tako, da lahko razberemo tudi zanesljivost določitve (signifikant. mesta)

2. V tabeli prikažite ustrezne simbole in SI enote za naslednje fizikalne veličine:

IME	SIMBOL	SI ENOTA		IME	SIMBOL	SI ENOTA
masa (snovi)	m	kg		koncentracija (množinska)	c	mol • m ⁻³
množina (snovi)	n	mol		koncentracija (masna)	γ	kg • m ⁻³
masni delež	w	l				

3. Katera številčna mesta označujemo z izrazom **signifikantna mesta**? Napišite po en primer rezultatov z dvema, s tremi in štirimi **signifikantnimi mesti**!

→ **signifikantna mesta** – so vsa zanesljiva ter prvo nezanesljivo številčno mesto. Število signifikantnih mest je v posameznih primerih različno – bolj je določitev zanesljiva, več signifikantnih mest ima.

→ **primeri signifikantnih mest** – glej vprašanje I/5

4. Kako **zaokrožujemo števila**, pri katerih sledi zadnjemu **signifikantnemu mestu samo še 5**? Napišite dva primera, ki ponazarjata uporabo tega pravila! Kdaj pravilo ne velja?

→ **zaokroževanje** - kadar je za zadnjim signifikantnim mestom eno samo decimalno mesto in na njem številka 5, velja pravilo, da zaokrožimo zadnje signifikantno mesto na najbližje sodo število

→ **primer** – rezultat 4.235, za katerega smo poprej ugotovili, da ima tri signifikantna mesta zaokrožimo na 4.24, rezultat 4.245 pa ob upoštevanju navedenega pravila prav tako zaokrožimo na 4.24

→ **pravilo ne velja**, kadar je za zadnjim signifikantnim mestom številka 5, ki pa ji sledi še kakšno število

5. Koliko **signifikantnih mest** imajo rezultati, ki smo jih podali na tale način:

a) 2,372 – 4 signif. mesta c) 0,0013 – 2 signif. mesti d) 0,0100 – 3 signif. mesta

b) 8,300 – 4 signif. mesta č) 0,0295 – 3 signif. mesta

6. Napišite **formulo za izračun standardnega odklona in koeficienta variacije**! Kaj najpogosteje štejeemo, kot **srednjo vrednost**? Napišite tudi to formulo!

→ **standardni odklon:** $s = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}$ → **koeficient variacije:** KV = $\frac{s}{\bar{x}}$ ali KV = $\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$ (za %)

→ **srednja vrednost** – največkrat podamo aritmetično sredino: $\bar{x} = 1/N \cdot \sum x_i$

7. V čem je razlika med pojmom ponovljivost rezultatov in pravilnost rezultatov; kako ju izražamo?

- **ponovljivost rezultatov** – izražata jo standardni odklon in koeficient variacije. Omenjena parametra vrednotita, kako dobro se posamezne ponovitve ujemajo med seboj
- **pravilnost rezultatov** – izražata jo absolutna in relativna napaka. Z pravilnostjo vrednotimo, kako dobro se dobljeni rezultat ujema s pravo vrednostjo

8. V katerem območju so koeficienti variacije za tehtanje uteži različnih mas na navadni analizni tehtnici? Pod katero maso tehtanje ni več tako zanesljivo, da bi veljalo, da je nezanesljivost tehtanja v primerjavi z nezanesljivostjo drugih stopenj postopka zanemarljiva?

- **območje koeficientov variacije (v %)** – sega od 0,008% (za 5g utež) do 0.4% (za 50mg utež)
- **tehtanje ni več zanesljivo**, če natehtki tehtajo manj kot 200mg. Če to upoštevamo, je napaka tehtanja nasproti nezanesljivosti, ki jo h končnemu rezultatu prispevajo druge stopnje postopka, zanemarljiva.

9. Katere štiri stopnje zajema predpriprava filtrirnih lončkov za gravimetrijo? Navedite tudi vsa dodatna pravila, ki veljajo za posamezne stopnje!

- **čiščenje** – lončke čistimo s prečiščeno vodo. Presesavamo jo skozi lonček v smeri, ki je nasprotna kot pri filtriranju. Oborine, ki mašijo pore, odstranjujemo z različnimi kemijskimi sredstvi (vroča HCl).
- **sušenje ali žarjenje** – lončke sušimo na enak način, kot je v postopku predpisano za oborino, ki jo bomo kasneje sušili. Enak mora biti tudi časovni potek zviševanja temperature, kot sam čas sušenja.
- **hlajenje** – lonček ohladimo v eksikatorju
- **poprejšnje tehtanje** – hladen lonček stehamo, saj moramo maso samega lončka natančno poznati, da bomo kasneje po tehtanju lončka skupaj z oborino, lahko ugotovili maso same oborine

10. Katere stopnje obsega gravimetrični postopek?

- | | |
|---|---|
| 1. odmerjanje vzorca – tehtanje ali pipetiranje vzorca | 2. raztapljanje in/ali redčenje |
| 3. obarjanje določane sestavine | 4. ločitev raztopine od oborine |
| 5. sušenje ali žarjenje oborine | 6. tehtanje ohlajenega lončka z oborino |
| 7. iz mase oborine izračunamo rezultat analize in ga podamo v želeni obliki – kot maso, kot masni delež ali kot koncentracijo določane sestavine v vzorcu | |

11. Katera filtrirna sredstva poznamo, v čem so razlike in v čem podobnosti? Kakšne so značilnosti posameznih filtrirnih sredstev?

- **filtrirna sredstva** – so zelo pomembna pri gravimetriji (filtrirni lončki, kvantitativni filtrirni papirji)
- **filtrirni lončki** – za filtriranje potrebujemo podtlak, ki ga navadno ustvarjamo s pomočjo vodne črpalke. Razlikujemo lončke po Goochu ter porcelanaste in steklene lončke.
- **filtrirni papirji** – pri sežigu puščajo zanemarljivo malo pepela, vstavljamo jih v kvantitativne lije (filtriranje poteka zgolj pod vplivom težnosti)

→ **podobnosti** – ta sredstva imajo pore različnih velikosti (gostoto izberemo glede na značilnosti oborin)

12. Kako presesalno bučo pravilno povežemo z vodno črpalko in kaj s tem preprečimo?

→ **med presesalno bučo in vodno črpalko mora praviloma biti še zaščitna past, ki preprečuje**, da bi ob nenadnem zmanjšanju odsesavanja v presesalno bučo vdrla voda iz črpalke. Past pa varuje tudi črpalko in preprečuje, da bi se vanjo iz prenapolnjene presesalne buče vsesala raztopina.

13. Kaj je v gravimetriji policist in čemu služi?

→ Policist je kratka gumijasta cevka, ki obdaja en konec steklene palčke. Uporabljamo ga za mešanje raztopin in suspenzij, ter za usmerjanje tekočinskega toka pri dekantiranju bistrega dela skozi filter in pri prenosu oborine na filter. Z njim odstranimo tudi zadnje obloge oborine, ki so ostale na steni čaše.

14. V čem se razlikujeta sušilna in žarilna peč in kdaj uporabimo eno in kdaj drugo?

→ **sušilna peč** – oborine sušimo najpogosteje pri temp. okoli 110°C (dosežemo lahko do 200 ali 300°C)

→ **žarilna peč** – oborine žarimo pri temp. do 1200°C. Višje temperature uporabljamo, kadar moramo oborine termično pretvoriti v drugo kemijsko spojino, ki je za končno tehtanje primernejša.

15. Čemu služi eksikator?

→ eksikator služi shranjevanju in ohlajanju sušenih/žarenih oborin - vsebovati mora tudi sušilno sredstvo

16. Kako regeneriramo silikagel in kako najlažje z regeneriranim silikagelom napolnimo eksikator?

→ **silikagel je sušilno sredstvo**, ki ga moramo dovolj pogosto regenerirati s sušenjem pri 150°C

→ **polnjenje** – eksikator najlažje napolnimo, če si pomagamo s tulcem (iz zvitega lista papirja), ki ga potisnemo v sredino in skozenj na dno nasujemo silikagel.

17. Česa vsega pri uporabi eksikatorja ne smemo narediti?

→ **eksikatorja po nepotrebem nikoli ne odpiramo ali puščamo odprtega!**

→ preden postavimo zelo vroč predmet v eksikator, počakamo vsaj 60 sekund, da se kasneje zrak v eksikatorju ne bo preveč segrel – če bi se namreč vroč zrak v zaprtem eksikatorju ohladil, bi nastal podtlak, zaradi katerega bi eksikator težko odprli, pri tem pa bi lahko popokali tudi lončki.

→ eksikatorja nikoli ne poskusimo odpreti z dvigom pokrova v navpični smeri! Pokrov bi s seboj dvignil tudi eksikator, ko bi tesnilna mast popustila – eksikator bi se odlepil od pokrova in ob padcu razbil.

18. Kaj se lahko zgodi, če se pri obarjanju ne ravnamo po predpisanem postopku in kako se to kaže?

→ Pri obarjanju se natančno držimo predpisanih postopkov, saj se nam poenostavitve ali odstopanja od predvidenih pogojev zelo hitro in očitno maščujejo. Tako dobimo oborine, ki

delno prehajajo skozi filter, namesto da bi se na njem popolnoma zadržale – dobljeni končni rezultat bo tako prenizek.

19. Kaj naredimo, če želimo med filtriranjem zmanjšati pretok vode v vodni črpalki; v čem je vzrok?

- Če želimo hitrost odsesavanja zmanjšati ali pa celo prekiniti, moramo pred tem s presesalne buče odklopiti gumijasto cev, kajti sicer se lahko zgodi, da bo zaradi razlike v tlaku v presesalno bučo vdrla voda. (če pa želimo pretok vode povečati, teh težav ne bo).

20. Na kratko povzemite potek filtriranja oborine s presesavanjem!

- filtrirati začnemo tako, da ob intenzivnem odsesavanju ob palčki odlijemo skozi filter bistro raztopino
- nato zmanjšamo pretok vode v črpalki na minimum in začnemo na filter ob palčki prenašati oborino
- ko se na filtru ustvari tanek sloj oborine, lahko ponovno povečamo pretok vode v črpalki (brez strahu, da bi del oborine potegnilo skozi filter) ter tako pospešimo postopek. Ko smo na filter prenesli vso oborino in splaknili čašo, s policistom odstranimo še morebitne obloge, ki so ostale na steni čaše.
- če je predpisano v postopku, lahko na filtru s primerno spiralno tekočino še dodatno speremo oborino

21. Kako vpliva na topnost kalcijevega oksalata kislina in kako presežek oksalatnih ionov? Kako je mogoče doseči kvantitativno obarjanje kalcija tudi pri pH 4? V čem je slabost obarjanja kalcija z oksalatom iz hladne in nevtralne ali amoniakalne raztopine?

- **vpliv na topnost:** -presežek oksalatnih ionov topnost oborine toliko zmanjša, da je zanemarljiva

-prisotnost kisline topnost poveča (oksalna kislina je šibka kislina)

- **kvantitativno obarjanje kalcija pri pH 4** – obarjanje dosežemo s presežkom amonijevega oksalata, ki deluje ravno nasprotno kot kislina in zmanjšuje topnost oborine.
- **slabost obarjanja kalcija** – v hladnem in pri obarjanju iz nevtralne ali amoniakalne raztopine nastane oborina s tako drobnimi delci, da jo je težko filtrirati

22. Opišite optimalni postopek za obarjanje kalcija z oksalatom in opišite, kako po obarjanju postavimo čašo in zakaj! Napišite kemijske enačbe, ki opisujejo vse termične pretvorbe, ki nastopijo pri segrevanju $CaC_2O_4 \cdot H_2O$, in pripišite, pri katerih temperaturah dobimo v posameznih primerih obliko, ki je primerna za tehtanje!

- **optimalni postopek za obarjanje** – amonijev oksalat dodajamo v vročo kislno raztopino in šele nato z raztopino amoniaka zvišamo pH. Nastali delci oborine so dovolj veliki, da se zadržijo na filtru.
- **postavitev čaše** – na stran čaše, ki je nasprotna tisti z izlivom, postavimo primeren ploščat predmet. Tako se oborina zbere na delu dna, ki je bližji izlivu in bolje obstane na dnu, ko odlivamo bistri del.
- **kemijska enačba:** $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} + H_2O \rightarrow CaC_2O_4 \cdot H_2O$

- •pri 100°C – izgubi le odvečno vlogo vodo
- nad 120°C – oddajati začne kristalno vodo
- 210–320°C – CaC_2O_4 , ki ni higroskopen v $CaCO_3$
- nad 400°C – kvantitativno pretvarjanje
- 440–550°C – popolna pretvorba v $CaCO_3$
- 1000–1200°C – pretvorba v CaO
- primerni obliki za tehtanje – $CaSO_4$ in CaF_2 , ki dosežeta konstantno maso pri 240°C

23. Napišite formulo za gravimetrični faktor! $f_G = \frac{a \cdot M_{\text{spojine}}}{b \cdot M_{\text{oborine}}}$

II. vaja: VOLUMETRIJA

1. Čemu so namenjene volumetrične naprave? Naštete štiri najbolj klasične primere tega pribora!

- namen – kot že samo ime pove, so namenjene natančnemu odmerjanju volumna
- najbolj klasični primeri tega pribora – pipete, birete, merilne steklenice in merilni valji (menzure)

2. S katerimi podatki morajo biti v skladu z DIN in ISO predpisi opremljene pipete, da so primerne za analizo delo? Kateri podatki so pogosto tem obveznim oznakam še dodani?

- obvezni – proizvajalec, nazivni in nominalni volumen, enota, razred, način in temperatura kalibracije
- dodani podatki – država izdelave, toleranca za napako, čakalni čas, znak za soglasnost s predpisi

3. Kateri osnovni podatek moramo znati razbrati s pipete, da jo bomo pravilno uporabljali? Kakšne oznake v zvezi s tem razlikujemo in kaj pomenijo?

- osnovni podatek, ki ga moramo pravilno razbrati s pipete je način kalibracije
- oznake – Ex (to deliver – vsa tekočina izteče), In (to contain – odmerjeno raztopino še izperemo)

4. Kako so označene pipete glede na način kalibracije? Pri katerih pipetah mora pri odmerjanju volumna del raztopine ostati v konici in zakaj? Kako pri pipetah, ki so kalibrirane na In, v izbrano posodo pravilno prenesemo odmerjeno raztopino?

- Ex – pri teh pipetah izteče toliko raztopine, kot je nominalni volumen. Sama pipeta pred tem vsebuje nekoliko večji volumen, saj je pri umerjanju upoštevano, da se del tekočine zaradi kapilarnosti zadrži v konici. Popolna izpraznitev je nepravilna, saj bi tako bil preneseni volumen večji od nazivnega.
- In – te pipete (za volumne do 200µl) vsebujejo nominalni volumen. Iz teh pipet moramo za pravilen prenos volumna pozneje s primerno izpiralno tekočino izprati tudi preostanek odmerjene raztopine.

5. S katerimi oznakami je na pipetah opredeljen razred pribora; na čem temelji opredelitev razreda?

- oznake za opredelitev razreda – A in AS (izpolnjujejo največje zahteve), B (2x večja odstopanja)
- opredelitev razreda temelji predvsem na dopustnem odstopanju resnično odmerjenega volumna od nominalnega volumna, torej z največjo dopustno napako, ki jo podajamo s toleranco za napako

6. Kaj pomenijo oznake A, AS in B? Pojasnite vse razlike, ki so med pipetami z različnimi oznakami!

- **najstrožje zahteve izpolnjujejo pipete razreda A in AS** (pravilnost in ponovljivost dosegata DIN in ISO norme). Razlika je le v hitrosti izpraznitve – hitrejše so pipete AS zaradi večje odprtine v konici.
- **pipete razreda B** - odstopanja od pravih vrednosti so do 2x višje, kot jih dopuščajo DIN in ISO norme
- **razreda A in AS se od B ločita** tudi po črtnih oznakah, ki označujejo volumne (obroči; B–daljši loki)

7. Kaj je temperatura kalibracije? Pri kateri temperaturi je odmerjanje volumna najpravilnejše?

- **temperatura kalibracije nam pove pogoje**, pri katerih je bila opravljena kalibracija, in s tem tudi temperaturo, pri kateri bomo s to pipeto res pravilno odmerili volumen
- **odmerjanje volumna** – pri navadnih pipetah je najprimernejše odmerjanje pri 20°C

8. Kaj je čakalni čas in kako ga pravilno upoštevamo? Kakšen predznak bo imela napaka pri odmerjanju volumna, če čakalnega časa ne bomo upoštevali?

→ **čakalni čas** – čas, ki začne teči v trenutku, ko iz pipete preneha iztekati tekočina (konec praznjenja)

→ **pravilno upoštevanje** – zagotovi nam, da bo s pipeto res odmerjen pravilni volumen (traja ~15sek)

→ **neupoštevanje časa** – predznak napake bo negativen, saj bo v konici pipete ostalo preveč tekočine

9. Kakšen je simbol za soglasnost in kaj pomeni? Katere razrede pipet sploh označuje ta simbol?

- **Simbol za soglasnost predstavlja črka H (pri Brandu pa črka B)**, ki jo navadno dopolnjuje še znak proizvajalca. S tem simbolom proizvajalec zagotavlja, da je volumetrična naprava glede pravilnosti in ponovljivosti rezultatov certificirana in v skladu z veljavnimi predpisi. **Označuje razrede A in AS.**

10. V kateri dve osnovni skupini delimo klasične pipete? Eno skupino pipet nadalje delimo še v dve podskupini, v kateri in v čem so razlike med njima?

→ **volumetrične ali polnilne pipete** – namenjene so odmerjanju enega samega volumna

→ **graduirane ali merilne** – odmerjamo lahko različne volumne. Ločimo pipete za popolno praznjenje in pipete za delno praznjenje. Poleg podatka o nazivnem imajo še podatek o najmanjšem volumnu.

11. Kako pri pipetiranju pravilno ravnamo z vzorcem ali z drugo raztopino, ki jo odmerjamo? Česa vsega ne smemo narediti?

→ V osnovno posodo z vzorcem, v standardno ali kalibracijsko raztopino s pipeto nikoli ne posežemo!

→ Ravnamo tako, da z obračanjem zaprte posode raztopino najprej premešamo, saj se lahko v posodi, ki dalj časa stoji, ustvari koncentracijski gradient. Z raztopino nato 3x oplaknemo posodo za pipetiranje.

→ Z raztopinami ravnamo racionalno in se vselej trudimo, da jih porabimo čim manj.

→ Raztopine, ki ostane po pipetiranju, nikoli ne zlijemo nazaj v osnovno posodo!

12. Pojasnite, kako v pipeti ali bireti pravilno odčitamo volumen vodne raztopine in kako volumen živega srebra? Zakaj je pri biretah in pipetah po Schelbachu lažje pravilno odčitati volumen?

- **odčitavanje volumna** – upoštevamo raven tekočine v sredini meniska. Pri vodnih raztopinah je raven tekočine v sredini nižja kot ob straneh, pri živem srebru pa je ravno obratno – raven v sredini je višja.
- **Pipete po Schelbachu** imajo mlečno belo ozadje, po sredini pa teče modra črta. Zaradi loma svetlobe vidimo na meji tekočine in zraka črto zoženo, kar nam olajša uravnavanje in odčitavanje meniska.

13. V štirih glavnih točkah povzemite pravilno tehniko pipetiranja in pri vsaki točki opozorite, na kaj moramo posebno paziti!

- 1. črpanje raztopine v pipeto** – pazi na pravilno držo pipete, ki mora stati navpično in posode, katera naj stoji poševno, da daje pipeti čim boljše oporo (opora pipete v dveh točkah)
- 2. odčitavanje oz. uravnavanje meniska** – pipeta mora biti v višini oči in brez stika z raztopino
- 3. brisanje pipete s stančevino** – brišemo v smeri proti konici in pazimo, da se ne dotaknemo odprtine
- 4. tekočino spustimo v posodo ob steni** – preteče naj čakalni čas, da s konico potegnemo po steni čaše

14. Kako pri klasičnih pipetah preverjamo pravilnost in ponovljivost odmerjanja volumna? Kaj je ponovljivost in kaj pravilnost ter kako ju izražamo?

- **ponovljivost** – tehtanje (s tem umerjamo pipete) je bistveno bolj ponovljivo kot odmerjanje volumna
- **pravilnost** – preverimo, kako dobro se aritmet. sredina volumnov ujema z nazivnim volumnom pipete
- **definicija ter izražanje** – glej vprašanje I/7

15. S katero roko desničar pri titraciji upravlja bireto in s katero drži erlenmajerico? Kako nizko mora biti med titracijo konica birete glede na erlenmajerico? Zakaj je v bližini končne točke koristno oplakniti stene erlenmajerice z malo prečiščene vode? Kako dodamo manj kot kapljico raztopine, s katero titriramo? Kolikšen je pri biretah čakalni čas in kako ga pravilno upoštevamo?

- **pravilno upravljanje desničarja** – bireto upravlja z levo roko, erlenmajerico pa drži z desno roko
- **lego birete uravnamo tudi po višini** – konica birete mora pri titraciji segati v erlenmajerico
- **stene oplaknemo**, ker se lahko na njej nahajajo kapljice raztopine, ki močno vplivajo na končno točko
- **manj kot kapljico titrirne raztopine** dodamo tako, da najprej na konici birete oblikujemo manjšo kapljico, ki jo nato z malo vode iz puhalke odplaknemo v erlenmajerico

16. Katere tri kategorije biret ločimo glede na zapletenost njihove gradnje? Poudarite razlike med njimi in poudarite prednosti!

- **najenostavnejše birete** – graduirana cev z ventilom iz katere natančno odčitamo iztekli volumen

- **bolj izpopolnjene** – iz posode (s pomočjo zasuka petelinčka ali stiska) v bireto priteče tekočina, ki se samodejno uravna na oznako nič. Odvečna tekočina odteče v podstavljeno posodo oz. nazaj v posodo.
- **digitalne birete** – nadomeščajo klasične birete, saj tu ni več težav s pravilnim odčitavanjem meniska. Verjetnost grobih napak pri odčitavanju volumnov je bistveno manjša kot pri klasičnih biretah.

17. Katere tri vrste ventilov so najpogostejše pri biretah?

→ **kroglični ventil z gumijasto cevko** - s stekleno kroglico → **igličast ventil** - za uravnavanje hitrosti

→ **petelinček** – delovanje temelji na vrtljivem valjčku, skozi katerega je zavrtan kanal za iztekanje

18. Kaj je titrator? Naštejte njegove glavne značilnosti!

- **Titrator je najbolj izpopolnjena bireta.** Polnjenje in praznjenje cilindra, ki nadomešča bireto, opravi elektromotor. Podatek o volumnu iztočene tekočine ali kar končni rezultat analize razberemo z digitalnega prikaza. Z istim titratorjem lahko v zelo kratkem času opravimo več različnih titracij.

19. Kako je glede na način kalibracije označena merilna buča?

- **glede na način kalibracije je označena z In (to contain)** – glej tudi vprašanje II/4

20. V merilni buči z nazivnim volumnom 100 ml ste za titracijo pripravili raztopino vzorca. Titrirali boste 25 ml alikvotov, ki jih boste odmerili s pipeto razreda AS, ki je kalibrirana na Ex. Koliko 25 ml alikvotov raztopine vzorca boste lahko pravilno odmerili s to pipeto? Odgovor utemeljite!

- **Odmerili bomo lahko 3 alikvote po 25ml**, to pa zato, ker je nominalni volumen pipete tisti, ki izteče, delček pa ostane v konici – torej zadnji alikvot ne bi imel natančno 25ml.

21. Napišite vse 3 reakcije, ki povzemajo analizni postopek za določitev kalcija po titraciji z raztopino $KMnO_4$! Katere tri glavne faze postopka povzemajo te enačbe? Izpeljite formulo, po kateri bi pri tej določitvi izračunali množino kalcija! Pojasnite simbole in dopišite, kje dobimo posamezne podatke!

→ **reakcije:** -obarjanje: $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} + H_2O \rightarrow CaC_2O_4 \cdot H_2O$

-raztapljanje raztopine: $CaC_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + H_2C_2O_4$

-titracija: $5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

→ $\bullet C(Ca^{2+})$ – izračunamo $\bullet V(Ca^{2+})$ – znana količina vzorca $C(Ca^{2+}) = \frac{5 C(KMnO_4) \bullet$

$V(KMnO_4)$

$\bullet C(KMnO_4)$ - standardizacija $\bullet V(KMnO_4)$ – odčitamo iz birete $2 V(Ca^{2+})$

22. Zakaj moramo raztopino $KMnO_4$ standardizirati in kako moramo raztopino pripraviti, da se s časom njena sestava ne bo več spreminjala?

- Raztopino $KMnO_4$ standardiziramo zato, da ugotovimo njeno pravilno koncentracijo, saj že sama voda vsebuje snovi, ki z njo oksidirajo in tako nimamo podane točne koncentracije. Da se raztopina ne bi več spreminjala, mora ta v postopku dalj časa vreti.

23. Kaj uporabljamo za standardizacijo raztopine $KMnO_4$? Napišite kemijsko formulo te snovi! Napišite kemijsko enačbo, ki je osnova standardizacije! Izpeljite formulo, po kateri bi po posamezni standardizaciji izračunali resnično koncentracijo $KMnO_4$! Pojasnite vse simbole in dopišite, od kod bi dobili posamezne podatke!

→ potrebujemo posebno čist $Na_2C_2O_4$ (oksalat po Sørensenju), ki ga sušimo pri $105^\circ C$ in nato ohladimo

→ **kemijska enačba standardizacije:** $5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

→ $\bullet c(KMnO_4)$ – izračunamo $\bullet m(Na_2C_2O_4)$ – natehtamo $c(KMnO_4) = \frac{2 \bullet m(Na_2C_2O_4)}{5 M(Na_2C_2O_4) \bullet V(KMnO_4)}$

$\frac{m(Na_2C_2O_4)}{V(KMnO_4)}$

$\bullet V(KMnO_4)$ – titracija

$\bullet M(Na_2C_2O_4)$ – periodni s.

$5 M(Na_2C_2O_4) \bullet$

$V(KMnO_4)$

24. Zakaj je pomembno, da znamo določiti koncentracijo ClO^- ?

→ Razredčeno raztopino hipoklorita pripravimo z redčenjem varikine ali tehnične raztopine hipoklorita. Koncentracijo moramo znati določiti zato, ker se konc. ClO^- v teh dveh raztopinah s časom spreminja.

25. Naštejte stopnje, ki so skupne vsem jodometričnim titracijam!

→ večina titracij z $Na_2S_2O_3$ je posrednih, saj potekajo tako, da raztopini vzorca, ki vsebuje sestavino z oksidacijsko sposobnostjo, dodamo trdni KI v presežku

→ sestavina, ki jo določamo, reagira z I^- in ga oksidira v jod I_3^- , tega pa titriramo z raztopino tiosulfata

26. Napišite reakcije, ki opisujejo jodometrično določanje bakra! Izpeljite formulo, po kateri bi izračunali množino določenega bakra! Pojasnite simbole in dopišite, kje dobimo posamezne podatke!

→ **reakcije:** -raztopini Cu^{2+} dodamo KI : $2Cu^{2+} + 5I^- \rightarrow 2CuI + I_3^-$

-titracija z tiosulfatom: $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$

→ $\bullet c(S_2O_3^{2-})$ – standardizacija

$n(Cu^{2+}) : n(I_3^-) = 2 : 1$ in $n(I_3^-) : n(S_2O_3^{2-}) = 1 : 2$

$\bullet V(S_2O_3^{2-})$ – odčitamo iz birete

$n(Cu^{2+}) = n(S_2O_3^{2-}) = c(S_2O_3^{2-}) \bullet V(S_2O_3^{2-})$

27. Kako pri jodometričnih titracijah ugotavljamo končno točko titracije? Natančno razložite kemijsko dogajanje, ki je s tem povezano! Ali bomo v primeru, ko bomo ob koncu titracije dodali prevelik odmerek raztopine tiosulfata, vizualno lahko opazili, da smo vzorec pretitrirali? Utemeljite!

→ Za zanesljivejše ugotavljanje končne točke uporabljamo kot indikator škrobovico. Dodamo jo šele proti koncu titracije, saj škrob tvori intenzivno modro obarvan kompleks že z zelo majhno količino joda. Raztopina se popolnoma razbarva, čim se porabi ves jod in to je znak za končno točko titracije.

→ pretitracije ne bomo opazili, ker se, ko je raztopina že brezbarvna, njen videz ne spreminja več

28. Napišite reakcije, na katerih temelji jodometrično določanje hipoklorita? Izpeljite formulo, po kateri bi izračunali množino določenega hipoklorita! Pojasnite vse simbole in dopišite, od kod bi dobili posamezne podatke!

→ **reakcije:** -raztopini dodamo KI : $ClO^- + 3I^- + 2H^+ \rightarrow Cl^- + I_3^- + H_2O$

-titracija z tiosulfatom: $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$

→ $\bullet c(S_2O_3^{2-})$ – standardizacija

$n(ClO^-) : n(S_2O_3^{2-}) = 1 : 2$

$$\bullet V(S_2O_3^{2-}) - \text{odčitamo iz birete} \quad n(ClO^-) = \frac{1}{2} n(S_2O_3^{2-}) = \frac{1}{2} c(S_2O_3^{2-}) \cdot V(S_2O_3^{2-})$$

29. Zakaj moramo za pripravo raztopine tiosulfata prečiščeno vodo prekuhati in zakaj končni raztopini dodamo natrijev karbonat?

- **Prevreto prečiščeno vodo** uporabimo za pripravo raztopine tiosulfata zato, ker se v njej rade pojavijo bakterije. Vodo prevremo tudi zato, da odstranimo raztopljeni CO_2 , saj tiosulfat v kislem ni obstojen.
- **z dodatkom Na_2CO_3** zagotovimo nevtralni oz. rahlo bazičen pH in povečamo obstojnost raztopine

30. Katere tri najosnovnejše eksperimentalne stopnje so bile skupne večini postopkov za standardizacijo raztopin za titracijo? Na kakšen način ste pri vajah standardizirali raztopino tiosulfata? Napišite reakcije! Poudarite, katere stopnje so bile pri tej standardizaciji drugačne kot pri vseh drugih! Utemeljite, zakaj te standardizacije niste mogli opraviti na enak način kot druge!

- **skupne stopnje:** tehtanje čiste snovi, raztopitev te snovi in titracija raztopine s standardizirano snovjo
- **standardizacija** – opravimo jo tako, da najprej natehtamo KIO_3 in ga raztopimo v merilni bučki. Raztopini dodamo KI in HCl, jo prenesemo v erlenmajerico in titriramo s tiosulfatom. Ko se bližamo končni točki dodamo škrobovico – končno točko dosežemo, ko modra obarvanost izgine.
- **reakcije:** $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O$ in $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 3I^- + S_4O_6^{2-}$
- **drugačne stopnje** – KI (sestavina, ki jo določamo reagira z I^- in ga oksidira v I_3^-), HCl (nakisanje) in škrobovica (indikator). Standardizacije nismo opravili kot ostalih, ker spada med titracije z reducenti.

31. V nekaj točkah povzemite vse bistvene stopnje postopka za standardizacijo raztopine HCl! Napišite reakcijo! Izpeljite formulo, po kateri bi po posamezni standardizaciji izračunali pravo koncentracijo HCl! Pojasnite vse simbole in dopišite, od kod bi dobili posamezne podatke!

- **postopek** - natehtan Na_2CO_3 kvantitativno prenesemo v erlenmajerico in mu dodamo prečiščeno vodo ter bromkrezol zeleno. Raztopino titriramo z HCl, da se modra obarvanost spremeni v modro-zeleno. Nato raztopino segrejemo, da zopet dobimo modro barvo in nadaljujemo s titracijo do svetlo zelene.
- **reakcija:** $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2CO_3$
- **računanje:** $m(Na_2CO_3)$ – natehtamo $c(HCl) = \frac{2 \cdot m(Na_2CO_3)}{n(Na_2CO_3) \cdot V(HCl) - \text{titracija}} \quad n(HCl) = 2$

32. Kako s titracijo s HCl določimo hidrogenkarbonat v vzorcu? Napišite tudi reakcijo in kako iz volumna porabljenega HCl in iz koncentracije HCl izračunamo množino hidrogenkarbonata! Kako bi pred titracijo ugotovili, da je v vašem vzorcu hidrogenkarbonat in ne karbonat?

→ Vzorec prenesemo v erlenmajerico in z fenolftaleinom ugotovimo, če imamo HCO_3^- (nežna roza). Titriramo do razbarvanja in nato dodamo bromkrezol zeleno ter titriramo do modrozeleno.

→ **reakcija:** $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2CO_3$ $n(HCl) = n(HCO_3^-) = 5 \cdot c(HCl) \cdot V(HCl)$

33. Kako s titracijo s HCl določimo karbonat v vzorcu? Napišite tudi reakcijo in kako iz volumna porabljene HCl in iz koncentracije HCl izračunamo množino karbonata! Kako bi pred titracijo ugotovili, da je v vašem vzorcu karbonat in ne hidrogenkarbonat?

→ Vzorec prenesemo v erlenmajerico in z fenolftaleinom ugotovimo, če imamo CO_3^{2-} (rdečeroza). Titriramo do razbarvanja in nato dodamo bromkrezol zeleno ter titriramo do modrozeleno.

→ **reakcija:** $CO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2CO_3$ $n(CO_3^{2-}) = 1/2 n(HCl) = 5/2 \cdot c(HCl) \cdot V(HCl)$

34. Kako s titracijo s HCl določimo karbonat in hidrogenkarbonat v vzorcu? Kako iz volumnov porabljene HCl in iz koncentracije HCl izračunamo množino karbonata ter množino hidrogenkarbonata v vzorcu?

→ **titracija** – za titracijo CO_3^{2-} do HCO_3^- dodamo alikvotu vzorca zmesni indikator in nato titriramo do sivorožnatega tona. Za titracijo do ogljikove kisline H_2CO_3 pa dodamo drugemu alikvotu vzorca indikator bromkrezol zeleno in titracijo opravimo po ustaljenem postopku.

→ $V_1(HCl)$...z zmesnim indikatorjem $n(CO_3^{2-}) = 5 c(HCl) \cdot V_1(HCl)$
 $V_2(HCl)$...z bromkrezol zelenim $n(HCO_3^-) = 5 c(HCl) \cdot V(HCO_3^-) = 5 c(HCl) \cdot (V_2 - 2V_1)$

35. Zakaj dinatrijeve soli EDTA ne standardiziramo? Zakaj jo hranimo v polietilenski posodi?

→ **raztopine Na_2H_2Y ne standardiziramo**, saj je EDTA (H_4Y) kot kislina premalo topna v vodi

→ **EDTA hranimo v polietilenski posodi** zato, ker se iz stekla lahko izlužijo kovine, ki z EDTA tvorijo komplekse in tako spremenijo njeno prvotno koncentracijo.

36. Zakaj kalcija in magnezija z EDTA ne moremo titrirati ločeno? Napišite kemijski reakciji za titracijo teh dveh sestavin z EDTA!

→ **vzrok, da Ca^{2+} in Mg^{2+} ne moremo določiti ločeno** – kemijske značilnosti Ca^{2+} in Mg^{2+} kompleksa z EDTA se premalo razlikujejo. Potrebne selektivnosti ne moremo doseči niti z uravnavanjem pH.

→ **reakciji:** $Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow CaY^{2-} + 2H^+$ in $Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MgY^{2-} + 2H^+$

37. Opišite potek titracije z EDTA, s katero določite skupno koncentracijo kalcija in magnezija v vzorcu! Opredelite potrebne pogoje! Kako se v končni točki spremeni obarvanost indikatorja? Razložite, kaj je temu vzrok?

→ **potek** – v erlenmajerico odmerimo volumen dializne raztopine in ji dodamo prečiščeno vodo, malo puferne raztopine z pH 10 in noževno konico indikatorja eriochrom črno T. Ko se indikator raztopi dodamo magnezijev kompleksomat. Tako pripravljeno raztopino titriramo (iz vinsko rdeče v modro).

→ **poseben pogoj** – pH 10 (potreben za titracijo obeh sestavin hkrati) in magnezijev kompleksomat, ki je potreben za prepoznavanje končne točke saj Ca z indikatorjem ne tvori dovolj stabilnega kompleksa

38. Kako pripravimo magnezijev kompleksonat? Kje ga uporabimo in zakaj ga moramo dodati?

- **priprava** – zamešamo EDTA in $MgCl_2$. V erlenmajerico nato damo prečiščeno vodo, pufer s pH 10, eriokrom črno T in Mg kompleksonat – raztopina je pravilno pripravljena, če se obarva vijolično. Če pa je vinsko rdeča (EDTA) ali modra ($MgCl_2$), ji dodajamo ustrezno raztopino, da preide v vijolično.
- **uporaba** – pri skupni določitvi Ca in Mg, saj indikator ne daje dovolj stabilnega kompleksa s Ca in tako, če vzorec ne bi vseboval Mg ne moremo določiti končne točke – dodamo ga pred titracijo

39. Opišite potek določanja samega kalcija s titracijo z EDTA! Kako dosežemo selektivnost do magnezija? Kako se v končni točki spremeni obarvanost indikatorja? Kaj je temu vzrok?

- **potek** – odmerimo dializno raztopino in ji dodamo prečiščeno vodo, NaOH, indikator mureksid. To raztopino titriramo z EDTA – ob končni točki se barva spremeni iz rožnate v modro-vijolično.
- **selektivnost** – dosežemo z indikatorjem mureksid. Dokler je prisoten Ca, je mureksid z njim vezan v kompleks in raztopina je rožnata. Pri titraciji pa se prost Ca porablja in se veže v kompleks z EDTA. Mureksid ostane prost v raztopini, ko se ves Ca porabi – dosežena končna točka.

40. Kako na osnovi dveh titracij iz volumnov porabljene EDTA in iz koncentracije EDTA izračunamo množino kalcija in magnezija?

- V_1 ...z mureksidom $C(Ca^{2+}) = (C_{EDTA} \cdot V_1) / V_{vz} \rightarrow n(Ca^{2+}) = C(Ca^{2+}) \cdot V_{vz}$
- V_2 ...eriokrom črno T $V = V_2 - V_1 \rightarrow C(Mg^{2+}) = (C_{EDTA} \cdot V) / V_{vz} \rightarrow n(Mg^{2+}) = C(Mg^{2+}) \cdot V_{vz}$

41. Za vse praktične primere titracij, ki ste jih spoznali, oblikujte tabelo! V njej navedite določano sestavino, opredelite titracijo glede na vrsto reakcije, navedite indikator, opišite, kako se obarvanost spremeni v končni točki in razložite, kakšno kemijsko dogajanje je vzrok za to spremembo!

TITRACIJA	DOLOČANA SESTAVINA	OPREDELITEV TITRACIJE	INDIKATOR	KONČNA TOČKA	VZROK ZA SPREMEMBO
$KMnO_4$	Ca^{2+}	redoks	metil rdeče	rumena v roza	določimo preko oksalata
$Na_2S_2O_3$	ClO^-	redoks	škrobovica in KI	rumena v brezbarvno	jod se veže s škrobovico; ko se porabi se razbarva
HCl	HCO_3^- , CO_3^{2-}	nevtralizacijska	fenolftalein	temno, svetlo roza	/
	HCO_3^- in CO_3^{2-}	redoks	bromkrezol zeleno	modrozeleno	/
EDTA	Ca^{2+}	kompleksomet	mureksid	rožnata v modro-vijolično	ves Ca vezan v kompleks z mureksidom se porabi
	Mg^{2+} in Ca^{2+}	kompleksomet	eriokrom črno T	vinsko rdeča v modro	dokažemo skupno, ker se njuna kompleksa z EDTA premalo razlikujeta

III. vaja: MOLEKULARNA SPEKTROMETRIJA

1. Kaj je absorpcijski spekter in kaj vidimo iz njega? Kako ga dobimo?

→ Ko postopno presvetljujemo raztopino neke snovi s svetlobo različnih valovnih dolžin (λ) in merimo, za koliko se pri prehodu skozi raztopino zmanjša intenziteta svetlobe posamezne λ , lahko za to snov narišemo absorpcijski spekter – prikazuje nam odvisnost absorbanca ali transmittance od λ svetlobe. Dobljena krivulja pove, kako intenzivno snov absorbira vidno svetlobo v različnih predelih spektra.

2. Kaj je λ_{\max} in zakaj je pomembna?

→ λ_{\max} je pripadajoča valovna dolžina maksimuma absorpcije – značilnost posamezne snovi in podatek, ki ga moramo poznati, da lahko koncentracijo neke snovi v vzorcu določimo spektrometrično.

3. Napišite območja valovnih dolžin za posamezne obarvanosti svetlobe!

λ [nm]	450-460	470-490	500-550	560-570	580-600	610-650	660-730
BARVA	vijolična	modra	zelena	rumena	oranžna	rdeča	infra-rdeča

4. Če je vrednost transmittance visoka, potem raztopina snovi večinoma prepušča svetlobo, zato jo malo absorbira in bo absorbanca nizka.

5. Če je vrednost absorbanca visoka, potem raztopina snovi večinoma absorbira svetlobo, zato jo malo prepušča in bo transmittanca nizka.

6. Kaj je pri spektrometričnem merjenju tako imenovana slepa? Zakaj jo potrebujemo? Kako jo pripravimo in kako uporabimo ter kaj s tem dosežemo?

→ slepa je primerjalna raztopina – vzorec nadomestimo z enakim odmerkom prečiščene vode

→ priprava – pripravljena je po enakem postopku kot vzorec in kalibracijske raztopine, le da ne vsebuje sestavine, ki jo določamo. Pomen slepe je, da pri primerjalnem merjenju izničimo tisto, kar bi sicer h končni absorbanci doprinesle stene kivete, topilo in druge sestavine.

7. V petih točkah povzemite, kako poteka merjenje na spektrometru!

→ **preverjanje** – uporabljamo steklene filtre ali pa tekočinske standarde za absorbanco (CoSO_4)

→ **izražanje** – izrazimo jo z relativno napako merjene absorbance

14. Kako preverimo prisotnost tako imenovane tuje svetlobe in kaj je tuja svetloba?

→ **Je vsaka svetloba**, katere λ je drugačna od tiste, ki smo jo za neko meritev nastavili na spektrometru.

→ **prisotnost** – preverjamo jo z raztopino obarvanih snovi, ki so zelo koncentrirane. Značilnost teh raztopin je, da se vsa svetloba nastavljene valovne dolžine v raztopini absorbira in je nič ne pride skozi raztopino. Če torej zaznamo kakršnokoli transmitanco, je ta lahko edino posledica tuje svetlobe, ki jo snov ne absorbira ali pa jo, a v bistveno manjši meri. Uporabljamo raztopino K_2CrO_4 in CoSO_4 .

15. Kaj je izobestična točka? Prikažite jo na ustreznem grafu! Ne pozabite označiti abscise in ordinate! Od česa je bil odvisen podatek za valovno dolžino izobestične točke?

→ **To je točka**, v kateri se sekata krivulji dveh spektrov. Pri valovni dolžini izobestične točke imata obe obliki neke spojine enako absorbanco. Ker je valovna dolžina izobestične točke zelo natančno določena lahko izobestično točko nekaterih indikatorjev uporabljamo pri spektrometru za preverjanje pravilnosti valovne dolžine (**odvisna je od temperature**).

16. Kako pri spektrometričnem določanju neke sestavine dobimo kalibracijsko premico in kako jo uporabimo? Kaj vzamemo kot odvisno in kaj kot neodvisno spremenljivko? Koliko kalibracijskih raztopin je potrebnih za dovolj zanesljivo kalibracijsko premico in kaj mora za kalibracijske raztopine še veljati? Kdaj je določitev koncentracije neke sestavine v vzorcu najbolj zanesljiva?

→ **pri valovni dolžini maksimuma absorbcije** najprej določimo absorbanco kalibracijskih raztopin – v nasprotju z vzorcem zanje namreč natančno vemo, koliko snovi, ki jo določamo vsebujejo

→ **potrebujemo vsaj pet kalibracijskih raztopin**, od prve do zadnje raztopine pa se mora koncentracija ves čas povečevati za isto stopnjo, da jim določimo absorbanco (x... koncentracija, y...absorbanca)

→ **za pravilno določitev koncentracije** mora biti absorbanca vzorca znotraj območja absorbanca kalibr. raztopine, določitev pa bo najzanejslivejša, če bo absorbanca vzorca čimbolj v sredini tega območja

17. Napišite kemijske reakcije, na katerih temelji spektrometrično določanje klorida! Predpostavimo, da je koncentracija klorida v vašem vzorcu višja od najvišje koncentracije kalibracijske raztopine. Kako bi ravnali, da bi koncentracijo klorida v vzorcu kljub temu lahko pravilno določili? Kakšno ravnanje pa bi vodilo do napačnega rezultata in še, ali bi bil pri tem rezultat previsok ali prenizek?

→ **reakcije:** $\text{Hg}(\text{SCN})_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{HgCl}_2 + 2\text{SCN}^-$ in $\text{Fe}^{3+} + 2\text{SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$

→ **pravilno ravnanje** - prvotni vzorec razredčimo in na ta način lahko iz grafa odčitamo pravo vrednost

→ **napak ravnanje:** da premico na grafu podaljšamo in nato odčitamo koncentracijo (prenizek rezultat)

18. Kaj je osnovna naloga kivet pri spektrometričnem merjenju? Kateri 2 zahtevi veljata za kivete? Kako vstavljamo kivete v nosilec za kivete? Kako visoko jih napolnimo in kaj nato preverimo?

- **osnovna naloga** – kiveta določa dolžino poti svetlobe skozi raztopino
- **zahteve** – optični ploskvi morata biti vzporedni. Optične površine se nikoli ne dotikamo; kiveto primemo za stranske stene, ki imajo mat površine. Brišemo jih samo s posebnim papirjem za leče.
- **napolnimo jih do 2/3 višine** – nikakor ne višje sicer tekočino pri premikanju nosilca polijemo. Ko kiveto napolnimo preverimo, če so zunanje stene čiste in suhe ter če ni nobenega mehurčka.
- **vstavljanje** – pravilno jo vstavimo tako, da lahko svetloba pronica skozi prosojne stene

19. Na čem temelji delovanje batnih pipet, ki imajo stekleno kapilaro? Kaj določa odmerjeni volumen? Na kakšen način kalibriramo te pipete?

- **delovanje batnih pipet** – temelji na premikih bata, ki potuje v stekleni kapilari
- **odmerjeni volumen** – določata ga premik bata po dolžini in notranji premer kapilare
- **kalibriranje** – uporabljamo pripomoček, ki ima natančno določeno dolžino in tako tudi natančno določa končni položaj, ki ga mora doseči bat. Z vijakom hod bata uravnamo, da doseže pravi položaj.

IV. vaja: PLAMENSKA EMISIJSKA SPEKTROMETRIJA

1. Zakaj je plamenski spektrometer, s katerim ste se seznanili pri vajah, primer dvokanalnega, namenskega instrumenta?

- **Dvokanalen** – ker omogoča sočasno določanje dveh sestavin. **Namenski** – ker je posebej prilagojen določanju natrija in kalija v serumu, saj ob ustrezni kalibraciji, ki je natančno predpisana, omogoča neposredno odčitavanje koncentracije obeh sestavin v vzorcu.

2. Katere enote sestavljajo plamenski spektrometer?

- razpršilna komora → detektor z ojačitvijo signala
- gorilnik → enota za pretvorbo signala in prikaz rezultata meritve
- filterski monohromator → enota za fino regulacijo pretoka acetilena in zraka

3. Kakšna je v plamenskem spektrometru vloga razpršilne komore?

- V njej se ustvari pravilna zmes zraka, acetilena in zelo majhnih kapljic vzorca. Tok zraka je usmerjen v vrh kapilare, skozi katero prehaja vzorec, ki se tako razprši. Zmes acetilena in zraka z razpršenim vzorcem, prehaja skozi gorilnik. Večji del vzorca kondenzira na stenah komore in izteka skozi sifon.

4. Kaj so in kakšno vlogo imajo v plamenskem spektrometru interferenčni filtri?

- Če merimo intenzivnost svetlobe dveh valovnih dolžin, uporabimo za vsak določen element ustrezen interferenčni filter - imajo lastnost, da prepuščajo svetlobo v ozkem pasu okrog nekih valovnih dolžin.

5. Kako je pri plamenskem spektrometru z linearno odvisnostjo med koncentracijo elementa in intenzivnostjo emitirane svetlobe?

- **Odvisnost med koncentracijo in intenzivnostjo emitirane svetlobe**, ki ima za posamezen element značilno valovno dolžino (λ), je linearna le v določenem predelu plamena, pri določenih pogojih v plamenu in le v omejenem koncentracijskem območju.

6. Opišite, kako poteka kalibracija plamenskega spektrometra za določanje natrija oz. kalija v serumu! Kakšen kalibracijski material moramo uporabiti?

- Uporabimo matrični kalibracijski material, ki vsebuje Na, K in Ca – za določanje Na ga razredčimo 200x, za K pa 20x. V plamen razpršimo matrično kalibracijsko raztopino za Na in izberemo ustrezno ojačitev signala. V plamen nato razpršimo vodo, da gre kazalec na ničlo – ta dva postopka večkrat ponovimo, da bodo vrednosti stabilne (zadnja mora biti voda). Nato odčitamo koncentracijo za Na.
- Za K je postopek isti, le da uporabimo matrično kalibrirano raztopino za K in odčitamo koncentracijo.

7. Opišite, kako je pri določanju kalija s plamenskimi emisijskim spektrometrom vplivala na rezultat določitve uporaba nepravilnega kalibracijskega materiala! V čem je bila v kemijski sestavi razlika med predpisanim matričnim in "neustreznim" kalibracijskim materialom? Kaj jima je bilo skupno?

- **Neustrezna kalibracijska raztopina** – vsebuje NaCl 200x in KCl 20x razredčen. Za določanje Na in K tudi vzorec redčimo po istem postopku. V teh dveh posameznih raztopinah je koncentracijska raven Na in K enaka kot v matričnem kalibracijskem materialu. Razlika je le v tem, da matrični material vsebuje še Ca, neustrezen pa ne. **Pri K se je koncentracija povečala za dvakrat.**

V. vaja: pH-METRIJA

1. Zakaj je za pravilno merjenje pH vedno potrebna dvotočkovna kalibracija? Kako jo opravimo in kako jo upoštevamo, da pravilno določimo pH vzorca?

- **Za pravilno kalibracijo pH-metra** sta potrebna 2 standardna pufera s takšnim pH, da bodo izmerjene vrednosti za vzorec ležale med obema. Postopek začnemo s pufrom, ki ima pH bližje nevtralnemu.
- Najprej na pH-metru odčitamo pH prvega pufera, ki pa navadno odstopa od prave vrednosti – vrednost zato elektronsko uravnavamo na predpisano, toda še vedno ne moremo trditi, da bodo vrednosti pH pravilne, saj te raztopine ne bodo imele enakega pH kot kalibracijski pufer. Zato uporabimo še drug kalibracijski pufer, pri katerem pH samo odčitamo. Če odčitana vrednost odstopa od pravilne moramo napraviti korekcijo – iz podatkov za dve točki izračunamo enačbo premice. V našem primeru bodo vrednosti odčitane iz pH-metra na x-osi, pravilne vrednosti pH pa na y-osi. Pri prvem pufri bo $x=y$!

2. Kako pri merjenju pH pravilno upoštevamo resnično temperaturo v prostoru (dva odgovora)? Pojasnite tudi vzroke!

- Vsi pufri in merjene raztopine morajo imeti enako temperaturo. V klinični kemiji pogosto merimo pH pri 37°C, sicer pa večinoma pri sobni T. Kemijska ravnotežja so odvisna od T, zato vedno iz podatkov o pufri razberemo pravo pH vrednost za dane pogoje in jo uporabimo pri kalibraciji pH-metra.
- temperaturo pravilno nastavimo tudi na pH-metru, saj bo edino tako zagotovljena pravilnost rezultata

3. Kako kombinirano elektrodo pravilno pripravimo za merjenje pH?

- Najprej jo za nekaj ur postavimo v prečiščeno vodo, nato pa tik pred začetkom merjenja odpremo čep, ki zapira odprtino, skozi katero v elektrodo občasno dolijemo predpisano raztopino elektrolita. S tem dosežemo, da lahko raztopina, s katero je elektroda napolnjena, odteka skozi keramično frito.

4. Kaj je merilno območje elektrode in kaj ste glede tega območja ugotovili pri vaji? Katerih pH vrednosti ne moremo pravilno izmeriti z navadnimi pH elektrodami. Kakšne elektrode uporabljamo za te meritve in po čem se razlikujejo od navadnih pH elektrod?

→ **merilno območje elektrode** – je eden od osnovnih podatkov, s katerim se seznanimo, kadar izbiramo elektrode. Merilno območje je torej območje, v katerem bo elektroda lahko pravilno določila pH.

→ **vprašljivo je merjenje pH** zelo kislih in zelo bazičnih raztopin – torej imajo ožje merilno območje

5. Kakšen je predznak napake, če merimo pH zunaj merilnega območja elektrode?

a) v preveč kislem je +

b) v preveč bazičnem je –

6. Za pravilno določitev pH vzorca moramo poprej opraviti dvotočkovno kalibracijo, pri kateri moramo upoštevati temperaturo v prostoru. Pri merjenju mora biti pH vzorcev znotraj merilnega območja elektrode in med pH vrednostima obeh kalibracijskih raztopin. Če smo v postopku kalibracije ugotovili, da dejanska strmina elektrode odstopa od teoretične, moramo vrednosti, ki smo jih za vzorce odčitali na pH-metru, kasneje uravnati ali grafično popraviti.

7. Izračunajte pH pufra, ki ste ga pripravili iz 12 ml raztopine kalijevega dihidrogenfosfata in iz 8 ml raztopine natrijevega hidrogenfosfata, če je bila koncentracija obeh osnovnih raztopin **0,03 mol/L!**

$$\rightarrow \text{pK}_a = -\log K_a = -\log(6,3 \cdot 10^{-8}) = 7,2$$

$$\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log(C_{\text{soli}} / C_{\text{kislina}}) = 7,2 + \log(8\text{ml} / 12\text{ml}) = 7,024$$

8. pH pufra, ki je bil pripravljen iz kalijevega dihidrogenfosfata (KH_2PO_4) in iz natrijevega hidrogenfosfata (Na_2HPO_4), je 6,8. Kakšno je množinsko razmerje obeh sestavin?

$$\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log(C_{\text{soli}} / C_{\text{kislina}}) \rightarrow 6,8 = 7,2 + \log(n_{\text{soli}} / n_{\text{kislina}}) \rightarrow 6,8 - 7,2 = \log(n_{\text{soli}} / n_{\text{kislina}})$$

$$\rightarrow -0,4 = \log(n_{\text{soli}} / n_{\text{kislina}}) \rightarrow 10^{-0,4} = n_{\text{soli}} / n_{\text{kislina}} \rightarrow n_{\text{soli}} / n_{\text{kislina}} = 2/5 \rightarrow \mathbf{n_{\text{soli}} : n_{\text{kislina}} = 5 : 2}$$

9. Puffer, ki je bil pripravljen iz KH_2PO_4 in iz Na_2HPO_4 ima pH 7,1. Koncentracija prve sestavine je **0,042 mol/L**. Kolikšna je koncentracija druge sestavine?

$$\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log(C_{\text{soli}} / C_{\text{kislina}}) \rightarrow 7,1 = 7,2 + \log(C_{\text{soli}} / 0,042) \rightarrow 7,1 - 7,2 = \log(C_{\text{soli}} / 0,042)$$

$$\rightarrow 0,1 = \log(C_{\text{soli}} / 0,042) \rightarrow 10^{0,1} = C_{\text{soli}} / 0,042 \rightarrow \mathbf{C_{\text{soli}} = 1,26 \cdot 0,042 = 0,053 \text{ mol/L}}$$

10. Skupna koncentracija KH_2PO_4 in Na_2HPO_4 v puforni raztopini je **0,06 mol/L**, pH pa je **6,85**. Kolikšna je koncentracija posamičnih sestavin?

$$\rightarrow \text{pH} = \text{pK}_a + \log(C_s / C_k) \rightarrow 6,85 = 7,2 + \log(C_s / (0,06 - C_s)) \rightarrow -0,35 = \log(C_s / (0,06 - C_s))$$

$$\rightarrow 10^{-0,35} = C_s / (0,06 - C_s) \rightarrow 0,45(0,06 - C_s) = C_s \rightarrow 0,027 - 0,45C_s = C_s \rightarrow 0,027 = 1,45C_s$$

$$\rightarrow \mathbf{C_s = 0,019 \text{ mol/L} \quad \text{in} \quad C_k = 0,06 - C_s = 0,06 - 0,019 = 0,041 \text{ mol/L}}$$