

Univerza v Mariboru
Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Mitja Kolar

Osnove kvantitativne analizne kemije I

Prenovljena elektronska izdaja navodil za vaje

Maribor, december 2008

KOLAR, Mitja

Osnove kvantitativne analizne kemije I :

Prenovljena elektronska izdaja navodil za vaje / Mitja Kolar. - Maribor :

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 2008

Naslov: Osnove kvantitativne analizne kemije I

Avtor: doc. dr. Mitja Kolar, univ. dipl. ing. kem.

Vrsta publikacije: Prenovljena elektronska izdaja navodil za vaje

Strokovna recenzenta: prof. dr. Darinka Brodnjak Vončina, prof. dr. Kurt Kalcher

Zahvala

Prof. dr. Darinki Brodnjak Vončina, prof. dr. Danilu Dobčniku in prof. dr. Kurtu Kalcherju se zahvaljujem za koristne nasvete, pripombe in pomoč pri nastajanju prenovljene elektronske izdaje navodil za vaje Osnove kvantitativne analizne kemije I.

doc. dr. Mitja Kolar

Maribor, december 2008

Namesto uvoda

Navodila za vaje Osnove kvantitativne analize kemije I so študijsko gradivo za opravljanje laboratorijskih vaj pri predmetu Analizna kemija I prenovljenega prvostopenjskega bolonjskega programa kemijske tehnologije na Fakulteti za kemijo in kemijsko tehnologijo Univerze v Mariboru. Vsebujejo napotke za eksperimentalno delo, teoretske osnove, izpeljave izračunov in kemijske reakcije. Laboratorijskim vajam, ki jih študenti izvajajo, so dodane aplikacije s področja volumetrijske in gravimetrijske kvantitativne analize.

Navodilom so dodana: navodila za varno delo v laboratoriju, pregled simbolov nevarnih snovi, napotki za prvo pomoč, inventarni list, slike osnovnega inventarja, pregled enot mednarodnega sistema merskih enot SI, angleško-slovenski terminološki slovarček izrazov s področja analize kemije in podrobna navodila za opravljanje vaj Analizna kemija I.

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

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

- ⇒ V laboratoriju vedno nosimo zaščitno - delovno haljo.
- ⇒ Pri delu v laboratoriju uporabljamo zaščitna očala s stransko zaščito.
- ⇒ Dolge lase povežemo v čop.
- ⇒ Hrane in pijače v laboratoriju ne hranimo in ne uživamo.
- ⇒ Pred eksperimentalnim delom se seznanimo z lastnostmi spojin, ki jih bomo uporabljali (strupenost, vnetljivost, eksplozivnost itd.). Upoštevamo simbole za nevarne snovi.
- ⇒ Pri delu z jedkimi ali strupenimi snovmi ter vročimi ali hladnimi predmeti smo posebej previdni in uporabljamo ustrezne dodatne zaščitne rokavice.
- ⇒ Hlapne in zdravju škodljive snovi vedno hranimo in odmerjamo izključno v digestoriju.
- ⇒ Vse raztopine pipetiramo le z nastavkom za pipetiranje.
- ⇒ Odvečne količine reagentov nikoli ne vračamo v originalno embalažo.
- ⇒ Odpadnih spojin ne izlivamo v komunalne odtoke (pomivalna korita) ali jih odlagamo skupaj s komunalnimi odpadki ampak jih zbiramo v posebnih posodah (navodila tehničnega sodelavca in asistenta).
- ⇒ Vse poškodbe s kemikalijami in druge nesreče pri delu v laboratoriju takoj sporočimo asistentu.
- ⇒ Po končanem delu si roke temeljito speremo z vodo in milom.

Obvezna oprema za delo v laboratoriju:

- zaščitna - delovna halja,
- zaščitna očala s stransko zaščito,
- zaščitne rokavice,
- nastavek za pipetiranje.

Simboli za nevarnost na embalaži nevarnih snovi

T+



ZELO STRUPENO

T



STRUPENO

C



JEDKO

Xn



ZDRAVJU ŠKODLJIVO

Xi



DRAŽILNO

E



EKSPLOZIVNO

O



OKSIDATIVNO

F+



ZELO LAHKO VNETLJIVO

F



LAHKO VNETLJIVO

N



OKOLJU NEVARNO

Navodila za prvo pomoč

POŠKODBE OČI z jedkimi snovmi

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

DRUGE POŠKODBE Z JEDKIMI SNOVMI

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

OPEKLINE IN POŠKODBE Z PARO

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

RANE, ODRGNINE, VREZNINE, KRVAVITVE

- poškodovano površino očisti z asptično tekočino, prekrij s sterilno gazo in poveži s sterilnim povojem
- krvavitve poskušaj zaustaviti s kompresijskim zavojem

V primeru kakršnekoli nezgode ali nesreče v laboratoriju o tem obvesti asistenta - vodjo laboratorijskih vaj in tehnično osebje!

Laboratorijski inventar in izjava študenta

Ime in priimek študenta:

Vpisna številka:

Laboratorij / delovno mesto:

Laboratorijski inventar sem prejel dne:,,

Laboratorijski inventar sem oddal dne:,,

Zaporedna številka	Število	Vrsta steklovine	Opombe
1.	2	Posoda za hranjenje reagentov 1000 mL	
2.	2	Steklena puhalka 500 mL in 1000 mL	
3.	4	Erlenmajerica 1000 mL in 300mL	
4.	2	Merilna bučka 100 mL, 250 mL	
5.	1	Merilni valj 100mL	
6.	1	Bireta 50 mL	
7.	2	Pipeta 20 mL (merilna), pipeta 20 mL (polnilna)	
8.	1	Lijak navadni	
9.	2	Lijak za filtriranje	
10.	2	Čaši 400 mL	
11.	2	Čaši 250 mL	
12.	1	Tehtič	
13.	3	Urna stekla	
14.	2	Lončka za žarjenje	
15.	2	Stekleni palčki	
16.	1	Plinski gorilnik	
17.	1	Trinožno stojalo	
18.	1	Keramična mreža	
19.	1	Trikot za žarjenje	
20.	2	Obročča za filtriranje	
21.	1	Prižema za bireto	

Izjava študenta:

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

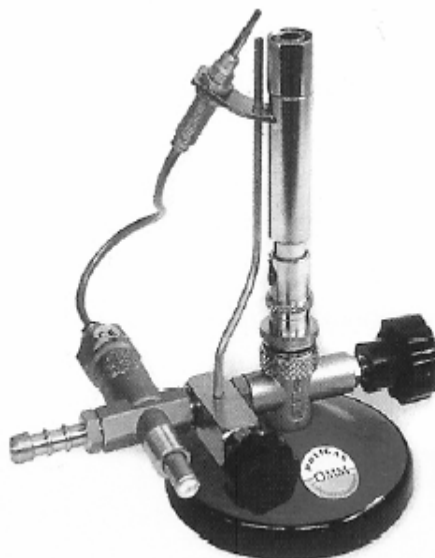
V Mariboru, dne:,,

Podpis študenta

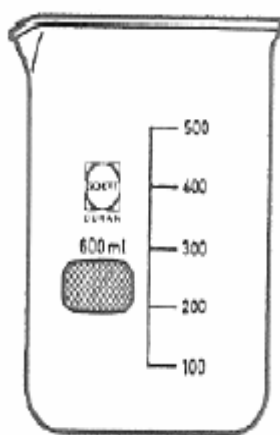
Slikovni prikaz osnovnega laboratorijskega inventarja



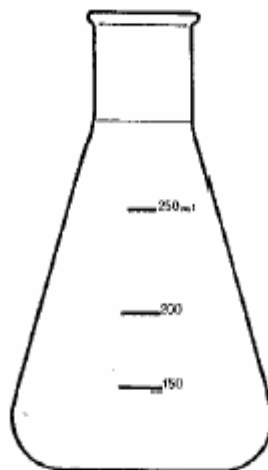
Nastavek za pipetiranje



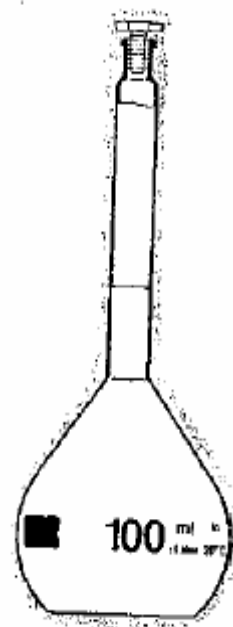
Plinski gorilnik



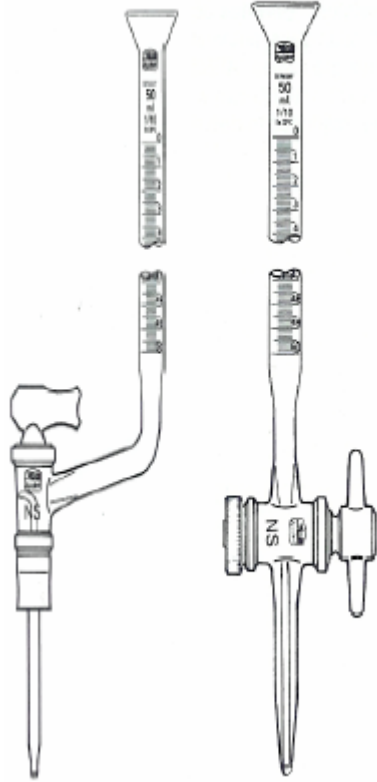
500 mL čaša



250 mL erlenmajerica



100 mL merilna
bučka



50 mL bireti



5 mL merilna pipeta



10 mL polnilna pipeta



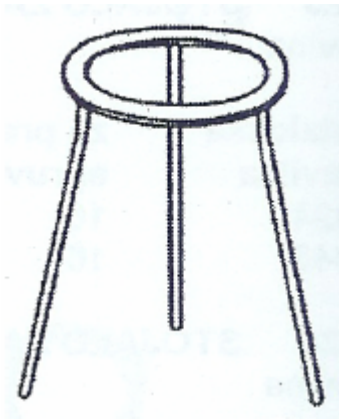
100 mL merilni valj



Obroč za filtriranje



Tehtalna žlička



Trinožno stojalo



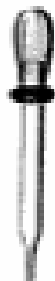
Puhalka (PVC)



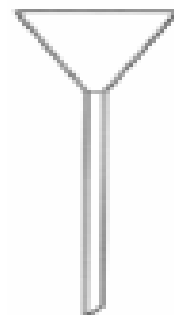
Presesalna bučka



Steklenička za indikator



Kapalka



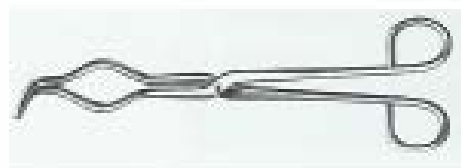
Stekleni lij



Urno steklo



Izparilnica



Klešče za žarilne lončke

1	MERILNE NAPAKE IN VREDNOTENJE ANALIZNIH REZULTATOV	1
2	OSNOVNI MERILNI POSTOPKI PRI KVANTITATIVNEM ANALIZNEM DELU	4
2.1	Tehtanje	4
2.2	Merjenje prostornine	4
2.3	Sušenje, žarjenje in hlajenje	5
3	VOLUMETRIJSKA ANALIZA	7
3.1	Standardne raztopine	7
3.2	Delitev titracij in določitev končne točke titracij	8
3.3	Nevtralizacijske titracije	8
3.3.1	Standardizacija klorovodikove kisline	8
3.3.2	Standardizacija in določanje koncentracije natrijevega hidroksida	10
3.3.3	Določanje zmesi natrijevega karbonata(IV) in natrijevega hidroksida	11
3.3.4	Določanje koncentracije žveplove(VI) kisline	12
3.3.5	Določanje amoniaka	13
3.4	Obarjalne titracije	13
3.4.1	Standardizacija srebrovega nitrata in določanje koncentracije kloridnih ionov	13
3.5	Oksidacijsko-redukcijske titracije	14
3.5.1	Standardizacija kalijevega tetraoksomanganata(VII)	14
3.5.2	Določanje železa	16
3.5.3	Jodimetrične in jodometrične titracije	17
3.5.4	Standardizacija natrijevega tiosulfata(VI)	17
3.5.5	Določanje kalijevega dikromata(VI)	18
3.5.6	Kemijska poraba po kisiku	19
3.5.7	Določanje bakra	20
3.5.8	Določanje vitamina C	21
3.6	Kompleksometrične titracije	22
3.6.1	Titracije z EDTA	23
3.6.2	Priprava standardne raztopine EDTA in določanje magnezija	24
3.6.3	Določanje trdote vode	24
3.6.3.1	Določanje karbonatne trdote vode (K_t)	25
3.6.3.2	Določanje nekarbonatne (N_t) in skupne trdote vode (S_t)	25
3.6.3.3	Določanje kalcijeve (Ca_t) in magnezijeve (Mg_t) trdote vode	25
4	GRAVIMETRIJSKA ANALIZA	26
4.1	Gravimetrično določanje sulfatnih ionov	26
4.2	Gravimetrično določanje kalcijevih ionov	27
5	VIRI	29
6	PRILOGE	30
6.1	Terminološki slovarček izrazov s področja analize kemije	30
6.2	Enote mednarodnega sistema merskih enot SI	31
6.3	Predpone za desetiške večkratnike	31
6.4	Navodila za varno delo v kemijskem laboratoriju	32
6.5	Navodila za opravljanje vaj Analizna kemija I	33

1 MERILNE NAPAKE IN VREDNOTENJE ANALIZNIH REZULTATOV

V analizi kemiji ločimo *kvalitativne in kvantitativne* merilne postopke. Pri kvalitativnih meritvah nas zanima, katera snov (analit) se nahaja v našem vzorcu. Pri večini meritev podatek o vrsti analita ne zadostuje, ampak nas zanima tudi njegova kvantitativna vrednost (koncentracija, masa).

Merilni postopek sestavljajo izbira metode, vzorčenje, priprava in obdelava vzorca, meritev ter transformacija in obdelava merilne količine. Posamezne stopnje še tako enostavnega analiznega postopka so vedno podvržene napakam. Napake se odražajo v merilni negotovosti pri določanju koncentracije analita. To pomeni, da je vsak eksperimentalno določen rezultat vedno le približek neke prave vrednosti, ki pa je seveda ne poznamo. Da bi se čim bolj približali pravi vrednosti, moramo poznati vrste napak, njihov izvor in jih ustrezno minimizirati. Napake delimo na *očitne, naključne in sistematične napake*.

Pri *očitnih napakah* nastopajo v analiznem postopku velike motnje, tako da je potrebno ponoviti celoten eksperiment. Vzorcju lahko dodamo napačen ali kontaminiran reagent, meritev lahko prekine izpad električne energije ali motnja pri delovanju instrumenta. Tovrstne napake se dogajajo v vseh vrstah laboratorijev, vendar sta njihova velikost in izvor enostavno določljiva. Kadar v postopku napravimo očitno napako, rezultat meritev seveda ni uporaben in ga zavržemo.

Naključne napake so posledica nenatančnosti posameznih merilnih stopenj. Kadar analizo ponovimo, so odstopanja rezultatov relativno majhna in enakomerno razpršena okoli srednje vrednosti rezultatov. Njihov izvor je v majhnih spremembah eksperimentalnih parametrov, kot so nihanja temperature, tlaka, vlažnosti, napetosti ali intenzitete svetlobe. Procesi so naključni in neodvisni od našega dela, zato jih obravnavamo s statističnimi metodami.

Sistematične napake so posledica neočitnih napak v analiznem postopku. Povzročajo orientiran odmik celotne serije rezultatov od prave vrednosti. Glavni viri sistematičnih napak so: napake metod, osebne in instrumentalne napake. Pri volumetričnih analizah so napake metod posledica nečistoč v uporabljenih kemikalijah, nepravilne izbire indikatorja, standarda ali reagenta. Pri gravimetričnih določitvah so napake metod posledica soobarjanja, topnosti oborin ali nestehiometričnega obarjanja. Osebne napake nastanejo zaradi barvne slepote, nepravilno odčitane merilne količine (volumna na bireti) ali nepravilno določene končne točke titracije. Instrumentalne napake nastanejo zaradi napak pri delu z laboratorijskimi pripomočki in instrumenti (kalibracija instrumentov – pH-metrov ali steklovine – pipet, merilnih bučk). Pri volumetrijski in gravimetrijski analizi so lahko instrumentalne napake tudi odstopanja eksperimentalnih pogojev od dejanskih (odstopanje temperature pri sušenju standardov ali žarjenju oborin). Sistematične napake minimiziramo z uporabo standardnih metod in standardnih analiznih postopkov, referenčnih materialov in medlaboratorijsko primerjavo.

Pri vrednotenju in statistični obdelavi analiznih rezultatov uporabljamo številne nove pojme in definicije. Med temi bomo obravnavali samo najosnovnejše: natančnost, točnost, srednja vrednost, standardni in relativni standardni odmik, absolutna in relativna napaka.

Naključne napake lahko ovrednotimo statistično, kadar opravimo zadostno število analiz.

Srednja vrednost – \bar{x} je definirana kot aritmetična sredina, povprečje ali vsota rezultatov analiz, deljena s številom opravljenih analiz – N .

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

Standardni odmik – s je merilo za natančnost analiz. Manjša vrednost s pomeni večjo natančnost, večja vrednost s pa manjšo natančnost opravljenih analiz.

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

Pri zapisu rezultata vedno podajamo srednjo vrednost **na toliko decimalnih mest, kot jih zanesljivo poznamo**. Zadnje zapisano decimalno mesto je tisto, na katerem se začne nenatančnost analize – standardni odmik.

Relativni standardni odmik – RSD je kvocient med standardnim odkikom in srednjo vrednostjo. Podajamo ga v odstotkih in služi za primerjavo natančnosti rezultatov, ki imajo različne merske enote ali velikost.

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \%$$

Absolutna napaka – A_N je definirana kot razlika med srednjo in pravo vrednostjo – μ .

$$A_N = \bar{x} - \mu$$

Ker prave vrednosti seveda ne poznamo, pri izračunu absolutne napake uporabimo sprejeto vrednost, ki jo ponavadi dobimo s pomočjo standardizacije. Tudi ta je lahko podvržena sistematični napaki, zato je vrednost absolutne napake težko določljiva.

Z absolutno napako je povezana točnost analiz. Analize so zelo točne, kadar se srednja vrednost zelo približa pravi in je izračunana absolutna napaka majhna.

Relativno napako – R_N izražamo v odstotkih in je definirana kot kvocient razlik srednje in prave vrednosti s pravo vrednostjo.

$$R_N = \frac{\bar{x} - \mu}{\mu} \times 100 \%$$

Tudi pri izračunu relativne napake prave vrednosti ne poznamo in jo nadomestimo s sprejeto vrednostjo.

Zaradi velikega števila analiz in množice podatkov o strukturi in koncentraciji analitov v vzorcu se je za obdelavo rezultatov kot smer analizne kemije razvila nova veda – kemometrija. Kemometrija s statističnimi vrednotenji rezultatov in matematičnimi modeli obravnava analizne rezultate in omogoča, da dobimo v kratkem času iz množice kemijskih podatkov ocenjeno merilno negotovost. S kemometričnimi metodami lahko načrtujemo eksperimentalno delo, obravnavamo kompleksne povezave med vzorci ali preizkušamo reprezentativnost in zanesljivost analiz. Vsa našeta področja obravnavajo kemometrijski literaturni viri.

2 OSNOVNI MERILNI POSTOPKI PRI KVANTITATIVNEM ANALIZNEM DELU

2.1 Tehtanje

Najpomembnejši instrument, s katerim je neposredno povezano kvantitativno določanje, je tehtnica. Od tehtanja je odvisna točnost in natančnost celotnega analiznega postopka. V analiznih laboratorijih najpogosteje uporabljamo elektronske tehtnice, s katerimi lahko zatehtamo maso do 10^5 g natančno.

Elektronsko tehtnico sestavlja posebna valjasta tuljava, ki je v osnovni legi uravnotežena v magnetnem polju. Pri tehtanju pride do odmika tuljave iz ravnotežne lege, ki ga spremlja občutljiva fotocelica, ali pa odmik povzroči spremembo napetosti, ki jo izmeri digitalni voltmeter.

Proizvajalci merilne opreme izdelujejo tehtnice in uporabljajo različne pristope pri določanju mase, npr. piezoelektrične kristale. Vse tehtnice pa sestavljajo elektronske in mehanske komponente, ki jih krmili programska oprema. Za uporabo v analiznem laboratoriju moramo pri izbiri tehtnice upoštevati tehtalno območje, občutljivost, natančnost, točnost in ponovljivost tehtanja. V tehtalnem prostoru spremljamo spremembo zračne vlažnosti, temperature in tlaka, saj vsi trije parametri vplivajo na natančnost tehtanja. Tehtalni prostor naj bo ločen od laboratorijskega dela, saj tako zmanjšamo vpliv korozivne atmosfere na občutljive dele tehtnic in tako podaljšamo njihovo življenjsko dobo. Tehtnice namestimo na samostojno in stabilno podlago (kamnito ploščo, ki zmanjšuje zunanje vplive zaradi tresljajev, kot so hoja, promet in prepih).

2.2 Merjenje prostornine

Za določanje prostornine ali volumna raztopin uporabljamo umerjeno steklovino in druge laboratorijske pripomočke, ki omogočajo natančno, ponovljivo in hitro odmerjanje željenega volumna.

Merilni valji (med 5 ml in 5000 ml) se uporabljajo za hitro odmerjanje volumna. Manjša natančnost pri določitvah volumna ne sme vplivati na rezultat analize. Zato merilne valje uporabljamo pri dodajanju volumnov v prebitku, pri pripravi raztopin pred standardizacijo in za odmerke pri spiranju.

Za natančnejše odmerjanje volumnov raztopin (od 0,1 μ l do 200 ml) uporabljamo *pipete*. Delimo jih na *polnilne pipete*, *merilne pipete*, *birete* in *mikropipete*.

Polnilne pipete spoznamo po razširjenem osrednjem delu, z njimi pa lahko odmerimo samo točno določen volumen raztopine. Nasprotno lahko z *merilno pipeto* dodajamo poljubne prostornine raztopin ob manjši natančnosti dodatkov. Polnilne in merilne pipete so izdelane tako, da raztopina iz njih izteka popolnoma samodejno, **zato pipet nikoli ne izpihavamo.**

Birete so merilne pipete, ki imajo na iztoku stekleni ali teflonski ventil, ta pa omogoča dodajanje majhnih volumnov, najpogosteje 0,1 ml ali 0,05 ml. Pri uporabi pipet in biret nastavimo ničlišče vedno na spodnji menisk raztopine. Izjema so intenzivno obarvane ali neprosojne raztopine, kjer nastavimo ničlišče na zgornji menisk raztopine. Birete, redkeje tudi merilne pipete, lahko imajo na zadnji strani v steklo zataljeno tanko modro črto. Leta se zaradi loma svetlobe ob raztopini zoži v kazalo, ki služi za umeritev birete in lažjo določitev ničlišča. Takšne birete se imenujejo Schelbachove birete in omogočajo določitev volumnov tudi do 0,005 ml natančno.

Mikropipete so batne pipete, pri katerih iztisnjen zrak bata v plastičnem nastavku nadomesti ustrezen volumen raztopine. Merilno območje mikropipet je od 0,1 μ l do 5 ml. Zaradi enostavne menjave nastavkov so posebno primerne za delo v sterilnem okolju ter pri ponavljajočih dodajanjih reagentov in analitov.

Merilne bučke se uporabljajo za natančno redčenje raztopin v območju med 5 ml in 2000 ml in so umerjene pri temperaturi 25 °C. Ker je prostornina raztopin odvisna od temperature, je potrebno pri spremembi temperature merilno bučko ponovno umeriti ali raztopino segreti oziroma ohladiti na temperaturo umerjanja.

Pri odmerjanju volumna je natančnost odvisna tudi od kakovosti izdelane steklovine. Delimo jo v kakovostne razrede A, B in C. Steklovina razreda A je najkvalitetnejša in se uporablja, kadar želimo v analiznem postopku znižati napako, ki nastane zaradi redčenja raztopin (standardni postopki, validacije analiznih metod, medlaboratorijske analize). Pri odmerjenem volumnu v 50, 100 in 250 ml merilnih bučkah znaša merilna napaka 0,12, 0,10 in 0,06 %. Steklovino razreda B uporabljamo pri vsakdanjem delu, njena natančnost za navedene volumne je 0,24, 0,20 in 0,12 %. Natančnost izbranih volumnov, izmerjenih s steklovino razreda C, znaša 0,36, 0,30 in 0,25 %, kar je za delo v analiznih laboratorijih premalo natančno.

2.3 Sušenje, žarjenje in hlajenje

Za sušenje v laboratoriju uporabljamo električne sušilnike, ki so grajeni za temperature do 250 °C. Sušilniki so opremljeni z regulatorji temperature in termometri. Uporabljajo se za sušenje steklovine in sušenje snovi do konstantne mase, niso pa primerni za izparevanje raztopin.

Oborine žarimo v električnih žarilnih pečeh. Čas in temperatura (med 400 in 1200 °C) žarjenja sta odvisna od vrste oborine. Oborine žarimo v keramičnih ali platinastih žarilnih lončkih. Prazne žarilne lončke pred žarjenjem oborine očistimo, posušimo, stehamo in primerno označimo. Kadar oborino filtriramo skozi filtrirni papir, ga pred žarjenjem v žarilnem lončku na trinožnem stojalu plinskega gorilnika upepelimo. Gorenje filtrirnega papirja preprečimo tako, da lonček po potrebi pokrijemo z urnim steklom. Pri upepelitvi filtrirnega papirja pazimo na morebitne izgube oborine. Pri prenosu vročih žarilnih lončkov uporabljamo posebna zaščitna sredstva (izolacijske rokavice in laboratorijske klešče z dolgim ročajem). Prežarjene lončke previdno namestimo v eksikator, ki ga ne

zapremo takoj, saj lahko nastane podtlak.

Posušene snovi hladimo in hranimo v eksikatorju. Eksikator je steklena posoda s pokrovom, ki ima na 1/3 višine od dna nameščeno keramično ali stekleno ploščo. Pod ploščo je prostor za sušilno sredstvo, ki je brezvodni CaCl_2 , CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ali P_4O_{10} . Na ploščo odložimo vzorec in eksikator zapremo tako, da pokrov počasi s strani potiskamo proti središču. Rob pokrova in eksikator morata biti primerno tesnjena z laboratorijsko mastjo za obruse. Pri odpiranju držimo z eno roko spodnji del eksikatorja in počasi odmikamo pokrov na stran. Eksikator prenašamo previdno, v vodoravni legi tako, da držimo oba dela eksikatorja tesno skupaj.

3 VOLUMETRIJSKA ANALIZA

V kemiji uporabljamo volumetrijske metode v vseh vrstah analiznih, industrijskih, kliničnih in raziskovalnih laboratorijev. Volumetrijske metode temeljijo na merjenju volumna reagenta (titranta), ki je v stehiometrijskem razmerju z določeno množino merjene snovi (analita). Za splošen primer velja



Če kemijska reakcija poteka popolnoma v smeri produktov (v desno), njen potek pa je hiter, potem ob upoštevanju zveze $n = CV$ velja

$$n_A = a \frac{n_B}{b} = a \frac{C_B V_B}{b}$$

$$C_A = a \frac{C_B V_B}{b V_A}$$

kjer je: n_A množina analita [mol], n_B množina titranta [mol], a in b stehiometrijska faktorja, C_A koncentracija analita [mol/l], C_B koncentracija titranta [mol/l], V_A volumen analita [l] in V_B volumen titranta [l].

Pri tehtanju in pri pripravi standardnih raztopin v izračun večkrat vpeljemo brezdimenzijski faktor f . V prvem primeru je f razmerje med dejansko in teoretsko izračunano zatehto, v drugem pa podaja razmerje med pripravljeno in zahtevano koncentracijo raztopine. **Podajamo ga vedno na štiri decimalna mesta natančno.**

3.1 Standardne raztopine

Pravilnost rezultatov je pri volumetrijski analizi odvisna predvsem od točnosti določitve koncentracije titranta in od pravilne izbire indikatorja (pravilne določitve končne točke titracije).

Titrant, katerega točno določeno koncentracijo poznamo, imenujemo standardna raztopina. Standardna raztopina mora biti obstojna, reakcija z analitom pa specifična in stehiometrična. Postopek standardizacije in določitev končne točke titracije morata biti enostavna in hitra.

Zelo redke titrante lahko pripravimo direktno z zatehtanjem. Večino je potrebno predhodno standardizirati (določiti točno koncentracijo) s pomočjo primarnega standarda. Idealni primarni standardi naj bi bili:

- obstojni (ne smejo razpadati, ne smejo delovati higroskopsko),
- čisti nad 99,99 %,

- z visoko molsko maso (nizka napaka pri tehtanju),
- dostopni in poceni.

Takih primarnih standardov je zelo malo. Največkrat uporabljamo:

- a.) Na_2CO_3 , HgO , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ in KIO_3 za standardizacijo kislin,
- b.) $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ za standardizacijo baz,
- c.) KIO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , $(\text{NH}_4)_2(\text{Ce}(\text{NO}_3)_6)$ tudi KMnO_4 za standardizacijo reductentov,
- č.) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, TiCl_3 in $(\text{NH}_4\text{Fe})_2(\text{SO}_4)_3$ za standardizacijo oksidantov.

3.2 Delitev titracij in določitev končne točke titracij

Glede na naravo kemijske reakcije delimo titracije na:

- nevtralizacijske titracije (izmenjava protonov med kislinami in bazami),
- obarjalne titracije (nastanek težko topnih oborin, npr. AgCl , AgSCN , Ag_2CrO_4),
- oksidacijsko-redukcijske titracije (izmenjava elektronov med oksidanti in reductenti),
- kompleksometrične titracije (nastanek koordinacijskih – kompleksnih spojin).

Pri vseh titracijah lahko ne glede na vrsto reakcije titriramo direktno (natančno odmerjen volumen analita titriramo direktno s titrantom) ali pa izvedemo povratno titracijo (natančno odmerjenemu volumnu analita dodamo znan presežek reagenta in njegov prebitek titriramo z drugim reagentom). Končno točko titracije določimo z indikatorji, ki spreminjajo barvo zaradi spremembe kemijske strukture, ali pa spremljamo titracijsko krivuljo, pri kateri merimo količine (E, pH, I, R) v odvisnosti od volumna dodanega titranta. Končna točka titracije se vedno razlikuje od ekvivalentne točke titracije, razliko pa imenujemo napaka titracije. Napako titracije lahko z izbiro ustreznega indikatorja in ostalih pogojev titracije minimiziramo. Pri vrednotenju rezultatov volumetričnih analiz se moramo zavedati, da napaka titracije zaradi omejene barvne občutljivosti vida in nedeljivosti dodanih volumnov titranta ostaja in je ni mogoče izničiti.

3.3 Nevtralizacijske titracije

3.3.1 Standardizacija klorovodikove kisline

Anorganske kisline so na voljo v različnih koncentracijskih območjih z različno specifično gostoto in čistostjo. Kisline željene koncentracije dobimo z redčenjem koncentrirane kisline, njeno točno koncentracijo pa določimo s standardizacijo. Za standardizacijo klorovodikove kisline (HCl) uporabimo primarni standard – natrijev karbonat(IV) (Na_2CO_3). Standardizacijo izvedemo v dveh stopnjah, da določimo koncentracijo oziroma faktor standardne raztopine HCl čim bolj natančno. **Napaka, ki jo napravimo pri standardizaciji HCl , vpliva na kasnejše določitve, saj uporabljamo raztopino HCl za določanje natrijevega hidroksida, žveplove(VI) kisline in amoniaka.**

Pri pripravi 1 l raztopine HCl s koncentracijo 0,1 mol/l odmerimo izračunan volumen koncentrirane klorovodikove kisline v merilno bučko, ki je približno do polovice napolnjena z destilirano vodo. Merilno bučko nato dopolnimo do oznake in raztopino dobro

premešamo. Nato pripravimo 250 ml 0,05 mol/l raztopine tako, da najprej sušimo Na_2CO_3 1 h na 140°C . V eksikatorju popolnoma ohladimo odprt tehtič Na_2CO_3 . Nato zatehtamo izračunano maso ($m_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 1,3251 \text{ g}$), ki je potrebna za standardizacijo na štiri decimalna mesta natančno. Zatehto kvantitativno prenesemo v čašo in nato v 250 ml bučko, kjer raztopino razredčimo do oznake. Če smo zatehtali preveč ali premalo Na_2CO_3 in njegova koncentracija ni točno 0,05 mol/l, izračunamo njegov faktor, ki ga upoštevamo pri izračunu. V naslednji stopnji odpipetiramo v tri erlenmajerice po 20 ml 0,05 mol/l raztopine Na_2CO_3 in dodamo dve kapljici indikatorja metil rdeče. Stene erlenmajerice dobro speremo z destilirano vodo. Tako pripravljeno raztopino titriramo z raztopino HCl v bireti, ki smo jo predhodno dobro sprali z manjšimi volumni te kisline. Titriramo do prvega preskoka barve iz rumene v rdečo. Pri reakciji nastaja CO_2 , ki moteče vpliva na razvoj vijolično rdeče barve indikatorja. Zato v erlenmajerici raztopino segrevamo (raztopina naj vre 3 – 4 min) in nato titriramo naprej do preskoka barve v vijolično rdečo. Če se barva raztopine po segrevanju ne spremeni nazaj v rumeno, smo raztopino predhodno pretitrirali. Raztopino zavržemo in postopek priprave ponovimo.

Nato iz odčitka porabljene HCl pri titraciji izračunamo prvi faktor klorovodikove kisline ($f_{1(\text{HCl})}$). Po zadnji titraciji v merilnem valju izmerimo volumen preostale HCl znane koncentracije in izračunamo volumen vode, ki ga moramo dodati, da bo imela raztopina HCl koncentracijo točno 0,1 mol/l ($f_{\text{teoretski}(\text{HCl})} = 1,0000$). K raztopini HCl dodamo izračunan volumen vode, novo raztopino HCl dobro premešamo, ponovno speremo bireto in ponovimo postopek standardizacije z Na_2CO_3 . Tako standardizirana kislina mora imeti faktor med 0,9800 in 1,0200. *Kot rezultat vaje izračunamo dejanski faktor standardne raztopine klorovodikove kisline ($f_2(\text{HCl})$) in pripravljeno raztopino oddamo tehničnemu sodelavcu.*



Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

- Potrebujemo 1 l raztopine HCl ($M_{(\text{HCl})} = 36,465 \text{ g/mol}$) s koncentracijo 0,1 mol/l. Izračunamo množino čiste kisline ($n_{\text{c}}(\text{HCl})$) oziroma maso kisline ($m_{\text{c}}(\text{HCl})$).

$$n_{\text{c}}(\text{HCl}) = C_{(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})} \Rightarrow m_{\text{c}}(\text{HCl}) = C_{(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})} M_{(\text{HCl})}$$

To pripravimo z redčenjem koncentrirane HCl, ki ima gostoto $\rho_{(\text{HCl})}$ [g/ml, kg/l] in masni delež $\omega_{(\text{HCl})}$ kisline. Volumen koncentrirane HCl ($V_o(\text{HCl})$), ki ga odmerimo, izračunamo. Izračunanemu volumnu koncentrirane HCl dodamo 15 % prebitka.

$$\omega_{(\text{HCl})} = m_{\text{c}}(\text{HCl}) / m_{(\text{HCl})} \Rightarrow \rho_{(\text{HCl})} = m_{(\text{HCl})} / V_o(\text{HCl}) \Rightarrow V_o(\text{HCl}) = m_{\text{c}}(\text{HCl}) / \omega_{(\text{HCl})} \rho_{(\text{HCl})}$$

- Potrebujemo tudi 250 ml 0,05 mol/l raztopine Na_2CO_3 ($M_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 106,004 \text{ g/mol}$). Zatehto izračunamo

$$m_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = C_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} V_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} M_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} \omega_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

Če zatehtamo preveč ali premalo Na_2CO_3 , je faktor standardne raztopine natrijevega karbonata ($f_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$)

$$f_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = m_{(\text{zatehtana Na}_2\text{CO}_3)} / m_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$



3. Pri standardizaciji poteka nevtralizacija med HCl in Na_2CO_3 s pomočjo katere izračunamo faktor standardne raztopine HCl



$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = n(\text{HCl}) / 2 \Rightarrow$$

$$f_{1(\text{HCl})} = 2 f_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} C_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} V_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} / C_{(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})}$$

$$f_{1(\text{HCl})} = f_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} V_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} / V_{(\text{HCl})}$$

4. Po določitvi volumna preostali raztopini HCl izračunamo še volumen vode, ki ga moramo tej raztopini dodati, da bo njena koncentracija 0,1 mol/l ($f_t = f_{\text{teoretski}} = 1,0000$). Za določitev dejanskega faktorja HCl ($f_{2(\text{HCl})}$) izvedemo tri dodatne titracije in ponovimo izračun iz točke 3

$$f_{1(\text{HCl})} C_{(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})} = f_{t(\text{HCl})} C_{(\text{HCl})} (V_{(\text{HCl})} + V_{(\text{H}_2\text{O})}) \Rightarrow$$

$$V_{(\text{H}_2\text{O})} = f_{1(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})} - V_{(\text{HCl})} = V_{(\text{HCl})} (f_{1(\text{HCl})} - 1)$$

3.3.2 Standardizacija in določanje koncentracije natrijevega hidroksida

Natrijev in kalijev hidroksid (NaOH , KOH) sta v trdni obliki granul ali prahu najpogosteje uporabljeni bazi. Vsebujeta nečistoče ali sledove primesi (H_2O , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^-). Koncentracije baz se v primerjavi s kislinami hitreje spreminjajo, saj prihaja v alkalnih raztopinah do absorpcije zračnega CO_2 in do interakcij s stekleno posodo – raztapljanje SiO_2 in Na_2O , tako da je potrebno raztopine baz pogosteje standardizirati.

Pri pripravi 1 l raztopine NaOH s koncentracijo 0,1 mol/l najprej zatehtamo 4,1 g NaOH . Kristale v 400 ml čaši raztopimo z 200–300 ml prekuhane destilirane vode (prekuhana voda ne vsebuje CO_2). Mešamo, da raztopimo vse kristale NaOH in raztopino kvantitativno prenesemo v 1 l bučko. Raztopino dopolnimo do oznake s prekuhano destilirano vodo in jo dobro premešamo.

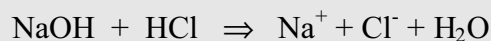
V naslednji stopnji odpipetiramo v tri erlenmajerice po 20 ml raztopine NaOH in dodamo dve kapljici indikatorja metil rdeče. Stene erlenmajerice speremo z destilirano vodo. Tako pripravljeno raztopino titriramo z raztopino HCl v bireti do prvega preskoka barve iz rumene v rdečo. Iz porabe HCl izračunamo faktor standardne raztopine NaOH .

Pri vaji bomo določali tudi maso NaOH v neznanem vzorcu. Vzorec, ki smo ga prejeli v 100 ml bučki, razredčimo do oznake in raztopino dobro premešamo. V tri erlenmajerice odpipetiramo po 20 ml raztopine NaOH , dodamo indikator metil rdeče in stene erlenmajerice speremo z destilirano vodo. Titriramo s standardizirano raztopino HCl do preskoka barve iz rumene v rdečo. **Kot rezultat vaje podamo maso NaOH v analiziranem vzorcu (v mg / 20 ml).**



Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

1. Pri standardizaciji NaOH s HCl poteka nevtralizacija, s pomočjo katere izračunamo faktor standardne raztopine – $f_{(\text{NaOH})}$



$$n_{(\text{NaOH})} = n_{(\text{HCl})} \Rightarrow$$

$$f_{(\text{NaOH})} = f_{(\text{HCl})} C_{(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})} / C_{(\text{NaOH})} V_{(\text{NaOH})}$$

$$f_{(\text{NaOH})} = f_{(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})} / V_{(\text{NaOH})}$$

2. Koncentracijo NaOH v vzorcu izračunamo z upoštevanjem molske mase ($M_{(\text{NaOH})} = 40,005$ g/mol)

$$n_{(\text{NaOH})} = n_{(\text{HCl})} \Rightarrow$$

$$m_{(\text{NaOH})} = f_{(\text{HCl})} C_{(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})} M_{(\text{NaOH})}$$

3.3.3 Določanje zmesi natrijevega karbonata(IV) in natrijevega hidroksida

Za volumetrično določanje natrijevega karbonata(IV) (Na_2CO_3) in natrijevega hidroksida v vzorcu uporabljamo pri titracijah dva indikatorja v različnih pH-območjih. Pri prvi titraciji izvedemo popolno nevtralizacijo obeh zvrsti in tako določimo vsoto hidroksida in karbonata v vzorcu, indikator je metiloranž (pH 3,2–4,4). Pri drugi titraciji na fenolftalein določimo vsoto hidroksida in polovico množine karbonata v vzorcu, saj ima indikator fenolftalein (pH 8,3 – 9,9) barvni preskok znotraj območja prehoda karbonata v hidrogenkarbonat. Iz razlike obeh titracij izračunamo volumen HCl za porabo hidroksida in karbonata v vzorcu. S pravilno izbiro dveh indikatorjev lahko določimo tudi koncentracije posameznih zvrsti v zmesih: NaOH / NaHCO_3 , Na_2CO_3 / NaHCO_3 , H_3PO_4 / NaH_2PO_4 , H_3PO_4 / Na_2HPO_4 .

Za prvo titracijo odpipetiramo v erlenmajerico 20 ml vzorca. Dodamo tri kapljice indikatorja metiloranž in raztopino titriramo s standardno 0,1 mol/l raztopino HCl do preskoka v čebulno rjavo barvo. Raztopino segrejemo do vrenja in jo segrevamo na vrelišču 3-4 min. Nato jo ohladimo na sobno temperaturo. Če postane raztopina rumeno obarvana, jo previdno titriramo naprej do obstojne čebulno rjave barve. Porabljen volumen HCl označimo z V_{MO} – volumen pri titraciji na metiloranž. Za drugo titracijo odpipetiramo v erlenmajerico 20 ml vzorca in mu dodamo dve kapljici indikatorja fenolftalein. Raztopino počasi titriramo s standardno 0,1 mol/l raztopino HCl do obstojne rdečevijolične barve. Porabljen volumen HCl označimo z V_{FF} – volumen pri titraciji na fenolftalein.

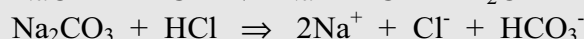
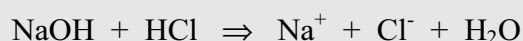


Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

1. Pri titraciji Na_2CO_3 in NaOH s HCl na indikator metiloranž poteka nevtralizacija celotne množine hidroksida in karbonata v zmesi



2. Pri titraciji zmesi s HCl na indikator fenolftalein poteka nevtralizacija celotne množine hidroksida in polovice karbonata



Z upoštevanjem reakcij zapišemo porabljen volumen HCl za nevtralizacijo NaOH ($V_{(\text{NaOH})} = 2 V_{\text{FF}} - V_{\text{MO}}$) in porabljen volumen HCl za nevtralizacijo Na_2CO_3 ($V_{(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 2 (V_{\text{MO}} - V_{\text{FF}})$).

3.3.4 Določanje koncentracije žveplove(VI) kisline

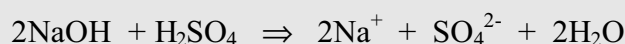
Žveplova(VI) kislina (H_2SO_4) je močna anorganska kislina z oksidativnimi lastnostmi. V laboratoriju se pogosto uporablja za oksidacijo, raztapljanje in nakisanje raztopin. Različne koncentracije kislin dobimo z redčenjem koncentrirane kisline, ta največkrat vsebuje 96 % H_2SO_4 . Koncentracije tako pripravljenih raztopin so seveda le približne, točne koncentracije H_2SO_4 pa določimo s standardizacijo z NaOH , ki mora biti sveže pripravljena in standardizirana (glej standardizacija NaOH).

Pri vaji bomo določili maso H_2SO_4 v neznanem vzorcu. Vzorec H_2SO_4 , ki smo ga prejeli v 100 ml bučki, razredčimo do oznake in raztopino dobro premešamo. V tri erlenmajerice odpipetiramo po 20 ml raztopine H_2SO_4 , dodamo indikator metiloranž in stene erlenmajerice speremo z destilirano vodo. Titriramo s standardizirano raztopino NaOH do preskoka iz rdeče v čebulno rjavo. **Rumeno obarvane raztopine so pretitrirane!** Rezultat vaje je iz volumna porabljene NaOH izračunana masa H_2SO_4 v analiziranem vzorcu (v mg / 20 ml).



Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

Pri nevtralizaciji H_2SO_4 s standardno raztopino NaOH poteka reakcija, s pomočjo katere izračunamo maso kisline ($M_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 98,069 \text{ g/mol}$) v vzorcu



$$n_{(\text{NaOH})} / 2 = n_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} \Rightarrow$$

$$m_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = f_{(\text{NaOH})} C_{(\text{NaOH})} V_{(\text{NaOH})} M_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} / 2$$

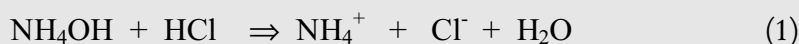
3.3.5 Določanje amoniaka

Vodna raztopina amoniaka (NH_4OH) je šibko bazična raztopina, iz katere se ob prebitku močne baze (NaOH , KOH) s pomočjo destilacije kvantitativno izloči amoniak. Zaradi hlapnosti raztopin amoniaka je tega enostavneje absorbirati v prebitku kisline (0,1 mol/l HCl), prebitek kisline pa retitrirati s standardno raztopino 0,1 mol/l NaOH . Pri vaji bomo uporabljali postopek z retitracijo, raztopina amoniaka pa bo pred določitvami stabilizirana z dodatkom borove kisline. Vzorec amoniaka v 100 ml bučki razredčimo do oznake z destilirano vodo in vsebino bučke dobro premešamo. Nato odpipetiramo v tri erlenmajerice po 20 ml raztopine 0,1 mol/l HCl in dodamo dve kapljici indikatorja metiloranž. Tik pred titracijo z 0,1 mol/l NaOH dodamo v erlenmajerico 20 ml raztopine vzorca amoniaka in titriramo z NaOH do preskoka iz rdeče v čebulno rjavo. **Sten erlenmajerice ne spiramo z destilirano vodo!** Destilirana voda vsebuje povišano koncentracijo H_3O^+ ionov (pH je med 5 in 6), kar lahko vpliva na napako pri določanju mase amoniaka. *Iz porabe NaOH ob upoštevanju faktorjev (HCl in NaOH) izračunamo maso amoniaka [mg] v 20 ml vzorca.*



Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

Pri nevtralizaciji NH_4OH s standardno raztopino HCl poteka reakcija (1). Prebitno kisline retitriramo s standardno raztopino NaOH (2). Z upoštevanjem obeh reakcij izračunamo maso brezvodnega amoniaka v vzorcu ($M_{(\text{NH}_3)} = 17,030 \text{ g/mol}$)



$$n(\text{NH}_4\text{OH}) = n_1(\text{HCl})$$

$$n(\text{NaOH}) = n_2(\text{HCl})$$

$$n(\text{HCl}) = n_1(\text{HCl}) + n_2(\text{HCl}) \Rightarrow$$

$$n(\text{NH}_4\text{OH}) = n(\text{HCl}) - n(\text{NaOH}) \Rightarrow$$

$$m(\text{NH}_3) = [f(\text{HCl}) V(\text{HCl}) C(\text{HCl}) - f(\text{NaOH}) V(\text{NaOH}) C(\text{NaOH})] M_{(\text{NH}_3)}$$

3.4 Obarjalne titracije

3.4.1 Standardizacija srebrovega nitrata in določanje koncentracije kloridnih ionov

Pri obarjalnih titracijah je najpomembnejši reagent srebrov nitrat (AgNO_3). Področje dela s srebrovim nitratom imenujemo tudi argentometrija (lat. argentum srebro).

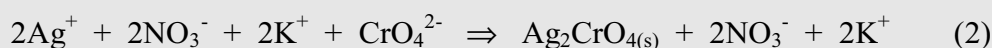
Raztopino 0,1 mol/l AgNO_3 pripravimo neposredno z raztapljanjem 17 g AgNO_3 ($M_{(\text{AgNO}_3)} = 169,873 \text{ g/mol}$) v 1 l merilni bučki. AgNO_3 predhodno sušimo 1 h na 150°C . Tehtič po sušenju ohladimo v eksikatorju na sobno temperaturo. Reagent standardiziramo

z 0,1 mol/l raztopino natrijevega klorida. NaCl predhodno žarimo 60 min na majhnem plamenu gorilnika. Lonček nato ohladimo v eksikatorju in zatehtamo izračunano maso ($m_{(\text{NaCl})} = 1,4613 \text{ g}$) za pripravo 250 ml 0,1 mol/l raztopine NaCl ($M_{(\text{NaCl})} = 58,454 \text{ g/mol}$). Kadar zatehtamo več ali manj natrijevega klorida kot izračunamo, upoštevamo faktor raztopine natrijevega klorida. Pri titracijah uporabimo indikator (5 % raztopina K_2CrO_4). V tri erlenmajerice odpipetiramo po 20 ml raztopine natrijevega klorida, dodamo 1 ml indikatorja in stene erlenmajerice speremo z malo destilirane vode. Titriramo z 0,1 mol/l raztopino AgNO_3 do prve obstojne rdečjave oborine Ag_2CrO_4 . Iz porabe AgNO_3 izračunamo faktor standardne raztopine srebrovega nitrata. Pri določanju kloridov v vzorcu postopamo kot pri standardizaciji srebrovega nitrata. **Rezultat vaje je izračunana masa kloridnih ionov [mg] na 20 ml vzorca.**



Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

Med AgNO_3 in Cl^- ioni poteka reakcija (1), pri kateri nastane težko topna oborina $\text{AgCl}_{(s)}$. Po prvem prebitku AgNO_3 (2) se izobori rdečjave oborine $\text{Ag}_2\text{CrO}_{4(s)}$. Z upoštevanjem prve reakcije izračunamo faktor standardne raztopine srebrovega nitrata in nato še maso kloridnih ionov ($M_{(\text{Cl})} = 35,453 \text{ g/mol}$) v vzorcu



$$n_{(\text{AgNO}_3)} = n_{(\text{NaCl})} \Rightarrow f_{(\text{AgNO}_3)} = f_{(\text{NaCl})} C_{(\text{NaCl})} V_{(\text{NaCl})} / C_{(\text{AgNO}_3)} V_{(\text{AgNO}_3)}$$

$$f_{(\text{AgNO}_3)} = f_{(\text{NaCl})} V_{(\text{NaCl})} / V_{(\text{AgNO}_3)}$$

$$n_{(\text{AgNO}_3)} = n_{(\text{Cl}^-)} \Rightarrow$$

$$m_{(\text{Cl})} = f_{(\text{AgNO}_3)} C_{(\text{AgNO}_3)} V_{(\text{AgNO}_3)} M_{(\text{Cl})}$$

3.5 Oksidacijsko-redukcijske titracije

3.5.1 Standardizacija kalijevega tetraoksomanganata(VII)

Ponavadi vsebuje destilirana voda sledove reduktivnih snovi, ki počasi reducirajo kalijev tetraoksomanganat(VII) (KMnO_4) do manganovega oksida dihidroksida ($\text{MnO}(\text{OH})_2$). Da bi dobili obstojno raztopino KMnO_4 , jo najprej prekuhamo, ohladimo in odfiltriramo izločeni $\text{MnO}(\text{OH})_2$. Tako preprečimo razpadanje in spreminjanje koncentracije KMnO_4 . Za pripravo 0,02 mol/l raztopine zatehtamo 3,2 g KMnO_4 ($M_{(\text{KMnO}_4)} = 158,034 \text{ g/mol}$) in ga raztopimo v 1 l erlenmajerici. Pokrito raztopino segrevamo približno 1 h blizu vrenja. Raztopino ohladimo na sobno temperaturo in prefiltriramo skozi stekleni lonček s perforiranim poroznim dnom. Merilno bučko, v kateri hranimo raztopino KMnO_4 , pred pol-

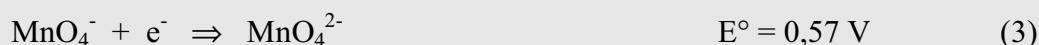
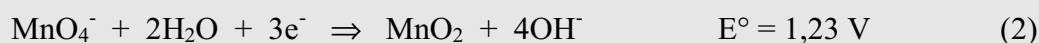
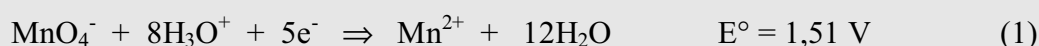
njenjem speremo z nekaj ml tehnične HCl (raztopimo nečistoče in prisoten MnO₂) in nato še nekajkrat temeljito speremo z destilirano vodo. Raztopino čuvamo pred izparevanjem, prahom in reduktivnimi snovmi v temnem prostoru. Po daljšem času se kljub skrbni pripravi izloči nekaj MnO(OH)₂, takrat raztopino ponovno prefiltriramo in ponovno določimo koncentracijo – faktor KMnO₄. Alternativni postopek priprave raztopine KMnO₄ je, da sveže pripravljeno raztopino staramo v temni steklenici 2–3 dni pri sobni temperaturi. Tudi tako se iz raztopine izloči MnO(OH)₂.

KMnO₄ standardiziramo z raztopino natrijevega oksalata (Na₂C₂O₄) v močno kislem mediju. Natrijev oksalat sušimo 1 h pri 110 °C. Na₂C₂O₄ (M_(Na₂C₂O₄) = 134,008 g/mol) ohladimo v eksikatorju na sobno temperaturo, zatehtamo (1,6751 g) in ga raztopimo v 250 ml merilni bučki do oznake (C = 0,05 mol/l). Če zatehtamo več ali manj natrijevega oksalata, upoštevamo izračunani faktor raztopine Na₂C₂O₄. Pri standardizaciji odpipetiramo 20 ml raztopine natrijevega oksalata v 300 ml erlenmajerico, dodamo 10 ml 20 % H₂SO₄ in stene erlenmajerice speremo z destilirano vodo. Raztopino segrejemo do vrenja in titriramo z raztopino KMnO₄ do prve obstojne rožnate barve. **Po treh ponovljenih titracijah iz porabe KMnO₄ izračunamo faktor standardne raztopine KMnO₄.**

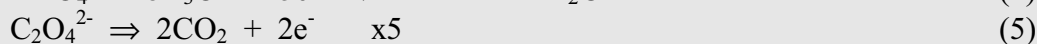


Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

- Medij, v katerem izvajamo titracije s KMnO₄, odločilno vpliva na stopnjo njegove redukcije: v močno kislem mediju sprejme MnO₄⁻ ion pet elektronov (1), v šibko kislem mediju sprejme tri (2) in v nevtralnem mediju samo en elektron (3)



- Pri reakciji med KMnO₄ in Na₂C₂O₄ potekata delni reakciji redukcije (4) oziroma oksidacije (5). Z zapisom urejene skupne reakcije (6) izračunamo faktor standardne raztopine KMnO₄



$$n(\text{MnO}_4^-) / 2 = n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) / 5 \Rightarrow$$

$$f(\text{MnO}_4^-) = 2 f(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \quad C(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \quad V(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) / 5 \quad C(\text{MnO}_4^-) \quad V(\text{MnO}_4^-)$$

$$f(\text{MnO}_4^-) = f(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) \quad V(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) / V(\text{MnO}_4^-)$$

3.5.2 Določanje železa

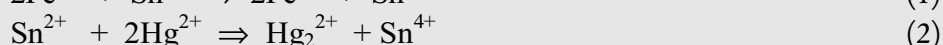
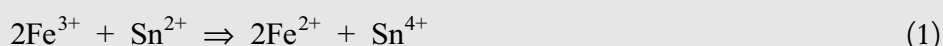
Pri določanju železa (postopek po Zimmermann-Reinhardt) se Fe^{2+} ioni oksidirajo s KMnO_4 v močno kislem mediju. Pred oksidacijo vse Fe^{3+} ione reduciramo v Fe^{2+} z raztopino SnCl_2 , prebitok Sn^{2+} ionov pa oksidiramo z raztopino HgCl_2 . Dodatek Zimmermann-Reinhardtove raztopine (mešanica Mn^{2+} , H_3PO_4 in H_2SO_4) služi za zniževanje oksidacijskega potenciala sistema do te mere, da se prisotni Cl^- ioni ne oksidirajo do Cl_2 .

Vzorec v 100 ml merilni bučki razredčimo do oznake in dobro premešamo. Odpipetiramo 20 ml vzorca in dodamo 10 ml HCl (1 + 1) ter segrejemo do vrenja. Z merilno pipeto dodamo SnCl_2 po kapljicah, dokler se raztopina ne razbarva. Po razbarvanju dodamo še 3 do 5 kapljic prebitnega SnCl_2 . Raztopino SnCl_2 dodajamo počasi in med mešanjem, saj prevelik prebitok ovira nadaljnje delo. Vsebino erlenmajerice razredčimo do oznake 100 ml in ohladimo pod curkom tekoče vode. Ohlajeni raztopini dodamo 5 ml 5 % HgCl_2 in dobro premešamo, pri tem pa izpade bela svilnata oborina. Če oborina posivi, je bilo dodanega preveč SnCl_2 in izloči se Hg^0 . Postopek priprave je potrebno ponoviti. V 400 ml čašo z merilnim valjem odmerimo 25 ml Zimmermann-Reinhardtove raztopine in vanjo **kvantitativno** prenesemo vsebino erlenmajerice. Titracijo izvajamo v čaši ob intenzivnem mešanju s stekleno palčko do prve obstojne rožnate barve. Barva naj bo obstojna nad 60 s. *Po treh ponovljenih titracijah iz porabe KMnO_4 izračunamo maso železa [mg] na 20 ml vzorca.*



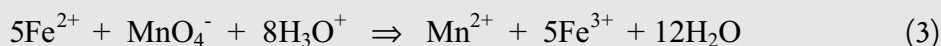
Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

- Pri določanju železa poteka v prvi stopnji (1) redukcija Fe^{3+} ionov do Fe^{2+} , v drugi stopnji (2) pa oksidacija prebitnih Sn^{2+} ionov do Sn^{4+}



Ion Hg_2^{2+} ima planarno strukturo -Hg-Hg-, značilno za kemizem živega srebra. Atoma živega srebra povezuje razmeroma močna kemijska vez, ki ima prevladujoč kovalentni značaj.

- Pri titraciji Fe^{2+} s KMnO_4 z zapisom urejene skupne reakcije (3) izračunamo maso železa ($M_{\text{Fe}} = 55,847 \text{ g/mol}$) v vzorcu



$$n_{(\text{MnO}_4^-)} = n_{(\text{Fe}^{2+})} / 5 \Rightarrow$$

$$m_{\text{Fe}} = 5 f_{(\text{MnO}_4^-)} C_{(\text{MnO}_4^-)} V_{(\text{MnO}_4^-)} M_{\text{Fe}}$$

3.5.3 Jodimetrične in jodometrične titracije

Raztopina joda je šibak oksidant. Uporabljamo jo za selektivno oksidacijo organskih in anorganskih zvrsti. Ima izrazito nepolarne lastnosti in se v vodi uspešno topi šele ob dodatku jodidnih ionov, da nastane vodotopen kompleks I_3^- . Standardno raztopino joda, jodovico, uporabljamo v sistemih, kjer jod deluje oksidativno. Takšne titracije imenujemo jodimetrične. Že v šibko alkalnem mediju raztopina jodovice disproporcionira, kar omejuje njeno analitsko uporabnost v območju s pH nad 7,5. Pogosteje uporabljamo jodometrične titracije, pri katerih vzorcu oksidanta dodamo raztopino jodidnih ionov. V raztopini se sprosti elementarni jod, ki ga retitriramo s standardno raztopino reducenta. Kot indikator jodimetričnih in jodometričnih titracij uporabljamo raztopino škroba, škrobovico, ki tvori z jodom intenzivno obarvan moder kompleks. Intenziteta obarvanja se s povišanjem temperature in ob prisotnosti alkoholov (CH_3OH ali C_2H_5OH) v raztopini manjša. Nepravilno pripravljena ali stara raztopina škroba lahko obarva kompleks vijolično ali vijolično rdeče, preskok v končni točki titracije pa je počasen in neizrazit. Zato pripravimo vedno svežo raztopino škroba z raztapljanjem 2 g škroba v 1 l vroče destilirane vode. Segrevamo, dokler se raztopina popolnoma ne zbistri. Za stabilizacijo dodamo raztopini 10 mg HgI_2 .

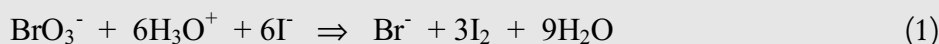
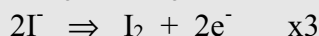
3.5.4 Standardizacija natrijevega tiosulfata(VI)

Raztopino natrijevega tiosulfata(VI) ($Na_2S_2O_3$) standardiziramo z uporabo primarnega standarda kalijevega bromata(V) ($KBrO_3$). $KBrO_3$ ($M_{(KBrO_3)} = 167,106$ g/mol) sušimo 1 h pri 150 °C. Na sobno temperaturo ohlajen $KBrO_3$ (v eksikatorju) zatehtamo (0,6958 g) in raztopimo v 250 ml merilni bučki do oznake ($C = 0,01666$ mol/l = 0,1 / 6 mol/l). Če zatehtamo več ali manj $KBrO_3$, upoštevamo pri izračunu faktor standardne raztopine. V 1 l sveže prekuhane in ohlajene destilirane vode raztopimo 24,8 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ($M_{(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)} = 248,174$ g/mol) – $C_{Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O} = 0,1$ mol/l. Za stabilizacijo dodamo raztopini 100 mg Na_2CO_3 . Pri standardizaciji odpipetiramo 20 ml raztopine $KBrO_3$ v 300 ml erlenmajerico, dodamo 5 ml 20 % H_2SO_4 in 20 ml 10 % KI. V raztopini izločeni jod takoj titriramo (zaradi hlapnosti joda) s standardno raztopino $Na_2S_2O_3$, dokler rumenorjava barva joda ne preide v popolnoma svetlo rumeno. Z merilno pipeto dodamo 1 ml škrobovice. Titracijo nadaljujemo, dokler prva kapljica $Na_2S_2O_3$ v prebitku ne razbarva modro obarvanega kompleksa. V zadnji stopnji titriramo počasi, saj so pretitrirane raztopine brezbarvne in zato stopnje pretitriranosti raztopin ni mogoče ugotoviti. **Po treh ponovljenih titracijah iz porabe $Na_2S_2O_3$ izračunamo faktor standardne raztopine $Na_2S_2O_3$.**

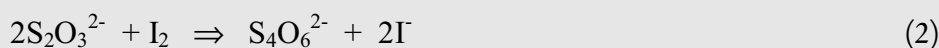


Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

Raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ standardiziramo z raztopino KBrO_3 ob prebitku raztopine KI v močno kislem mediju (1). Sproščeno množino I_2 titriramo z $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2) in iz urejenih skupnih reakcij izračunamo faktor standardne raztopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



$$n(\text{BrO}_3^-) = n(\text{I}_2) / 3$$



$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2 = n(\text{I}_2) \Rightarrow n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 6 n(\text{BrO}_3^-) \Rightarrow$$

$$f(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 6 f(\text{BrO}_3^-) C(\text{BrO}_3^-) V(\text{BrO}_3^-) / C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

$$f(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = f(\text{BrO}_3^-) V(\text{BrO}_3^-) / V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$

V molekuli $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ima centralni atom žvepla naboj S^{6+} , stranski pa ima podobne lastnosti kot kisikov atom in ima naboj S^{2-} . V nastalem $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ionu se nahajata dva centralna atoma žvepla z nabojem S^{6+} , ki sta povezana z verigo (-S-S-), v kateri imata posamezna atoma žvepla naboj S .

3.5.5 Določanje kalijevega dikromata(VI)

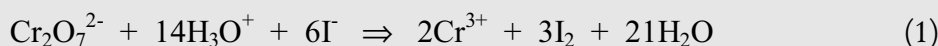
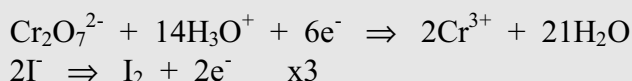
Kalijev dikromat(VI) ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) je zelo dober oksidant in ima višji oksidacijski potencial od para $\text{I}_2/2\text{I}^-$. To lastnost izkoriščamo pri določanju $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ v močno kislem mediju, kjer dodamo raztopini prebitno množino jodidnih ionov, nastali jod pa titriramo s standardno raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Vzorec v 100 ml merilni bučki razredčimo do oznake in dobro premešamo. Odpipetiramo 20 ml vzorca v 300 ml erlenmajerico, dodamo 20 ml 10 % raztopine KI in 8 ml koncentrirane HCl . Erlenmajerico pokrijemo z urnim steklom in počakamo 60 s. Titriramo s standardno raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dokler rumenorjava barva joda ne preide v popolnoma svetlo rumeno. Z merilno pipeto dodamo 1 ml škrobovice. Titracijo nadaljujemo, dokler prva kapljica $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ v prebitku ne razbarva modro obarvanega kompleksa in nastane značilna zelena barva kromovih(III) soli. **Po treh ponovljenih titracijah iz porabe $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ izračunamo maso $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ [mg] na 20 ml vzorca.**

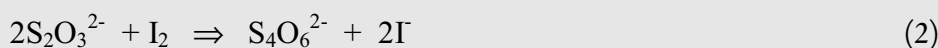
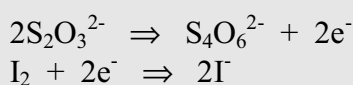


Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

Vzorec, ki vsebuje $K_2Cr_2O_7$ v močno kislem mediju ob prebitku KI, titriramo s standardno raztopino $Na_2S_2O_3$. S pomočjo urejenih skupnih reakcij (1) in (2) izračunamo maso $K_2Cr_2O_7$ ($M_{(K_2Cr_2O_7)} = 294,210 \text{ g/mol}$) v vzorcu



$$n_{(Cr_2O_7^{2-})} = n_{(I_2)} / 3$$



$$n_{(S_2O_3^{2-})} / 2 = n_{(I_2)} \Rightarrow n_{(S_2O_3^{2-})} = 6 n_{(Cr_2O_7^{2-})} \Rightarrow$$

$$m_{(K_2Cr_2O_7)} = f_{(S_2O_3^{2-})} C_{(S_2O_3^{2-})} V_{(S_2O_3^{2-})} M_{(K_2Cr_2O_7)} / 6$$

3.5.6 Kemijska poraba po kisiku

Kemijska poraba po kisiku (KPK) je parameter pri analizah voda, ki kaže na onesnaženost voda z organskimi snovmi. Uporablja se za določanje skupnih organskih snovi v podtalnici, odpadni in pitni vodi. Vrednost KPK je osnovno merilo za odmero ekoloških taks industriji zaradi obremenjevanja naravnih voda. V močno kislem mediju standardna raztopina $K_2Cr_2O_7$ oksidira večino organskih zvrsti. Reakcijo katalizirajo srebrovi ioni. Prebitno množino $K_2Cr_2O_7$ titriramo s standardno raztopino amonij železovega(II) sulfata heksahidrata $((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ ob prisotnosti indikatorja ferroina. KPK je definiran kot razmerje množin med 1 mol $K_2Cr_2O_7$ in 1,5 mol O_2 . Oksidacijska stopnja organskih snovi v vzorcu je odvisna od vrste raztopljenih snovi, pH-medija, temperature, reakcijskega časa in koncentracije $K_2Cr_2O_7$, zato pri določitvi KPK natančno upoštevamo navodilo za eksperimentalno delo.

V 500 ml bučko z obrusom in okroglim dnom odpipetiramo 50 ml vzorca. Dodamo 25 ml 0,0083 mol/l raztopine $K_2Cr_2O_7$, 75 ml raztopine H_2SO_4 in vrelna kroglice. Bučko položimo na peščeno kopel, v obrus namestimo povratni hladilnik in raztopino refluktiramo 120 min pri $148 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. Raztopino ohladimo in jo titriramo z raztopino $((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$. Za določitev končne točke titracije uporabimo indikator ferroin in titriramo do preskoka iz rumene v rdečerjavo barvo. Slepo vrednost določimo po istem postopku, le da v bučko namesto vzorca odpipetiramo 50 ml destilirane vode. Če se analizi raztopina po refluktiranju obarva zeleno (prisotnost Cr^{3+} ionov), je bila za oksidacijo porabljena vsa množina $K_2Cr_2O_7$. Tak vzorec je potrebno pred analizo razredčiti z destilirano vodo in ponoviti določitev KPK.

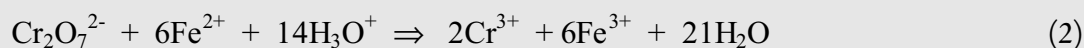
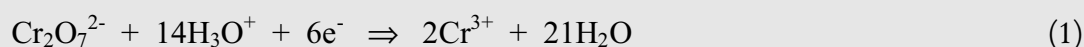
Za pripravo standardne raztopine sušimo $K_2Cr_2O_7$ 2 h pri $105\text{ }^\circ\text{C}$, ohladimo v eksikatorju in zatehtamo 2,4518 g $K_2Cr_2O_7$ ($0,00833\text{ mol/l } K_2Cr_2O_7$). Dodamo 100 ml raztopine H_2SO_4 in 80 g $HgSO_4$ ter razredčimo na 1000 ml. Raztopino H_2SO_4 pripravimo tako, da v 965 ml koncentrirane H_2SO_4 raztopimo 10 g Ag_2SO_4 in raztopino dopolnimo z destilirano vodo do 1000 ml. Za pripravo $0,05\text{ mol/l}$ raztopine $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ zatehtamo 19,6 g soli, dodamo 20 ml koncentrirane H_2SO_4 in razredčimo na 1000 ml.

Analizo motijo kloridni, bromidni in jodidni ioni, ki se oksidirajo po dodatku H_2SO_4 . Moteče ione odstranimo z dodatkom $HgSO_4$. Nastanejo kompleksi slabo topnih nedisociirajočih soli, ki ne vplivajo na določitev KPK. Kadar je koncentracija kloridnih ionov v območju 1 g/l , je potrebno pred določitvijo KPK kloridne ione odstraniti z adsorbcijsko na $Ca(OH)_2$.



Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

V močno kislem mediju se $Cr_2O_7^{2-}$ ion ob prisotnosti organskih snovi reducira do Cr^{3+} ionov (1). Prebitno množino $K_2Cr_2O_7$ titriramo z raztopino $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (2). Z upoštevanjem reakcij 1 in 2 porabe $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ pri titraciji vzorca in slepega vzorca ter koncentracij in faktorjev raztopin izračunamo KPK vzorca



$$m_{(K_2Cr_2O_7)} = (V_1 - V_2) f_{((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)} C_{((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)} M_{(K_2Cr_2O_7)} / 6 V_v$$

$$KPK = (V_1 - V_2) f_k f_{((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)} C_{((NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)}$$

$m_{(K_2Cr_2O_7)}$ oksidirana masa ($K_2Cr_2O_7$) [g/l], V_1 je volumen $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ pri titraciji slepega vzorca [ml], V_2 volumen $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ pri titraciji vzorca [ml], V_v volumen vzorca za analizo KPK, f_k končni faktor [160 g / 1 mol] in KPK v [mg(O_2) / l].

3.5.7 Določanje bakra

Pri določanju bakra (postopek po Orlik-Tiezeju) se bakrovi(II) ioni v raztopini po dodatku mešane raztopine kalijevega tiocianata (KSCN) in kalijevega jodida (KI) v kislem mediju reducirajo do bakrovega tiocianata ($CuSCN$). Pri tem izločeno množino joda titriramo s standardno raztopino $Na_2S_2O_3$ in tako določimo vsebnost bakra v vzorcu.

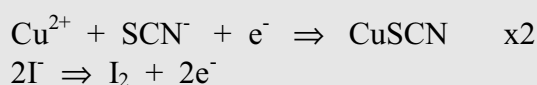
Vzorec v 100 ml merilni bučki razredčimo do oznake in dobro premešamo. Odpipetiramo 20 ml vzorca v 300 ml erlenmajerico in dodamo nekaj kapljic koncentrirane raztopine NH_4OH (pojaviti se mora oborina $Cu(OH)_2$). Raztopino nakisamo s 5 ml 20 % H_2SO_4 . Nato dodamo 20 ml mešane raztopine KSCN/KI. V raztopini izločeni jod takoj titriramo s standardno raztopino $Na_2S_2O_3$, dokler intenzivno rjavorumena barva ne preide v popol-

noma svetlo rožnato. Z merilno pipeto dodamo 1 ml škrobovice. Titracijo nadaljujemo, dokler prva kapljica $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ v prebitku ne razbarva modro obarvanega kompleksa in nastane rožnata oborina. **Po treh ponovljenih titracijah iz porabe $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ izračunamo maso bakra v [mg] na 20 ml vzorca.**

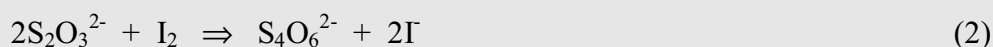
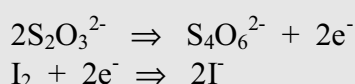


Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

Vzorec, ki vsebuje Cu^{2+} ione v kislem mediju ob dodatku raztopine KSCN/KI, titriramo s standardno raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. S pomočjo urejenih skupnih reakcij (1) in (2) izračunamo maso bakra ($M_{(\text{Cu})} = 63,546 \text{ g/mol}$) v vzorcu



$$n(\text{Cu}^{2+}) / 2 = n(\text{I}_2)$$



$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2 = n(\text{I}_2) \Rightarrow$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = n(\text{Cu}^{2+}) \Rightarrow$$

$$m(\text{Cu}) = f(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) \cdot M(\text{Cu})$$

3.5.8 Določanje vitamina C

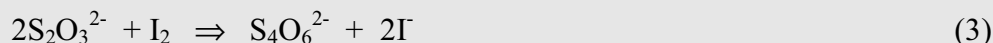
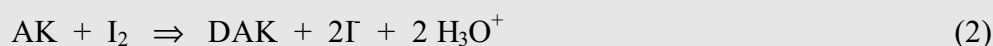
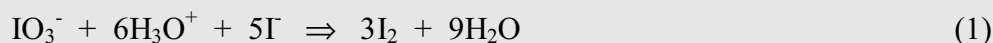
Vitamin C (askorbinska kislina) je šibak reducent, ki z jodom reagira do dehidroaskorbinske kisline. Za določanje vitamina C raztopinam dodamo prebitno množino joda in prebitek titriramo s standardno raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Za analizo ob mešanju v 300 ml erlenmajerici raztopimo dve 100 mg tableti vitamina C v 60 ml 0,3 mol/l H_2SO_4 . Vezivo v tabletah je netopno, zato izvajamo titracijo v suspenziji. Suspenziji dodamo 2 g trdnega KI in 50 ml 0,01 mol/l standardne raztopine KIO_3 . V raztopini izločeni jod takoj titriramo s standardno raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vse do razbarvanja intenzivno rjavorumene barve. Kadar vezivo vsebuje škrob, se raztopina že ob dodatku KI in KIO_3 obarva modro. Stene erlenmajerice speremo z destilirano vodo in z merilno pipeto dodamo 2 ml škrobovice. Titracijo nadaljujemo, dokler prva kapljica $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ v prebitku ne razbarva modro obarvanega kompleksa. **Po treh zaporedno ponovljenih titracijah iz porabe $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ izračunamo maso vitamina C v [mg].**



Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

Askorbinska kislina (AK) reagira s prebitno množino joda (1) do dehidroaskorbinske kisline (DAK) (2). Prebitek joda titiramo s standardno raztopino $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3). Ob upoštevanju reakcij izračunamo maso askorbinske kisline ($M_{\text{AK}} = 176,130 \text{ g/mol}$) v tableti [mg]



$$n(\text{IO}_3^-) = n(\text{AK}) / 3 + n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 6 \Rightarrow$$

$$m_{\text{AK}} = M_{\text{AK}} [3 f(\text{IO}_3^-) C(\text{IO}_3^-) V(\text{IO}_3^-) - f(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) C(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) V(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) / 2] / 2$$

3.6 Kompleksometrične titracije

Za kvantitativno določanje pri kompleksometričnih titracijah uporabljamo reakcije med kationi in ustreznimi ligandi ali kelati. Posebno stabilne koordinacijske ali kompleksne spojine nastanejo, če ima ligand več aktivnih koordinacijskih mest. Najpogosteje uporabljamo ligande z dvema aktivnima mestoma (oksalatni ion, etilendiamin, diacetildioksim, acetilacetatni ion), tremi (dietilentriamin – DIEN), štirimi (anion nitriltriocetne kisline – NTE, trietilentetraamin) in šestimi (etilendiamintetraocetna kislina – EDTA). Zaradi strukturnih lastnosti je EDTA pri kompleksometričnih titracijah najpogosteje uporabljen reagent. EDTA je štiri protonska kislina ($K\alpha_1 = 1,02 \cdot 10^2$, $K\alpha_2 = 2,14 \cdot 10^3$, $K\alpha_3 = 6,92 \cdot 10^7$, $K\alpha_4 = 5,50 \cdot 10^{11}$), ki ima šest aktivnih mest – vsak proton na acetatni funkcionalni skupini predstavlja po eno aktivno mesto, dve dodatni mesti pa prosta elektronska para na obeh dušikovih atomih. S številnimi kationi tvori komplekse tako, da jih veže v stabilno oktaedrično obliko, v kateri je kation centralni atom oktaedra. EDTA je vodotopna (najpogosteje uporabljamo natrijevo sol EDTA), reakcije s kovinskimi ioni so hitre, nastali kompleksi so stabilni in vodotopni. Indikatorji, ki jih uporabljamo pri titracijah z EDTA, so organske spojine, ki se s kationi intenzivno obarvajo. Obstojnost nastalih spojin mora biti manjša kot obstojnost spojine med kovinskim ionom in EDTA, sicer barvnega preskoka ne vidimo. Pred ekvivalentno točko je raztopina obarvana v barvi kompleksa kovine z indikatorjem, po njej pa se obarva v barvi prostega indikatorja. Najpogosteje uporabljamo indikatorje eriokrom črno T, mureksid in ftalein (ftaleinškrlatno ali kovinoftalein). Indikatorji so pripravljani kot suha zmes z NaCl (razmerje indikator : NaCl = 1 : 250), saj vodne raztopine indikatorjev niso stabilne. Z indikatorjem eriokrom črno T lahko neposredno določamo Mg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} in Pb^{2+} ione. Nastale koordinacijske spojine se obarvajo rdeče. Z indikatorjem mureksidom se raztopine Co^{2+} , Cu^{2+} in Ni^{2+} ionov v alkalnem mediju (NH_4OH) obarvajo rumeno, s Ca^{2+} ioni (NaOH) pa rožnato rdeče. Barvni odtenki indikatorjev so zelo odvisni od izbranega pH-območja, saj lahko organski indikatorji polimerizirajo ali izomerizirajo. Intenziteta obarvanja je odvisna od količine dodanega

indikatorja, zato dodajamo male količine indikatorjev, pri katerih so barvni preskoki bolj izraziti in lažje opazni.

Logaritemske vrednosti konstant stabilnosti ($\lg K$) za komplekse EDTA in kationov (1 : 1).

Kation	$\lg K$	Kation	$\lg K$	Kation	$\lg K$
Ba ²⁺	7,8	Al ³⁺	16,1	Cu ²⁺	18,8
Mg ²⁺	8,7	Co ²⁺	16,3	Hg ²⁺	21,8
Ca ²⁺	10,7	Zn ²⁺	16,5	Sn ²⁺	22,1
Mn ²⁺	13,8	Cd ²⁺	16,5	Fe ³⁺	25,1
Fe ²⁺	14,3	Pb ²⁺	18,0	Bi ³⁺	27,9

Višja je vrednost $\lg K$, bolj stabilen je nastali kelatni kompleks.

3.6.1 Titracije z EDTA

Titracije, kjer uporabljamo EDTA v različnih vlogah titranta, so *direktne, povratne, izmenjalne in posredne*.

Pri *direktnih titracijah* titriramo kovinske ione v raztopini ob dodatku ustreznega pufru in indikatorja neposredno s standardno raztopino EDTA. **Stehiometrijsko razmerje med kovinskimi ioni in EDTA je neodvisno od naboja kovinskih ionov in je vedno 1 : 1.** Če se kovinski ioni pri izbranem pH obarjajo, predhodno dodamo ligand, ki veže kovinske ione v koordinacijsko spojino. Stabilnost te spojine mora biti nižja kot stabilnost titriranega kovinskega iona z EDTA.

Če so reakcije med kovinskimi ioni in EDTA počasne, pri izbranih pogojih nimamo ustreznega indikatorskega preskoka, ali pa se kovinski ioni obarjajo, lahko izvedemo *povratno titracijo*. Raztopini kovinskih ionov dodamo znano prebitno količino standardne raztopine EDTA in njen prebitek titriramo s standardno raztopino kovinskih ionov (npr. Mg²⁺ ali Zn²⁺). Pogoj za uspešno uporabo povratnih titracij je, da je stabilnost določenih kovinskih ionov z EDTA večja kot stabilnost Mg²⁺ ali Zn²⁺ ionov z EDTA.

Posebna vrsta povratnih titracij so *izmenjalne titracije* z EDTA. Pri izmenjalnih titracijah raztopini določenih kovinskih ionov dodamo prebitek raztopine kompleksa kovinskega iona, npr. Mg²⁺ z EDTA. Nato izločene Mg²⁺ ione v raztopini ob dodatku ustreznega pufru in indikatorja neposredno titriramo s standardno raztopino EDTA. Pogoj za uspešno uporabo izmenjalnih titracij je, da je stabilnost določenih kovinskih ionov z EDTA večja kot stabilnost dodanega kompleksa Mg²⁺ ionov z EDTA.

Posredne titracije z EDTA zajemajo določanje anionov (Cl⁻, Br⁻, I⁻, SCN⁻, SO₄²⁻) in kationov (Au⁺, Ag⁺, Pd²⁺). Pri določanju anionov te najprej oborimo do netopne soli z dodatkom kovinskih ionov. Oborino po filtraciji speremo, raztopimo, dodamo ustrezen pufer in indikator ter kovinske ione titriramo z EDTA. Posredne titracije za določanje anionov so

uporabne le, kadar je stehiometrijsko razmerje med anionom in kovinskim ionom v netopni soli točno določeno. Pri določanju Au^+ , Ag^+ in Pd^{2+} direktne titracije z EDTA niso mogoče. Kationi Au^+ , Ag^+ in Pd^{2+} tvorijo zelo stabilne komplekse s CN^- in SCN^- ioni, kar lahko izkoristimo pri določanju z EDTA. Zato raztopinam kationov dodamo znan prebitek kompleksa CN^- ali SCN^- z drugim kovinskim ionom. Izloči se stehiometrijska množina dodanih kovinskih ionov, ki jih z izbiro primernih pogojev in indikatorja titriramo z EDTA in tako določimo vsebnost kationov v vzorcu.

3.6.2 Priprava standardne raztopine EDTA in določanje magnezija

Magnezij določamo neposredno s kompleksometrično titracijo z EDTA v alkalnem mediju (pH med 10 in 11) z uporabo indikatorja erikrom črno T. Za določanje magnezija opisani pogoji niso selektivni, zato je potrebno v primeru prisotnosti motečih ionov (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) te odstraniti ali izolirati Mg^{2+} ione.

Za pripravo standardne raztopine sušimo EDTA do konstantne mase 48 h pri 80°C . Pred tehtanjem v eksikatorju ohladimo EDTA na sobno temperaturo. Za pripravo 0,01 mol/l raztopine odtehtamo 3,7224 g EDTA ($M_{(\text{EDTA})} = 372,240 \text{ g/mol}$) in raztopimo v 1 l destilirane vode. Če zatehtamo več ali manj EDTA, upoštevamo pri izračunu faktor raztopine EDTA. Raztopino EDTA lahko po potrebi standardiziramo z uporabo standardne raztopine Mg^{2+} ionov. Vzorec, ki vsebuje samo Mg^{2+} ione, razredčimo v 100 ml merilni bučki do oznake in raztopino dobro premešamo. Odpipetiramo 20 ml vzorca v 300 ml erlenmajerico. Raztopini dodamo 10 ml puferne raztopine (350 ml koncentriranega NH_4OH in 54 g NH_4Cl raztopimo v 1 l destilirane vode) in 1 ml koncentriranega NH_4OH . Raztopino po dodatku indikatorja erikrom črno T titriramo s standardno raztopino EDTA. Titriramo do preskoka iz vinsko rdeče v modro barvo. V bližini ekvivalentne točke barva postopoma prehaja iz vijolične v modro, zato dodajamo EDTA po kapljicah in raztopino po dodatku temeljito premešamo. **Po treh ponovljenih titracijah iz porabe EDTA izračunamo maso magnezija v [mg] na 20 ml vzorca.**



Kemijske reakcije, izpeljave in izračuni

Stehiometrijsko razmerje med Mg^{2+} ioni in EDTA je 1 : 1, $M_{(\text{Mg})} = 24,320 \text{ g/mol}$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{EDTA}) \Rightarrow$$

$$m_{(\text{Mg})} = f_{(\text{EDTA})} C_{(\text{EDTA})} V_{(\text{EDTA})} M_{(\text{Mg})}$$

3.6.3 Določanje trdote vode

V naravi ni kemijsko čiste vode. Površinske vode so vedno v stiku s kamninsko podlago, nanje pa vplivata tudi atmosfera in človek. Raztapljanje naravnih snovi poteka v vseh treh agregatnih stanjih in se odraža v kemijski sestavi vode. Med osnovne parametre, ki kažejo na izvor in lastnosti analizirane vode, sodi trdota vode.

Trdota vode je posledica raztapljanja anorganskih soli, najpogosteje $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ in $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, anionov CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- in NO_3^- . Trdoto vode največkrat izražamo v nemških trdotnih stopinjah ($^\circ\text{N}$), kjer ima voda eno trdotno stopinjo, če vsebuje 1 mg CaO na 100 ml vode. Kadar so koncentracije soli v vodi povišane, je voda v pogovornem jeziku "trda", medtem ko vodo z nizko koncentracijo soli poimenujemo "mehka". Pri vodi s povišano koncentracijo soli, ki jo uporabljamo v industriji ali gospodinjstvu, nastajajo v cevovodih in grelnih telesih obloge, poraba površinsko aktivnih snovi (detergentov) ter energije za segrevanje pa je višja. Glede na vrsto raztopljene soli, ki prevladuje, delimo vode v razrede karbonatne, nekarbonatne, kalcijeve ali magnezijeve trdote.

3.6.3.1 Določanje karbonatne trdote vode (K_t)

V erlenmajerico odpipetiramo 100 ml vode za analizo. Dodamo tri kapljice indikatorja metiloranž in raztopino titriramo z 0,1 mol/l HCl do preskoka v čebulno rjavo barvo. Raztopino segrejemo do vrenja in jo segrevamo na vrelišču 3–4 min. Nato jo ohladimo na sobno temperaturo. Če se raztopina obarva rumeno, jo previdno titriramo naprej do obstojne čebulno rjave barve. Karbonatno trdoto izrazimo v $^\circ\text{N}$: $K_t = f_{(\text{HCl})} V_{(\text{HCl})} C_{(\text{HCl})} M_{(\text{CaO})} / 2$, ($M_{(\text{CaO})} = 56,079 \text{ g/mol}$).

3.6.3.2 Določanje nekarbonatne (N_t) in skupne trdote vode (S_t)

V erlenmajerico odpipetiramo 100 ml vode za analizo in dodamo toliko ml 0,1 mol/l HCl, kot smo je porabili pri določanju karbonatne trdote vode. Dodamo 5 ml puferne raztopine NH_4Cl v NH_4OH , indikator eriokrom črno T ter titriramo s standardno raztopino EDTA (0,01785 mol/l) do preskoka iz vinsko rdeče v modro barvo. Koncentracija raztopine EDTA je izbrana tako, da je skupna trdota vode – S_t v $^\circ\text{N}$ enaka porabi raztopine EDTA v ml. Nekarbonatna trdota je enaka razliki: $N_t = S_t - K_t$.

3.6.3.3 Določanje kalcijeve (Ca_t) in magnezijeve (Mg_t) trdote vode

V erlenmajerico odpipetiramo 100 ml vode za analizo in dodamo toliko ml 0,1 mol/l HCl, kot smo je porabili pri določanju karbonatne trdote vode. Dodamo 5 ml raztopine NaOH (2 mol/l), indikator mureksid in titriramo s standardno raztopino EDTA (0,01785 mol/l) do preskoka iz rožnato rdeče v vijolično barvo. Kalcijeva trdota vode – Ca_t v $^\circ\text{N}$ je enaka porabi raztopine EDTA v ml. Magnezijeva trdota je enaka razliki: $\text{Mg}_t = S_t - \text{Ca}_t$.

4 GRAVIMETRIJSKA ANALIZA

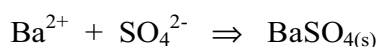
Pri gravimetriji uporabljamo za kvantitativno določanje reakcijskih produktov tehtanje. Reakcijski produkti, ki nastanejo pri obarjalnih reakcijah, imajo prevladujoč ionski značaj. Obarjalna reakcija je primerna za gravimetrično določanje, kadar je stehiometrijsko razmerje med reaktanti in produkti točno določeno, sestava oborine pa konstantna in poznana. Uporabne so reakcije, pri katerih nastanejo nizkotopni produkti, ločitev oborine od raztopine pa je možna s hitro filtracijo.

Oborina, ki jo sestavljajo posamezna kristalizacijska jedra, se izoblikuje potem, ko je presežen njen topnostni produkt v raztopini. Kristalizacija je posledica metastabilnega stanja ali prenasičenja, ker je v raztopini raztopljen že več snovi, kot je to teoretsko mogoče. Kristalizacija je zelo kompleksen proces, ki se začne z naključnim združevanjem ionskih zvrsti in molekul v večje agregate. Na nastanek in rast kristalov vplivajo koncentracija reagentov, temperatura, difuzijski efekti, prisotnost drugih ionov in nečistoč ter nekatere strukturne značilnosti. Včasih kristalizacija ni spontana in je potrebno v raztopino vnesti majhne delce prahu ali nekaj drobnih osnovnih kristalov. Tak vnos tujkov za pomoč pri kristalizaciji imenujemo *cepljenje* kristalov. Kristalizacijo lahko pospešimo tudi z drgnjenjem steklene palčke ob steno posode, intenzivnim mešanjem raztopine ali z uporabo ultrazvočnega valovanja.

Gravimetrično določanje uporabljamo za analizo glavnih (makro) komponent v vzorcih. Gravimetrija je absolutna analizna tehnika, s katero določamo koncentracije z natančnostjo do $\pm 0,1$ %, pri zelo natančnem delu tudi do $\pm 0,01$ %. Sistematične napake pri gravimetriji so posledica nestehiometrijskega obarjanja, soobarjanja, absorpcije, uporabe neprimernih ali nečistih reagentov, izgube dela oborine pri eksperimentalnem delu, nepravilne izbire filtrirnega papirja ali pogojev filtracije ter napak pri sušenju in tehtanju oborine. Gravimetrija sodi med starejše analizne tehnike in se zaradi visoke natančnosti in enostavnosti še vedno uporablja pri dnevnem delu (analize žlahtnih kovin, zlitin žlahtnih kovin, betonov, malt ...). Destruktivnost vzorcev je največja pomanjkljivost gravimetrije, zahteva pa tudi veliko analitikovega časa, kar omogoča le malo analiziranih vzorcev na časovno enoto. Gravimetrično določanje je zaradi zaporednih stopenj obarjanja, filtracije, sušenja in tehtanja neprimerno za serijske in avtomatizirane analizne postopke.

4.1 Gravimetrično določanje sulfatnih ionov

Razredčena in nakisana vodna raztopina BaCl_2 se s sulfatnimi ioni (SO_4^{2-}) obarja v BaSO_4 po reakciji



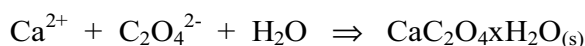
Obarjamo v šibko nakisani raztopini klorovodikove kisline med 85 °C in 95 °C. Oborino filtriramo, speremo z vodo, žarimo med 800 °C in 900 °C in tehtamo kot BaSO_4 . Topnost BaSO_4 v vodi znaša 4 mg/l in se viša s povešano koncentracijo kislin. Prisotnost HCl je pri

obarjanju BaSO_4 potrebna, saj preprečuje soobarjanje soli BaCO_3 ali $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$, ki nista topni v nevtralnem ali alkalnem mediju. Zaradi znižane topnosti BaSO_4 v kislem mediju dodatek HCl vpliva tudi na zmanjšanje števila kristalizacijskih jeder in povečanje velikosti kristalov, kar omogoča lažjo in hitrejšo filtracijo. Obarjanje izvajamo pri povišani temperaturi, ki zmanjšuje možnost prenasičenja raztopin. Eksperimentalno je bila za obarjanje izbrana koncentracija 0,05 mol/l HCl , saj je ob prebitku BaCl_2 topnost BaSO_4 tako majhna, da jo lahko zanemarimo. Pri obarjanju motijo višje koncentracije H_3O^+ , Ca^{2+} in Fe^{2+} ionov. Nižje koncentracije Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} in Zn^{2+} ionov določitev ne motijo. Med anioni se soobarjajo NO_3^- , Cl^- in ClO_3^- ioni, oborina BaSO_4 pa lahko absorbira tudi vodo.

V 400 ml čašo odpipetiramo 20 ml vzorca (le-ta naj ne vsebuje več kot 100 mg sulfatnih ionov), ki ga nakisamo z 1 ml HCl (1 + 1) in dopolnimo z destilirano vodo do 300 ml. Raztopino segrejemo do vrenja. V vrelo raztopino z merilno pipeto odpipetiramo 10 ml 5 % raztopine BaCl_2 . Dodajanje BaCl_2 naj poteka hitro (v curku) in ob intenzivnem mešanju raztopine s stekleno palčko, saj tako odpravimo prenasičenje. Po sedimentaciji oborine preizkusimo popolnost obarjanja z dodatkom 2–3 kapljic 5 % raztopine BaCl_2 . Po dodatku zanesljivega prebitka raztopine BaCl_2 pokrijemo čašo z urnim steklom in jo 120 min digestiramo, segrevamo na vodni kopeli, električnem grelniku ali nad mrežo s šibkim plamenom plinskega gorilnika pri temperaturi med 85 °C in 95 °C. Po digestiranju raztopino filtriramo tako, da uporabimo moder trak filtrirnega papirja. Filtracijo pričnemo z dekantiranjem bistre raztopine in šele nato filtriramo oborino. Pri kvantitativnem prenosu oborine si pomagamo s stekleno palčko, ki je v čaši že od začetka dodajanja BaCl_2 . Filtrat lovimo v čisto čašo. *Stekleno palčko in čašo temeljito spiramo z majhnimi količinami vroče destilirane vode, dokler na filter papir kvantitativno ne prenesemo vse oborine.* Oborino na filter papirju ponovno temeljito speremo (6–8-krat) z majhnimi količinami vroče destilirane vode. Ob koncu filtracije preizkusimo vsebnost Cl^- ionov v filtratu. Ta mora biti negativna, sicer moramo oborino dodatno spirati. Po končani filtraciji filter papir previdno zložimo in ga prenesemo v očiščen, označen, žarjen, ohlajen in stehtan žarilni lonček. Filtrirni papir v žarilnem lončku na trinožnem stojalu plinskega gorilnika previdno upepelimo, pri tem pa gorenje filtrirnega papirja preprečimo tako, da lonček po potrebi pokrijemo z urnim steklom. Vsebino žarilnega lončka žarimo 15 min pri temperaturi med 800 °C in 900 °C. Po žarjenju lonček z oborino ohladimo v eksikatorju na sobno temperaturo in oborino tehtamo kot BaSO_4 . *Z upoštevanjem gravimetrijskega faktorja ($f_{(\text{SO}_4^{2-})} = M_{(\text{SO}_4^{2-})} / M_{(\text{BaSO}_4)} = 0,4115$) izračunamo maso SO_4^{2-} ionov v 20 ml vzorca.*

4.2 Gravimetrično določanje kalcijevih ionov

Kalcijeve ione obarjamo kot kalcijev oksalat v nakisani raztopini z dodatkom prebitka oksalatnih ionov



Obarjamo pri 90 °C znotraj pH-območja 4,2 in 4,4 z dimetiloksalatom. Sprano oborino filtriramo, žarimo pri 500 °C in tehtamo kot CaCO_3 . Pri konstantnem pH je glavna pre-

dnost reagenta dimetiloksalata pred klasičnim obarjanjem z amonijevim oksalatom v selektivnem obarjanju kalcijevih ionov ob prisotnosti magnezijevih soli. Vzorec lahko vsebuje do 100 mg magnezija, kar na določitev kalcija pri obarjanju z dimetiloksalatom ne vpliva. Pri obarjanju z amonijevim oksalatom se delno soobarja tudi magnezij, kar vpliva na točnost določitve kalcija.

V 400 ml čašo odpipetiramo 25 ml vzorca, ki mu uravnamo pH na 4,7 z dodatkom razredčene raztopine amoniaka ali klorovodikove kisline (1 + 1). Dodamo 20 ml 2,5 mol/l puferne raztopine amonijevega acetata in očetne kisline ter 2 g dimetiloksalata. Raztopino segrevamo v pokriti čaši 150 min pri temperaturi 90 °C. 10 min pred začetkom filtracije dodamo 2 ml raztopine, ki naj vsebuje 100 mg amonijevega oksalata. Dodatek amonijevega oksalata zagotavlja prebitno množino oksalatnih ionov v raztopini pred filtracijo. Raztopino hitro ohladimo in filtriramo skozi srednje gost filtrirni lonček. Oborino večkrat temeljito speremo z 1 % raztopino amonijevega oksalata. Sušimo jo 1 h pri 110 °C in žarimo 2 h pri 500 °C. Oborino ohladimo, ovlažimo z nasičeno raztopino amonijevega karbonata in jo 1 h sušimo pri 110 °C. Po sušenju oborino ohladimo v eksikatorju na sobno temperaturo in jo tehtamo kot CaCO₃. *Z upoštevanjem gravimetrijskega faktorja ($f_{Ca^{2+}} = M_{Ca^{2+}} / M_{CaCO_3} = 0,4004$) izračunamo maso kalcijevih ionov v 25 ml vzorca.*

5 VIRI

1. Čeh M., Jernejčič J., Kosta L., Štifter J., Šmalc A., Tišler M., Žorga M., Laboratorijski priročnik, Slovensko kemijsko društvo, Ljubljana, 1967.
2. Jander G., Jahr K. F., Knoll H., Massanalyse – Theorie und Praxis der klassischen und elektrochemischen Titrierverfahren, Sammlung Götschen Band Walter de Gruyter, Berlin, 1973.
3. Lazarini F., Brenčič J., Splošna in anorganska kemija, DZS, Ljubljana, 1984.
4. Hütter L. A., Wasser und Wasseruntersuchungen, Verlag Moritz Diesterweg, Frankfurt am Main, 1984.
5. Dobčnik D., Navodilo za vaje iz kvantitativne analitske kemije, UM – FKKT ponatis, Maribor, 1991.
6. Gorenc D., Čuk M., Kosta L., Kvantitativna analiza – navodila k vajam za kemike, ULj - FKKT, Ljubljana, 1992.
7. Skoog D. A., West D. M., Holler F. J., Fundamentals of Analytical Chemistry, Saunders College Publishing, 1992.
8. Lux H., Fichtner W., Klein H. A., Quantitative Anorganische Analyse – Leitfaden zum Praktikum, Springer Verlag, Heidelberg, 1992.
9. IUPAC, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, Blackwell Scientific Publications, Oxford London, 1993.
10. Miller J. C., Miller J. N., Statistics for Analytical Chemistry, Ellis Horwood Series, London, 1994.
11. Pihlar B., Osnove analizne kemije – zapiski predavanj I. in II. del, ULj – FKKT, Ljubljana, 1995.
12. Latscha H. P., Klein H. A., Analytische Chemie – Chemie Basiswissen III, Springer Verlag, Heidelberg, 1995.
13. Slovenski standard privzet po EN 196-2, Kemijska analiza cementa, Urad RS za standardizacijo in meroslovje, Ljubljana, 1995.
14. Slovenski standard privzet po EN ISO 11426, Kemijska analiza zlata in zlatih zlitin z metodo kupelacije, Urad RS za standardizacijo in meroslovje, Ljubljana, 1999.
15. Eurachem Slovenija in Urad RS za meroslovje, Terminološki slovarček izrazov s področja analizne kemije, Celje, Ljubljana, 2002.
16. Harris D. C., Quantitative Chemical Analysis, W. H. Freeman and Company, New York, 2003.

6 PRILOGE

6.1 Terminološki slovarček izrazov s področja analizne kemije

Angleško	Slovensko
Analyte	analit
Bias	odstopanje
Calibration	kalibracija
Characterization	karakterizacija
Error	napaka
Homogeneity	homogenost
International system of units (SI)	mednarodni sistem enot (SI)
Limit of detection	meja zaznavnosti
Limit of determination	meja določanja
Precision	natančnost
Primary Standard	primarni etalon, primarni standard
Procedure	postopek
Reference material	referenčni material
Reliability	zanesljivost
Repeatability	ponovljivost
Reproducibility	obnovljivost
Result	rezultat
Robustness	robustnost
Sample	vzorec
Selectivity	selektivnost
Sensitivity	občutljivost
Stability	stabilnost
Standard	standard
Systematic error	sistematska napaka
Test sample	vzorec
True value	prava vrednost
Trueness	pravilnost
Unit of measurement	merska enota
Validation	validacija

6.2 Enote mednarodnega sistema merskih enot SI

n	množina	[mol]
N	število delcev	
N_A	Avogadrovo število	[6,023 10 ²³ mol ⁻¹]
m	masa	[kg, g]
ρ	gostota raztopin	[kg/m ³ , kg/l, g/ml]
M	molska masa	[g/mol]
C	molarnost, molarna koncentracija	[mol/l, M]
V	prostornina	[m ³ , dm ³ = l]
f	faktor standardne raztopine, gravimetrijski faktor	
ω	masni delež	
T	temperatura	[K, °C]
t	čas	[s, min, h]

6.3 Predpone za desetiške večkratnike

deka	da	10	deci	d	10 ⁻¹
hekto	h	10 ²	centi	c	10 ⁻²
kilo	k	10 ³	mili	m	10 ⁻³
mega	M	10 ⁶	mikro	μ	10 ⁻⁶
giga	G	10 ⁹	nano	n	10 ⁻⁹
tera	T	10 ¹²	piko	p	10 ⁻¹²
peta	P	10 ¹⁵	femto	f	10 ⁻¹⁵
exa	E	10 ¹⁸	ato	a	10 ⁻¹⁸
zeta	Z	10 ²¹	zepto	z	10 ⁻²¹
yota	Y	10 ²⁴	yocto	y	10 ⁻²⁴

ppm (parts per million) = (masa analita (g) / masa vzorca (g)) 10⁶

ppb (parts per billion) = (masa analita (g) / masa vzorca (g)) 10⁹

ppt (parts per trillion) = (masa analita (g) / masa vzorca (g)) 10¹²

6.4 Navodila za varno delo v kemijskem laboratoriju

1. V laboratoriju vzdržujemo čistočo, red in mir.
2. V laboratoriju ne uživamo hrane in pijače.
3. V laboratoriju ne uporabljamo prenosnih telefonov.
4. Pri delu v laboratoriju vedno nosimo zaščitno haljo.
5. Pri delu v laboratoriju uporabljamo zaščitna očala s stransko zaščito.
6. Dolge lase povežemo v čop.
7. Pred začetkom eksperimentalnega dela preučimo lastnosti uporabljenih kemikalij.
8. Pri uporabi zemeljskega plina upoštevamo navodila za varno delo s plinsko instalacijo. Plinske (Bunsenove) gorilnike prižigamo postopoma: najprej osnovni, nato glavni plamen, nazadnje uravnamo dotok zraka. Laboratorijske prostore primerno zračimo. Po končanem delu izključimo plinsko instalacijo in elektromagnetno varnostno stikalo.
9. Električne naprave uporabljamo v skladu s splošnimi in posebnimi navodili. Po uporabi jih postavimo v osnovno stanje ali izključimo iz omrežja.
10. Pri uporabi plinov v jeklenkah preverimo tesnenje celotnega sistema in delovanje reducirnih ventilov.
11. Pri delu z jedkimi, strupenimi ali vročimi snovmi uporabljamo ustrezne zaščitne rokavice.
12. Kadar prenašamo jedke, strupene ali vroče snovi, poskrbimo za preventivno zaščito osebja in okolja.
13. Pri delu z nevarnimi hlapnimi ali praškastimi snovmi zaščitimo dihalne organe (nos in usta) s primerno zaščitno masko.
14. Hlapne in zdravju škodljive snovi vedno prelivamo v digestoriju.
15. Vse raztopine pipetiramo z nastavkom.
16. Odvečnih količin reagentov nikoli ne vračamo v posodo, iz katere smo jih odvzeli.
17. Kemikalij in drugih odpadkov ne izlivamo v pomivalna korita, odtoke ali odlagamo na smetišča, ampak jih zbiramo ločeno v zaprtih in označenih posodah. Napolnjene posode uničijo s posebnim postopkom visokotemperaturnega sežiga v sežigalnicah posebnih odpadkov.
18. Pri delu z radioaktivnimi snovmi upoštevamo posebna navodila za delo z radioaktivnimi snovmi.
19. Če pride v laboratoriju do nesreče, takoj nudimo prvo pomoč.
20. Po končanem delu pospravimo in očistimo delovno mesto in si temeljito speremo roke.

6.5 Navodila za opravljanje vaj Analizna kemija I

1. Udeležba na vajah je obvezna. Izostanke zaradi bolezni študent nadomesti po dogovoru z asistentom v posebnih terminih. Za izostanek mora študent predložiti zdravniško opravičilo.
2. Na vaje mora študent prihajati pripravljen in seznanjen s teoretskimi osnovami, v nasprotnem primeru mu asistent lahko prepove opravljanje eksperimentalnega dela.
3. Pred pričetkom prve vaje študent pregleda in prevzame laboratorijski inventar in ga po končanih vajah preda tehničnemu sodelavcu.
4. Pred eksperimentalnim delom se študent seznanja z navodili za varno delo v kemijskem laboratoriju. S pisno izjavo potrdi, da je seznanjen z navodili ter da jih bo pri opravljanju eksperimentalnega dela dosledno upošteval.
5. Za opravljanje laboratorijskega dela študent potrebuje: zaščitno haljo, zaščitna očala s stransko zaščito, nastavek za pipetiranje, krpo, vžigalice, laboratorijski dnevnik in skripta.
6. Laboratorijski dnevnik (zvezek formata A4 z imenom, priimkom, označeno skupino in delovnim mestom) odda študent asistentu v pregled dnevno po končanem eksperimentalnem delu.
7. Laboratorijski dnevnik mora vsebovati:
 - naslov, zaporedno številko in datum opravljanja vaje,
 - namen vaje – osnovni princip,
 - teoretske osnove,
 - kemijske reakcije,
 - opis eksperimentalnega dela,
 - meritve,
 - izračun,
 - rezultat.
8. Kandidat mora opraviti vse vaje po študijskem programu, pri tem mora biti 80 % rezultatov eksperimentalnega dela pravih. Posamezno vajo lahko študent ponavlja največ dvakrat.
9. Po uspešno opravljenem eksperimentalnem delu vaj lahko študent pristopi k zaključnemu kolokviju vaj. Zaključni kolokvij vaj vsebuje pregled teoretskih osnov z uporabo stehiometričnih izračunov. Študent se na kolokvij vaj prijavi s pravilno izpolnjeno elektronsko prijavo.
10. Ocena kolokvija in uspešnost opravljenih eksperimentalnih vaj sestavljata zaključno oceno vaj, ki se kot samostojna ocena Analizna kemija I – vaje, vpiše v indeks. Uspešno opravljen kolokvij iz vaj je pogoj za pristop k izpitu iz Analizne kemije I.