

realnim uvjetima svega 20%. Živi organizmi pretvaraju kemijsku energiju u druge oblike energije bez proizvodnje topline s djelotvornošću većom od 90%. Takvu pretvorbu energije trebalo bi ostvariti u industrijskim uvjetima. Kad se o tome govori, nužno se nameće ideja o pronalazanju novih pogodnih materijala za djelotvoran prijenos energije. Tako bi pronalazak materijala koji bi bili supravodljivi pri sobnoj temperaturi označio tehnološku revoluciju, jer supravodljive tvari gotovo nemaju električnog otpora. Danas se već pokušavaju prirediti supravodljivi polimeri. No, prije uspješne pripreve supravodljivih tvari treba pronaći kakva strukturna i druga svojstva čine neku tvar supravodljivom pri normalnim fizičkim uvjetima.

Istraživanja za novim izvorima energije već su usmjerena na primjenu nuklearne i Sunčeve energije. Međutim, na tom području predstoji rješavanje mnogih problema. Nuklearnim reaktorima prve generacije potrebno je osigurati dovoljno goriva (izotop urana $^{235}_{92}\text{U}$) i trajno odlagati otpadne radioaktivne produkte nuklearnih elektrana, koje mora biti potpuno sigurno da ne bi došlo do radioaktivne kontaminacije vode, zemlje ili atmosfere. Količina je urana u Zemljinoj kori ograničena, pa bi gospodarska metoda izolacije urana iz morske vode otklonila za neko vrijeme opasnost od iscrpljivanja. Ta se istraživanja provode već neko vrijeme u Japanu. Uspješna konstrukcija nuklearnih reaktora druge generacije znatno bi smanjila potrebe za uranom, jer bi u njima kontrolirane reakcije spajanja atoma bile temeljene na deuteriju (^2H) i tritiju (^3H), izotopima vodika (^1H). Dodatna nepovoljna mogućnost, koja se može javiti stalnim povećavanjem konvencionalnih i nuklearnih elektrana, jest opasnost od pregrijavanja Zemlje zbog stalnog povećanja otpadne topline iz takvih postrojenja. Pri upotrebi Sunčeve energije nema takvih problema, ali se javljaju drugi. Temeljni zadatak koji treba riješiti pri upotrebi Sunčeve energije jest pronalazanje metode za djelotvornu pretvorbu Sunčeve u kemijsku energiju. Biljni svijet to čini, bez nekih problema, fotosintezom. Sunce zrači ogromne količine energije na Zemlju, oko 10 trilijuna kJ s^{-1} , a od te količine gotovo polovica dolazi do Zemljine površine. To znači da za manje od sekunde Sunce emitira na Zemlju toliko energije koliko je godišnja potrošnja energije na Zemlji dobivena iz fosilnih goriva. Jedan od načina upotrebe Sunčeve energije u malom opsegu jest instaliranje solarnih baterija u pogodno građenim kućama (to se već radi u više zemalja). Znatne se količine Sunčeve energije mogu prikupiti u solarnim baterijama smještenim na velikim površinama koje su godišnje dovoljno izložene Suncu. Takve bi prikladne površine bile pustinje, koje ionako nemaju neku drugu upotrebljivost. Štaviše, solarne bi se baterije mogle instalirati na Mjesecu, ali bi tada trebalo pronaći pogodan način prijenosa energije s Mjeseca na Zemlju.

Kad se govori o Suncu, vrlo važnom izvoru energije za naš planetarni sustav, treba napomenuti da je ostalo još dosta neriješenih znanstvenih problema s obzirom na Sunce. Jedan je problem simulirati laboratorijski fotosintezu ugljikohidrata, a drugi je studij fotografskih procesa s usmjerenjem na izvedbu umjetnog vida. Pri tom je važno kako riješiti prenošenje signala u mozak. Pisati o perspektivi razvoja kemije nezahvalna je zadaća, jer nas povijest uči da je razvoj znanosti i tehnologije često prelazio i najbujnije maštanje. Međutim, može se kratkoročno predvidjeti da će glavni razvojni put kemije biti laboratorijska simulacija kemijskih procesa koji se odvijaju u realnim prirodnim sustavima, jer se na tome već radi. Jedan od takvih za život važnih prirodnih procesa, o kojem se vrlo malo zna, jest fiksiranje molekularnog dušika, što za sada jedino mogu izvesti bakterije. Gotovo se može reći da slično kao što se moderna molekularna biologija razvila pod utjecajem metoda i postupaka kemije i fizike, u budućnosti valja očekivati primjenu metoda i postupaka molekularne i submolekularne biologije u kemiji.

LIT.: E. J. Holmyard, *Makers of Chemistry*. Clarendon Press, Oxford 1931. — A. Findlay, *A Hundred Years of Chemistry*. Duckworth, London 1937. — J. R. Partington, *A Short History of Chemistry*. MacMillan, London 1951. — L. Pauling, *General Chemistry*. Freeman, San Francisco 1953. — A. J. Berry, *From Classical to Modern Chemistry*. University Press, Cambridge 1954. — A. H. Wilson, *The Theory of Metals*. University Press, Cambridge 1954. — J. Read, *Through Alchemy to Chemistry*. Bell,

London 1957. — H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*. Wiley, New York 1961. — C. A. Coulson, *Valence*. University Press, Oxford 1961. — M. P. Crossland, *Historical Studies in the Language of Chemistry*. Heinemann, London 1962. — K. J. Laidler, *Chemical Kinetics*. McGraw-Hill, New York 1965. — M. J. S. Dewar, *Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1969. — C. K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1969. — J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, *Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1970. — *Nomenclature of Inorganic Chemistry*. IUPAC, Butterworths, London 1971. — W. Moore, *Physical Chemistry*. Longman, London 1972. — F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. New York 1972. — D. Grdenić, *Molekule i kristali*. Školska knjiga, Zagreb 1973. — I. Filipović, S. Lipanović, *Opća i anorganska kemija*. Školska knjiga, Zagreb 1973. — N. Trinajstić, *Molekularne orbitale u kemiji*. Školska knjiga 1974. — K. Humski, *Reakcijski mehanizmi u organskoj kemiji*. Školska knjiga, Zagreb 1974. — T. Cvitaš, N. Kallay, *Fizičke veličine i jedinice međunarodnog sustava*. Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb 1975. — C. D. Gutsche, D. J. Pasto, *Fundamentals of Organic Chemistry*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1975. — A. Streiwieser Jr, C. H. Heathcock, *Introduction to Organic Chemistry*. MacMillan, New York 1976. — Z. Maksić, *Kvantna kemija*. Liber, Zagreb 1976. — V. Fried, H. F. Hamerka, U. Blukis, *Physical Chemistry*. MacMillan, New York 1977.

N. Trinajstić

KEMIJSKA ANALIZA, skup operacija kojima se nekoj tvari određuje kemijski sastav. Kemijska analiza može biti kvalitativna i kvantitativna. Kvalitativnom analizom određuju se sastojci od kojih se sastoji neka tvar, a kvantitativnom analizom određuje se u kojoj se količini ili u kojem se međusobnom omjeru nalaze pojedini sastavni dijelovi u nekoj tvari. Kvalitativna i kvantitativna kemijska analiza usko su međusobno povezane, jer se bez poznavanja kvalitativnog sastava uzorka ne može provesti ispravna kvantitativna analiza.

R. Boyle je još 1725. godine ustanovio da se srebro otapa u dušičnoj kiselini, a kada se k tome doda otopina natrij-klorida, taloži se srebro-klorid. F. Stromeyer je 1815. mogao utvrditi smjesu joda i škroba prema modroj boji otopine. J. Marsch je 1836. opisao metodu dokazivanja arsena, koja se zatim upotrebljavala gotovo stotinu godina. L. Svanberg je 1848. upotrijebio reagens amonij-molibdat za dokazivanje fosfata. Primjena skupnih taložnih reagensa u kemijskoj analizi započinje upotrebom plina sumporovodika (H. M. Noad, 1848). Prvi analitički časopis (*Zeitschrift für analytische Chemie*) izdaje se neprekidno od 1862. godine. Razvoj klasičnih kvantitativnih metoda započinje s gravimetrijskom analizom 1874. godine. Određivanje dušika u organskoj tvari poznato je od 1883 (J. G. Kjeldahl), a primjenjuje se u nekoliko varijanti još i danas. Prvi organski reagens za analizu metala bio je 1-nitrozo-2-naftol (M. Ilinsky, 1884). Titrimetrijska analiza razvija se od 1877. godine, kada su kao indikator primijenjeni fenoltalein (E. Luck) i metil-narančasto (G. Lunge). Izdvajanje željezo(III)-klorida eterom (J. W. Rothe, 1892) bila je prva ekstrakcija organskim otapalom koja se primijenila kao separacijska metoda.

Zadaća analitičkog kemičara jest da materijal koji ispituje (kemijski sustav) karakterizira u kvalitativnom i kvantitativnom smislu. Prema specifičnostima zahtjeva tražena informacija može imati različiti karakter. Pod kvalitativnim sastavom neke tvari može se podrazumijevati kemijski elementarni sastav, dok u nekom drugom slučaju važniji može biti način povezivanja elementarnih dijelova. Na prvo pitanje odgovor daje kvalitativna elementarna analiza, a na drugo analiza funkcionalnih grupa, iona ili molekula. Ako se traže količinski podaci o pojedinim sastavnim dijelovima, bit će to zadatak kvantitativne analize. Ti sastavni dijelovi mogu biti pojedini elementi ili grupacije elemenata, tj. funkcionalne grupe, ioni ili različiti spojevi.

Analitičar dobiva informacije o kvalitativnom i kvantitativnom sastavu iz jednog ograničenog dijela materijala koji se ispituje, i taj se dio naziva uzorak. Često je količina uzorka s obzirom na ukupnu količinu materijala vrlo mala, te je pravilno uzimanje uzorka osobito važno. Uzorak za analizu mora biti reprezentativan, što znači da u uzorku moraju biti sadržane jednake informacije kvalitativnog i kvantitativnog sadržaja kao u izvornoj tvari. Osim činjenice da izvor informacija mora biti reprezentativan uzorak u primarnom stanju, analitičar mora paziti na pravilnu obradu uzorka i na pravilno odabranu analitičku metodu, kako bi dobivene informacije bile odraz samo one komponente koja se određuje.

Da bi se upoznao kemijski sastav neke materije, moraju se u njoj pobuditi promjene prema kojima se mogu stvoriti potrebni zaključci. Sredstva kojima se pobuđuju te promjene mogu biti kemijske ili fizičke prirode. Kemijski se pobuđuje

promjena, tj. kemijska reakcija, tako da se tvar dovodi u kontakt s nekom drugom tvari poznatog sastava, koja se naziva reagens. Prema tome, kemijska je promjena posljedica interakcije materija-materija za razliku od fizički pobuđenih promjena koje se temelje na interakciji materija-energija. To su promjene pobuđene djelovanjem topline, elektriciteta, svjetlosti itd. Bez obzira na način kako je pobuđena kemijska promjena koja je osnova analitičkog određivanja, svaka kemijska analiza završava konačnim određivanjem (opažanjem promjene u kvalitativnoj analizi, odnosno mjerenjem u kvantitativnoj analizi) nekog kemijskog ili fizičkog svojstva koje je u direktnoj ili indirektnoj vezi s određenom komponentom u ispitivanom uzorku.

Prema vrsti konačnog opažanja ili mjerenja analitičke metode mogu biti *klasične kemijske metode*, koje će biti opisane u ovom članku, te *fizičko-kemijske metode*. U fizičko-kemijskim metodama mjeri se ili promatra neko fizičko svojstvo sustava pomoću prikladnih instrumenata, pa se te metode nazivaju i instrumentalnim metodama analize (v. *Instrumentalne metode analitičke kemije*, TE 6, str. 494).

Kvantitativne analitičke metode mogu biti gravimetrijske, titrimetrijske ili fizičko-kemijske (instrumentalne metode). U gravimetrijskim metodama analiza završava vaganjem produkta reakcije, titrimetrijskim metodama mjeri se količina (obično volumen) reagensa potrebnog za izvedenu reakciju, a fizičko-kemijskim metodama mjeri se neko fizičko svojstvo sustava pomoću prikladnih instrumenata.

Instrumentalne metode sve se više razvijaju i postaju sve popularnije, no klasične gravimetrijske i titrimetrijske metode ostaju i dalje veoma važne jer su jednostavne za izvedbu, ne zahtijevaju dugotrajne operacije kalibriranja i standardiziranja, ne zahtijevaju skupu opremu i specijalizirane analitičare, a veoma su točne i precizne. Instrumentalne metode, međutim, omogućuju pored ostalog i brzo i jednostavno dokazivanje i određivanje tragova, tj. vrlo malih količina sastojaka koje se klasičnim metodama ili ne mogu odrediti, ili je to povezano sa specijalnom prethodnom obradom. Većina instrumentalnih metoda analize ne upotrebljava se toliko zbog točnosti određivanja koliko zbog velike osjetljivosti i brzine izvedbe. Instrumentalne metode analize ne mogu u svemu zamijeniti klasične kemijske metode, ali su se pomoću njih jako proširile analitičke mogućnosti.

Informacije koje pruža kemijska analiza mnogo znače za znanost, industriju, medicinu i zaštitu čovječe okoline. Industrijski materijali, bilo konačni proizvodi, bilo sirovine ili međuprodukti, obično se kupuju i prodaju na osnovi specifikacije, koja uključuje i podatke kvantitativne analize. Iskorištenje vrela sirovina za industriju ovisi o rezultatima kvantitativne analize. Ona je vrlo potrebna i za praćenje i kontrolu gotovo svakog industrijskog procesa. Kvantitativna analiza također je važan dio medicinskih, farmaceutskih i bioloških ispitivanja, a nalazi široku primjenu i u geologiji, mineralogiji, arheologiji, kriminalistici itd. U urbanim sredinama svakodnevno se analizira voda i zrak, pa je kemijska analiza bitna u istraživanju i zaštiti čovječe okoline.

Sva je kemijska znanost također usko povezana s kemijskom analizom, jer se većina zakona i teorija u kemiji temelji na kvantitativnim mjerenjima.

Pojedini sastavni dijelovi mogu biti u nekom materijalu sadržani u različitim količinama. Količine od 5...100% obično se označuju kao glavni sastavni dijelovi, od 0,01...5% kao sporedni sastavni dijelovi, a količine ispod 0,01% kao tragovi. Količina glavnog sastavnog dijela često određuje trgovačku i tehničku vrijednost materijala. U drugim je slučajevima glavni sastavni dio malo važan, a tehničku i trgovačku vrijednost materijala određuju vrste i količina sporednih dijelova. Zadaća analitičara može biti ili potpuno određivanje glavnih i sporednih sastavnih dijelova, ili samo djelomično određivanje nekih glavnih ili sporednih sastavnih dijelova. U industriji je u većini slučajeva poznat kvalitativni sastav neke sirovine ili gotovog proizvoda. Zbog toga se često kvantitativnom analizom određuju samo oni sastavni dijelovi o kojima ovisi trgovačka ili tehnička vrijednost, tj. određuju se ili vrijedni ili štetni sastavni dijelovi. Često je najvažniji dio analize određivanje tragova, pri čemu se količine manje od 0,01% moraju odrediti uz mnogo veće količine glavnih

i sporednih sastavnih dijelova. Zbog te velike razlike u koncentracijama, gotovo se uvijek prije određivanja uzorak mora separirati ili obogatiti tragovima i tek onda uz primjenu specijalnih metoda i tehnika provesti njihova analiza. Općenito su fizičko-kemijske (instrumentalne) metode, koje se odlikuju većom selektivnošću i osjetljivošću, pogodnije za analizu tragova, ali često nisu dovoljno precizne.

U svakoj analizi radnu tehniku određuje raspoloživa količina uzorka i količina ispitivanog sastavnog dijela u uzorku (analita). S obzirom na količinu uzorka upotrijebljenog za analizu, analitičke metode mogu biti makro-, semimikro-, mikro-, ultramikrometode i submikrometode. Makrometode upotrebljavaju >0,1g uzorka, semimikrometode $10^{-1} \dots 10^{-2}$ g, mikrometode $10^{-2} \dots 10^{-3}$ g, ultramikrometode $10^{-3} \dots 10^{-4}$ g i submikrometode $<10^{-4}$ g. Bez obzira na količinu uzorka upotrijebljenog za analizu, određivanje sastavnih dijelova koji se nalaze u vrlo niskim koncentracijama u uzorku naziva se analizom tragova.

Većina instrumentalnih metoda analize jesu mikrometode, a mnoge klasične kemijske metode, koje su ranije bile razvijene u makrotehnici, uspješno su adaptirane za semimikropodručje i mikropodručje. U usporedbi s makrometodama, semimikrometode i mikrometode klasične kemijske analize brže su, jednostavnije i ekonomičnije. U suvremenoj tehnici i znanosti pojavljuju se sve veća potreba za analizom vrlo malih uzoraka, te se ultramikrometode i submikrometode sve više razvijaju. Ultramikrometode i submikrometode posebno su važne u istraživanjima čovječe okoline, u znanstvenim istraživanjima u području biokemije, biologije, medicine, radiokemije, kriminalistike i dr., i u rješavanju specijalnih tehničkih i industrijskih problema. S obzirom na specifičnost tehnike rada i na veliku opasnost od sistematskih pogrešaka, ultramikrometode i submikrometode razumno je primijeniti samo onda kada je na raspolaganju minimalna količina materijala (skupocjene, rijetke i teško dostupne tvari, dijelovi tkiva i stanica, nemetalni uključci u metalima, korozijski produkti, boja ili neki drugi materijal s neke umjetnine itd.), ili kada na to prisiljavaju drugi razlozi, kao što su toksičnost, eksplozivnost, radioaktivnost materijala i slično.

U rješavanju bilo kojeg analitičkog zadatka osobito je važan izbor analitičke metode. Iako su mnoge kemijske reakcije i u kvalitativnoj i kvantitativnoj analizi jednake, metode rada su različite. Osim toga, mnoge reakcije kvalitativne analize ne mogu se primijeniti u kvantitativnoj analizi i obrnuto. Izbor metode ovisi općenito o prirodi zadanog problema i o raspoloživoj opremi. Pod prirodom zadanog problema podrazumijeva se niz faktora kao što su: vrsta uzorka (kompleksnost sastava, topljivost, otrovnost itd.), koncentracija sastojka koju treba odrediti (velika, mala, tragovi), količina uzorka koja stoji na raspolaganju (neograničena ili ekstremno mala) i ekonomski faktori (broj uzoraka). U kvantitativnoj analizi za izbor metode veoma je važna i potrebna točnost analize. Često je nemoguće zadovoljiti svim zahtjevima i pronalazi se najpovoljnije kompromisno rješenje. Ako se raspolže s dovoljno uzoraka, a prateće komponente ne smetaju određivanju, nije teško odabrati pogodnu metodu. Međutim, analiza kompleksnih uzoraka, koji sadrže vrlo slične komponente (spojeve ili elemente), veći je problem. Tada se analizi obično pristupa na dva načina. Jedan je način da se, ako je moguće, izabere neka vrlo selektivna ili specifična metoda. To je obično neka instrumentalna metoda i ranija je separacija tada nepotrebna. Drugi je način da se tražene komponente ranije izoliraju i zatim se određuju pogodnom metodom. U analizi vrlo kompleksnih uzoraka često je potrebno prvo separirati grupe spojeva ili elemenata, a zatim provesti određivanje selektivnim ili specifičnim metodama. Kemijske metode općenito nisu vrlo selektivne, a mnoge fizičko-kemijske instrumentalne metode, koje se odlikuju selektivnošću i osjetljivošću, nisu uvijek dovoljno precizne i točne, te za strogo kvantitativni rad zahtijevaju pažljivu kalibraciju i standardizaciju.

Prilikom obrade nekog analitičkog problema u svim eksperimentalnim metodama postoje sljedeće faze: postavljanje analitičkog zadatka, planiranje analize (izbor metode), uzimanje uzorka, obrada uzorka prije analize, izvođenje analize, te izračunavanje i obrada rezultata. Prije preuzimanja zadatka moraju biti točno definirani zahtjevi kojima analiza treba udovoljiti,

npr. preciznost, ekonomičnost, potrebno vrijeme itd. Na osnovi dodatnih informacija, npr. da nisu prisutni elementi koji inače smetaju, izabrana se metoda može ponekad i pojednostavniti. Ako metoda određivanja nije dovoljno selektivna ili dovoljno točna, mora se kombinirati s nekom metodom separacije ili obogaćenja supstancijom koja se određuje. Ispravnost odabranog postupka ispituje se određivanjem uzoraka poznatih sastava, odnosno standarda, čime se utvrđuje da li ta metoda odgovara postavljenom zadatku i da li nema sistematskih pogrešaka. Sva takva vrednovanja mogu biti dovoljno sigurna samo primjenom matematičko-statističkih metoda.

UZIMANJE UZORKA

Ponekad se u analizi radi o ispitivanju neke određene, manje količine tvari. Tada se ne uzima uzorak za analizu, već se analizira čitava količina. Najčešće, međutim, treba analizirati neku sirovinu ili proizvod, koji se nalazi u velikim količinama na skladištu, u transportu itd. Od te velike količine tvari treba uzeti manji uzorak, koji se analizira. Na temelju rezultata analize procjenjuje se vrijednost čitave količine tvari. Uzorak mora biti srednji uzorak, tj. mora imati jednak kemijski sastav kao i čitava količina materijala. Takav se uzorak naziva reprezentativnim uzorkom. Budući da većina industrijskih ili rudarskih sirovina i produkata nisu homogene tvari, uzimanje ispravnog uzorka, reprezentativnog uzorka, složen je i odgovoran posao. Ponekad je uzimanje reprezentativnog uzorka najsloženija faza cijelog analitičkog procesa.

S obzirom na agregatno stanje uzorci mogu biti kruti, tekući ili plinoviti, pa se i metode uzimanja reprezentativnih uzoraka u pojedinim agregatnim stanjima bitno razlikuju.

Kruti uzorci. Kruta tvar koju treba analizirati obično je heterogena smjesa različitih komponentata, pa je uzimanje reprezentativnog uzorka dosta teško. Mogućnost greške pri tome raste ako su zrna veća, a količina uzorka manja. Rezultati analize nehomogenih tvari pouzdani su samo ako je uzorak dovoljno velik i ako se može homogenizirati otapanjem ili razgradnjom. Uzimanje uzorka je naročito teško ako se komponenta koju treba odrediti nalazi u malim količinama, ako pojedine komponente imaju različitu gustoću, a zrna (komadi) tvari su različite veličine. Zbog toga treba, ako je ikako moguće, tvar prije uzimanja uzorka dobro izmiješati.

S obzirom na vrstu krute tvari postoje specijalne tehnike uzimanja uzoraka. Opširnije će biti opisan postupak za uzimanje uzorka rude, koji vrijedi i za skoro sve vrste zrnatog, odnosno rasutog materijala.

Uzimanje uzorka rude. Ruda iz koje se uzima uzorak za analizu može biti u krupnim komadima nakon vađenja iz rudnika, a može biti i usitnjena radi nekog postupka preradbe. Što je ruda sitnija, lakše je uzeti reprezentativni uzorak i on može biti manji. Količina uzorka obično iznosi $1 \dots 2^0/_{00}$.

Uzorak rude za analizu može se uzeti iz vagona, sa hrpe ili s pomične prijenosne trake u rudnicima ili uređajima za oplemenjivanje ruda. Najprije se ocijeni približan sadržaj krupnih, srednjih i sitnih komada rude, pa se takav omjer nastoji zadržati i u uzorku. S različitih mjesta na površini i na dnu 10-tonskog vagona uzima se, prema tome, lopatom 10...20 kg rude. Pomiješani uzorak iz jednog ili više vagona jest sirovi ili grubi uzorak.

Uzorak iz velike hrpe teže je uzeti. Hrpa se mora najprije izravnati na visinu od 40...60 cm, a tada se na različitim mjestima lopatom uzima uzorak, kao i iz vagona.

Najlakše i najtočnije uzima se reprezentativni uzorak rude koja prolazi preko prijenosne trake, osobito ako ruda nije krupnija. Uzorak se može uzimati čitavog dana, svakog sata proizvodnje ili bilo kojeg određenog vremenskog razdoblja. Pored ručnog uzimanja uzorka postoje i uređaji koji automatski u određenim vremenskim razmacima uzimaju uzorak sa trake.

Sirovi uzorak, dobiven na jedan od opisanih načina, usitnjava se drobilicama i mlinovima na veličinu zrna oko 10 mm. Nakon toga uzorak se smanjuje tzv. četvrtanjem. Od usitnjenog i dobro izmiješanog uzorka načini se stožasta hrpa koja se zatim izravna

na visinu, najviše 20 cm, te se razdjeli unakrst na četiri jednaka dijela. Dva suprotna dijela se odbace, a preostala dva dobro izmiješaju, usitne na veličinu zrna oko 5 mm i ponovno smanje četvrtanjem ili primjenom cijevi za polovljenje uzorka. Takvo postepeno smanjivanje količine uz usitnjavanje zrna i miješanje ponavlja se do potrebne veličine zrna i težine uzorka oko 1 kg (5...10% sirovog uzorka). Općenito se smatra da je uzorak dobro samljeven za analitičke svrhe ako se među prstima ne osjeća njegova zrnatost. Uzorak ne treba previše usitniti, jer se u prahu mogu zbiti različite promjene, uglavnom oksidacijskog i adsorpcijskog karaktera. U analizi tragova uređaji za usitnjavanje i smanjivanje uzorka ne smiju sadržavati materijal koji se određuje.

Uzorak dobiven opisanim postupkom naziva se laboratorijskim uzorkom. Takav se uzorak dobro izmiješa, četvrtanjem podijeli na četiri dijela i stavi u četiri boce s oznakom sadržaja i datuma uzimanja uzorka. Jedan se dio analizira u laboratoriju, drugi se šalje kupcu, treći prodavaocu, a četvrti se sprema za eventualnu arbitražnu analizu.

Tekući uzorci. Ako je tekući materijal za analizu homogen, reprezentativni je uzorak relativno lako uzeti. Prilikom pretovara tekućine, npr. iz vagona-cisterne, uzorak se uzima u pravih vremenskim razmacima, te se nakon toga dobro promiješa. Iz velikih posuda i spremnika tekući se uzorci uzimaju ili žlicom ili širokom staklenom cijevi nakon što se tekućina dobro promiješa. Ako tekućinu nije moguće jednolično izmiješati, upotrebljava se jedan od uređaja za uzimanje tekućih uzoraka, od kojih je najjednostavniji Sengerov uređaj. To je, prema potrebi, dugačka staklena ili željezna cijev promjera 15...25 mm, koja se na donjem kraju može zatvoriti čepom pričvršćenim na žici ili šipki. Pomoću takve cijevi može se uzeti reprezentativni uzorak cijele tekućine ili nekih određenih slojeva. Pri uzimanju reprezentativnog uzorka iz cijele količine, otvorena se cijev uroni ravnomjerno i polagano u tekućinu sve do dna. Zatim se pritezanjem žice ili šipke cijev zatvori čepom, izvuče iz tekućine i uzorak prelije u bocu. Ako je potrebno saznati sastav tekućine u pojedinim slojevima, zatvoreni se uređaj uroni u tekućinu do željene dubine i tek tada otvori. Na taj način u cijev će ući samo tekućina s određene dubine spremnika (cisterne, bačve i sl.).

Plinoviti uzorci. Postoji mnogo različitih tehničkih uređaja i industrijskih postrojenja kroz koja struje plinovi koje treba analizirati, kao npr. plinovodi, bombe, peći, dimnjaci itd. Često je potrebno saznati sastav plina koji se nalazi u jamama, vodi i sl., te su prema mjestu nalaza razrađene metode za uzimanje uzorka plina.

Uzorak plina može biti uzorak u stanovitom momentu ili prosječan uzorak sakupljan kroz određeno vrijeme. Prvi se uzima direktno u Winklerovu pipetu, a drugi se najtočnije uzima pomoću dvostrukog aspiratora i Winklerove pipete. Pri tome se mora paziti da u posudu ne uđe zrak, tj. da su svi spojevi pomoću staklenih, metalnih i gumenih cijevi nepropusni i što kraći, te da pipci dobro brtve. Prije hvatanja plina treba iz spojnih cijevi pomoću tog plina istjerati sav zrak, te i cijevi i posudu dobro isplahnuti istraživanim plinom.

Winklerova pipeta je cijev s pipcima na gornjem i donjem kraju. Prije uzimanja uzorka plina pipeta se napuni vodom, unese u prostor iz kojeg se želi uzeti uzorak plina, te otvore oba pipca. Pri tome voda iz pipete istječe, a u pipetu ulazi plin koji se oko nje nalazi. Pipeta s uzorkom plina šalje se na analizu, koju treba po mogućnosti odmah izvesti. Ako to nije moguće, pipetu s plinom treba do analize čuvati dobro zatvorenu pod vodom. Aspirator je boca volumena 5...10 litara, koja također ima pipce na gornjoj i donjoj strani. Prije uzimanja plina aspirator se napuni zavornom tekućinom, a na gornji se pipac spoji cijev plinovoda. Nakon toga otvori se prvo gornji, a zatim donji pipac aspiratora. Pri tome zavorna tekućina istječe i u aspirator ulazi plin. Pomoću donjeg pipca može se regulirati brzina istjecanja zavorne tekućine, pa prema tome i vrijeme kroz koje se iz plinovoda uzima uzorak plina.

Uzorak plina iz peći ili dimnjaka treba uzeti s mjesta na kojem su plinovi sigurno dobro smiješani, npr. na naglim zaokretima kanala, te tamo gdje njihov sastav nije promijenjen zrakom

koji eventualno ulazi kroz vrata ognjišta, pukotine ili sl. Uzorak plina iz prostora u kome vlada visoka temperatura (peć, dimni plinovi, plinovi izgaranja) uzima se pomoću cijevi od željeza, bakra i sl., koje se hlade vodom, ili pomoću cijevi od porculana, kremenca ili pečene gline. Cijevi oko ulaza i spojeva treba dobro obložiti azbestom ili glinom da se spriječi usisavanje zraka.

U rudnicima ugljena uzimaju se uzorci jamskog zraka na tavanima pojedinih hodnika jer se tamo sakuplja najviše metana.

PRIPREMA UZORKA ZA ANALIZU

Razgradnja uzorka. Prije analize uzorak se gotovo uvijek mora prevesti u oblik pogodan za analizu. To se postiže otapanjem ili nekom drugom razgradnjom, kao npr. taljenjem ili spaljivanjem uzorka.

Analitičke se reakcije većinom zbivaju u otopinama. Otapalo za neku tvar odabire se ispitivanjem topljivosti malog dijela uzorka, a zatim se otapa cijeli uzorak. Destilirana voda je poželjno otapalo jer ne sadrži strane ione, koji bi mogli smetati u toku analize. Međutim, većina tvari koje treba analizirati (rude, metali, legure, organski materijal itd.) ne otapa se u vodi. Za njihovo otapanje primjenjuje se cijeli niz različitih otapala, koja se mogu svrstati u tri grupe: kiseline i njihove smjese (HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄, HCl+HNO₃, HNO₃+HF, HClO₄+HNO₃ itd.), otopine lužina (NaOH, KOH itd.) i organska otapala (alkoholi, eteri, benzen, ugljik-tetraklorid itd.). Otapala moraju biti kemijski vrlo čista da se uzorak ne bi njima onečistio. Mora se misliti i na mogućnost djelovanja otapala na materijal posude u kojoj se otapa. To je naročito važno u analizi tragova. Otapa se na taj način da se odvuđeni uzorak stavi u pogodnu posudu za otapanje, npr. čašu, Erlenmeyerovu tikvicu, porculansku ili staklenu zdjelicu i sl. i polako dodaje sredstvo za otapanje. Za vrijeme dodatka otapala i za vrijeme otapanja posuda mora biti pokrivena da se izbjegnju gubici zbog mogućeg prskanja otopine.

Topljivost uzorka ispituje se prvo pri sobnoj temperaturi razrijeđenim sredstvom za otapanje. Poslije se prema potrebi postepeno povećava temperatura i koncentracija otapala. Ispituje se redom, počevši od najslabijeg otapala koje najmanje mijenja ispitivanu tvar. Za vrijeme otapanja uzorka može, naime, doći i do znatnih promjena njegovih sastavnih dijelova.

Pri otapanju u kiselinama obično se prvo ispita mogućnost otapanja u solnoj kiselini. Ako ta kiselina ne otapa uzorak, ispituje se njegova topljivost u dušičnoj kiselini, a zatim i u drugim kiselinama ili njihovim smjesama. Ako je kao otapalo upotrijebljena kiselina koja ima oksidacijsko djelovanje (npr. dušična kiselina), mora se prije dalje analize ukloniti isparivanjem.

Ima mnogo tvari koje se vrlo teško ili uopće ne otapaju u navedenim otapalima. Da bi te tvari postale topljive, treba ih najprije raščiniti, najčešće taljenjem uz dodatak prikladnog sredstva za taljenje. Pri tome dolazi do kemijske reakcije između netopljive tvari i sredstva za taljenje, a produkt takve reakcije topljiv je u vodi, kiselinama ili lužinama. Sredstva za taljenje mogu biti alkalna, kisela, oksidacijska i redukcijska. Najčešća alkalna sredstva za taljenje jesu: Na₂CO₃, NaOH, KOH, smjesa Na₂CO₃ + K₂CO₃, Na₂CO₃ + MgO, CaCO₃ + NH₄Cl; kisela sredstva KHSO₄, NaHSO₄, K₂S₂O₇; oksidacijska sredstva Na₂O₂, smjese Na₂CO₃ + KClO₃, Na₂CO₃ + KNO₃, Na₂CO₃ + Na₂O₂; redukcijska sredstva Na₂S₂O₃, smjesa Na₂CO₃ + S itd.

Količina sredstva za taljenje obično je oko 5 do 10 puta veća od količine uzorka. Raščinjiva se tako da se odvuđeni uzorak dobro izmiješa sa sredstvom za taljenje, rastali polaganim zagrijavanjem u prikladnoj vrsti lončića (porculanski, platinski, srebrni, željezni, nikalni itd.), a zatim povisi temperatura do crvenog žara. Nakon hlađenja talina se otapa u vodi, kiselini ili lužini.

U elementarnoj analizi organskih spojeva potrebno je također spoj razgraditi da bi se element koji se određuje preveo u oblik prikladan za određivanje pogodnom analitičkom metodom i tehnikom. Razgradnja, koja je oksidacijske prirode, može se svrstati u tri grupe. Oksidacija tzv. suhim putem izvodi se u cijevi kroz koju struji kisik i koja može biti prazna ili punjena nekim oksidacijskim ili katalitičkim sredstvom. Oksidacija tzv.

mokrim putem odvija se uz upotrebu HNO₃, H₂SO₄, HClO₄ ili njihove smjese kao sredstva za oksidaciju i razgradnju. Uzorak se može razgraditi i u kisiku u zatvorenoj posudi uz prisustvo prikladne otopine za apsorpciju (spaljivanje prema Schönigeru). S obzirom na sastojak koji se određuje, postoji više različitih metoda i tehnika razgradnje organskih spojeva.

Metode odjeljivanja. U uzorku je često prisutno mnogo različitih komponenata, od kojih se nekima ili svima određuje njihov sastav ili količina. Međutim, vrlo je malo analitičkih određivanja koja su specifična samo za neku određenu komponentu. Mnogo su češće svojstva pojedinih komponenata vrlo slična, pa bi pored ispitivane komponente (analita), više različitih komponenata moglo stupiti u reakciju s reagensom za vrijeme analize. Zbog toga je skoro uvijek prije analize potrebno uzorak tako obraditi da se omogućiti samo ispitivanje analita u uzorku. Radi toga primjenjuju se dva načina. Interferirajuće komponente mogu se u sustavu za analizu (najčešće otopini) učiniti neaktivnima promjenom njihovog kemijskog sastava. U tom postupku, tzv. *maskiranju*, u otopinu se najčešće dodaje neki kompleksirajući reagens (sredstvo za maskiranje), koji reagira samo s komponentama koje smetaju određivanju prilikom analize. Često upotrebljavani maskirajući agens jest cijanid-ion, koji s nekim metalima stvara vrlo stabilne kompleksne spojeve i na taj ih način maskira. Primjer analize u kojoj se primjenjuje cijanid-ion kao maskirajući agens jest kompleksometrijsko određivanje kalcija uz prisustvo cinka. Kako se oba metala jednako vežu s reagensom za određivanje, cink smeta u analizi kalcija. Međutim, ako se otopini u kojoj se nalazi kalcij i cink doda kalij-cijanid ili natrij-cijanid, nastaje stabilni cijano-kompleks cinka. U tom se obliku cink ne spaja s reagensom, te se kalcij može točno i nesmetano odrediti.

Mnogo češće, međutim, primjenjuju se *metode odjeljivanja* (separacije), s pomoću kojih se interferirajuće komponente uklanjaju, odjeljuju od analita. To se provodi tako da se jednofazni sustav prevodi u dvofazni, pri čemu se komponenta koja se želi odrediti potpuno prevode u jednu fazu, u kojoj mogu biti još samo one komponente koje ne smetaju određivanju. Takve se metode, dakle, sastoje od dva osnovna dijela: nastajanja dvofaznog sustava i odjeljivanja faza, pri čemu se faza koja sadrži komponentu koja se određuje mora kvantitativno odijeliti. Najčešće se primjenjuju slijedeće metode separacije: taloženje, ekstrakcija, destilacija, kromatografija i izmjena iona.

Separacija *taloženjem* temelji se na prevođenju komponente koja se određuje ili komponente koja smeta u određivanju u kruto agregatno stanje dodatkom selektivnog taložnog sredstva. Postoji više organskih i anorganskih taložnih sredstava koja djeluju selektivno samo uz točno kontrolirane uvjete taloženja (kontrolirano i frakcijsko taloženje). Najčešće je odlučujuća kiselost, odnosno bazičnost otopine u kojoj se taloži. Primjer analize u kojoj se provodi separacija kontroliranim taloženjem jest taloženje željezo(III)-iona uz prisutnost magnezij(II)-iona. Iako i željezo(III) i magnezij(II) talože s amonijakom hidroksida, mogu se separirati ako se taloženje provodi u otopini s pH < 7. Pri tome se topljiviji magnezij(II)-hidroksid ne taloži i magnezij(II)-ioni ostaju u otopini, a željezo se potpuno taloži u obliku hidroksida.

Ekstrakcija je proces odjeljivanja neke komponente iz krute ili tekuće smjese na temelju različite topljivosti u otapalu kojim se ekstrakcija izvodi. Najčešće se ekstrakcija primjenjuje za separaciju tekuće smjese, u kojoj se komponenta koja se ekstrahira prevodi iz jedne tekuće faze u drugu. Pri tome se upotrebljavaju dva otapala koja se međusobno ne miješaju ili se vrlo malo miješaju, npr. voda i neko organsko otapalo (v. *Ekstrakcija*, TE3, str. 537).

Destilacijom se komponente različitih hlapljivosti odjeljuju isparivanjem i kondenzacijom para (v. *Destilacija*, TE3, str. 232).

Kromatografijom se komponente smjese razdvajaju na temelju razlika u adsorpciji na nekim tvarima, odnosno na razlici u topljivosti između dva sustava koja se ne miješaju. Izvodi se tako da pokretna (mobilna) faza prelazi preko nepokretne (stacionarne) faze prenosi smjesu komponenata koje prema stacionarnoj fazi imaju različiti afinitet. Zbog toga se pojedine komponente za nju jače ili slabije vežu, putuju različitim brzi-

nama i raspodijele se na stacionarnoj fazi u zone, koje se mogu razdvojiti mehanički, eluiranjem itd. Postoji mnogo različitih metoda kromatografije (v. *Kromatografija*).

Separacija *izmjenom iona* temelji se na različitoj afinitetu izmjenjivača (najčešće umjetne smole) prema ionima neke tekućine koja struji preko njih (v. *Izmjena iona*, TE 6, str. 576).

B. Tamhina

METODE ANALIZE

Kemijska analiza završava konačnim određivanjem (promatranjem ili mjerenjem) nekog svojstva sustava koje je u direktnoj ili indirektnoj vezi s određenom komponentom. Ranija kemijska obrada uzorka (otapanje, raščinjavanje, separacija) služi samo kao priprema sustava za konačno određivanje. Ako ta obrada nije potrebna, kemijska analiza sadrži samo određivanje, pa se pod analitičkim metodama često podrazumijevaju samo metode određivanja.

Kvalitativna kemijska analiza

Kemijske metode kvalitativne analize sastoje se u primjeni određenih kemijskih reakcija, u kojima dolazi do primjetljivih pojava (promjene agregatnog stanja, boje i sl.) karakterističnih za ispitivanu komponentu (analit). U analizi anorganskih tvari većina reakcija od analitičkog značenja jesu reakcije iona u vodenim otopinama, jer anorganske tvari sadrže uglavnom ionske spojeve ili se u toku pripreme uzorka za analizu prevode u ionske spojeve dobro topljive u vodi. Nasuprot tome, organski spojevi su uglavnom neionske, hidrofobne supstancije, a njihove reakcije često nepotpune i mnogo sporije od ionskih. Pored toga postoji vrlo mnogo organskih spojeva koji su međusobno vrlo slični (izomeri, homolozi), pa su zbog toga i analitički pristup i problemi kemijske anorganske i organske analize različiti. Obično je različit i cilj analize. U anorganskoj analizi obično se određuje elementarni sastav, a u kvalitativnoj analizi organske tvari nastoje se identificirati prisutni organski spojevi. S obzirom na ogromno mnoštvo najrazličitijih organskih spojeva izgrađenih od svega nekoliko elemenata, poznavanje elementarnog sastava ima samo ograničenu vrijednost.

U kvalitativnoj analizi anorganske tvari obično se nastoje identificirati metalni ili nemetalni elementi. Kemijske metode koje se pri tome primjenjuju jesu tzv. metode suhim putem i metode mokrim putem. U *metode suhim putem* ubraja se ispitivanje topljivosti i hlapljivosti, bojenje plamena, ponašanje uzorka pri zagrijavanju u plamenu i staklenoj cjevčici, stvaranje i boja *biserke* nastale taljenjem uzorka s boraksom ili fosfatnim solima, ponašanje pri redukciji na ugljenu i uz pomoć puhaljke itd. Te su metode brze i jednostavne, a omogućuju utvrđivanje prisutnosti ili odsutnosti pojedinih sastojaka bitnih za grubu ocjenu kvalitete materijala ili za izbor i vođenje daljeg toka analize. Primjenjuju se uglavnom u prethodnim i terenskim ispitivanjima u analizi soli, minerala, ruda i sličnih tvari.

Metodama mokrim putem analiziraju se kationi i anioni prisutni u otopini nakon otapanja uzorka. S obzirom na princip rada razlikuju se dva pristupa: sustav specifičnih reagensa i sustav grupa. *Sustav specifičnih reagensa* primjenjuje takve reagens koji pod određenim okolnostima stupaju u specifične reakcije samo s određenim elementom, ako je taj prisutan u uzorku. Postupa se tako da se u alikvotnim dijelovima otopine uzorka izvedu reakcije sa specifičnim reagensima za svaki pojedini ion, kation ili anion. Ta bi metoda bila idealna kada bi na raspolaganju bio dovoljan broj zaista specifičnih reagensa. Idealan reagens bio bi onaj koji bi u svim okolnostima reagirao samo s jednim određenim sastojkom uzorka. Takav reagens ne postoji, ali ima dosta takvih koji u nekim određenim okolnostima (pH, prisutnost maskirajućeg agensa itd.) reagiraju samo s jednom komponentom ispitivanog uzorka. To su tzv. *specifični reagensi*, iako je ispravnije govoriti o specifičnim reakcijama, misleći pri tome ne samo na kemijsku promjenu već i na uvjete pod kojima se ona odvija i na način na koji se test izvodi. Reagensi koji u određenim okolnostima reagiraju s malim bro-

jem elemenata nazivaju se *selektivnim*, a oni koji reagiraju s velikim brojem elemenata *neselektivnim reagensima*.

Kao primjer neselektivnog reagensa može se navesti sumporovodik, H_2S , a specifičnog dimetilglioksim. Dimetilglioksim taloži iz jako kiselih otopina samo paladij, a iz slabo kiselih do slabo alkalnih (pH 5...9) samo nikal (Fe^{2+} , Co^{2+} i Cu^{2+} daju topljive obojene komplekse). Neki reagensi pokazuju različiti stupanj selektivnosti, a mogu ponekad postati i specifični. Tako, npr., α -nitrozo- β -naftol reagira u octenokiselim otopinama s nekoliko metalnih iona (Co^{2+} , Co^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , UO_2^{2+}). Ako se taj reagens doda u približno neutralnu otopinu, istaložit će se svi navedeni ioni. Ako se zatim doda neka mineralna kiselina, zaostat će u talogu samo $Co(III)$ -nitrozo-naftolat, koji u jako kiselom mediju ne nastaje, ali jednom stvoren postaje netopljiv. Tako izvedena reakcija postaje specifična za kobalt. Specifičnih reagensa nema mnogo, a takvih pomoću kojih bi se sa sigurnošću mogla odrediti vrlo mala količina nekog elementa u prisutnosti velike količine kemijski veoma sličnih elemenata gotovo i nema. Zbog toga taj sustav nije općenito primjenljiv, iako je veoma važan u analizi jednostavnijih uzoraka. Kao specifični reagensi većinom se upotrebljavaju organski spojevi, koji u reakcijama s anorganskim ionima pokazuju priličnu selektivnost, a neki i specifičnost.

Sustav grupa primjenjuje reagens koji stupaju u reakciju s određenim brojem elemenata. S tim elementima daje takav reagens obično slabotopljive taloge. Na taj se način jedna grupa elemenata odjeljuje od ostalih. Primjenom grupnih reagensa određenim redosljedom i pod određenim okolnostima, svi prisutni elementi mogu se odijeliti u veće ili manje grupe. Talog većih grupa obrađuje se zatim prikladnim reagensom, koji omogućuje podjelu grupe u podgrupe s manjim brojem elemenata. Konačno se prisutnost svakog pojedinog elementa ispituje primjenom karakteristične reakcije.

U kemijskoj analizi postoje različite sheme za analizu kationskih i anionskih vrsta u otopini. Kvalitativna analiza aniona je jednostavnija jer je broj aniona koji se mogu naći zajedno u otopini obično znatno manji od broja kationa. U sustavnoj kvalitativnoj analizi aniona razlikuju se sljedeće faze: a) preliminarna ispitivanja (boja, topljivost, pH otopine itd.); b) ispitivanje na anione koji daju hlapljive produkte djelovanjem sumporne kiseline ($CO_3^{2-} \rightarrow CO_2$, $SO_3^{2-} \rightarrow SO_2$, $S^{2-} \rightarrow H_2S$, itd.). Poželjno je da se te reakcije izvode s krutim uzorcima; c) prema otopine za analizu aniona. Uzorci topljivi u vodi, koji ne sadrže teške metale, otapaju se u vodi zaluzenoj s NaOH ili KOH. Ako uzorci sadrže katione koji se talože s Na_2CO_3 , zagrijavaju se s koncentriranom otopinom Na_2CO_3 , a ako su netopljivi, tale se s krutim Na_2CO_3 . Tom obradom kationi koji smetaju dokazivanju aniona prelaze u spojeve netopljive u vodi i zaostaju u talogu, a anioni prelaze u natrijeve soli dobro topljive u vodi; d) ispitivanje oksidativnog i reduktivnog djelovanja aniona; e) reakcije s grupnim taložnim reagensima radi određivanja pripadnosti aniona nekoj grupi ili odjeljivanja smjese aniona na grupe (tabl. 1); f) izvođenje karakterističnih reakcija na anione koje se mogu pretpostaviti na temelju već navedenih

Tablica 1
PODJELA ANIONA U GRUPE

Grupa	Grupni reagens	Anioni u grupi	Kemijski oblik taloga
I	$Ca(NO_3)_2$	$C_2O_4^{2-}$, F^- , $C_4H_4O_6^{2-}$, BO_3^- , SO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}	Ca-soli
II	$Ba(NO_3)_2$	SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , IO_3^- (SO_3^{2-})	Ba-soli
III	$Zn(NO_3)_2$	S^{2-} , CN^- , $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$	Zn-soli
IV	$AgNO_3$	Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, (BrO_3^-)	Ag-soli
V	nema	NO_2^- , NO_3^- , ClO_2^- , ClO_3^- , CH_3COO^- , BrO_3^-	—

ispitivanja. Ako postoji mogućnost da je prisutno više aniona iste grupe, treba pristupiti sustavnoj analizi grupnog taloga. Na temelju svih tih ispitivanja zaključuje se tada o prisutnosti ili odsutnosti nekog aniona u ispitivanoj otopini (npr. za klorid-ion, tabl. 2).

Tablica 2
KARAKTERISTIČNE REAKCIJE ZA DOKAZIVANJE KLORID-IONA

Reagens	Karakteristične promjene	Jednadžbe reakcije
H ₂ SO ₄ razr. konc.	slabo reagira prilikom zagrijavanja razvija se plin karakterističnog oštrog mirisa	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCl} + \text{HSO}_4^-$
I ₂	ne reagira	
KMnO ₄	u hladnom ne reagira, uz zagrijavanje KMnO ₄ nestaje boja	$10 \text{Cl}^- + 2 \text{MnO}_4^- + 16 \text{H}^+ \rightarrow 5 \text{Cl}_2 + 2 \text{Mn}^{2+} + 8 \text{H}_2\text{O}$
Ca(NO ₃) ₂ Ba(NO ₃) ₂ Zn(NO ₃) ₂	ne talože	
AgNO ₃	taloži bijeli sirasti talog topljiv u amonijaku	$\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCl}$ $\text{AgCl} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$

Za kvalitativnu analizu kationa postoji više dobro razrađenih analitičkih shema. Uz tzv. sulfidne sheme postoji nekoliko drugih, kojima je obuhvaćeno više ili manje elemenata, uključujući i elemente koji se rijetko pojavljuju. Klasična *sulfidna shema* (tabl. 3), koja potječe još od R. W. Bunsena i C. R. Freseniusa, ostala je sve do danas u širokoj upotrebi. Glavni prigovor toj shemi odnosi se na otrovnost sumporovodika kao reagensa. Danas se u tu svrhu obično upotrebljavaju spojevi koji hidrolizom daju sulfid-ione (npr. tioacetamid).

Kvalitativna anorganska analiza obično se izvodi u centimetodi, decimetodi ili grammetodi (semimikrotehnic ili makrotehnic). Te tehnike primjenjuju iste reakcije i otopine istih koncentracija, a razlikuju se u masi uzorka i volumenu otopina, te u dimenzijama posuđa i nekim detaljima u tehnici rada. Semimikrotehnika uzima oko 10...100 mg uzorka i radi sa 0,1...10 ml otopine. Reagensi se dodaju u kapima pomoću kapalice, a talozi se obično odjeljuju od otopine centrifugiranjem. U makrotehnic uzima se oko 1 g uzorka, a reakcije se izvode s nekoliko mililitara ili većim volumenima otopine. Talozci se odjeljuju najčešće filtriranjem.

U kvalitativnoj analizi anorganske i organske tvari važna je *metoda reakcije u kapi*, tzv. spot test analiza. Pod tim pojmom podrazumijevaju se postupci koji primjenjuju osjetljive i selek-

tivne kemijske reakcije, u kojima je potrebna svega jedna kap otopine za analizu. Testovi se obično izvode na jedan od slijedećih načina: kap otopine uzorka i otopine reagensa dovode se u kontakt na poroznoj ili neporoznoj podlozi (filtrar-papir, staklo, porculan); kap otopine uzorka stavlja se na nosač (filtrar-papir, azbest, želatina), impregniran pogodnim reagensom; kap otopine reagensa stavlja se na malu količinu krutog uzorka ili ostatka dobivenog uparivanjem ili spaljivanjem uzorka; plinovi oslobođeni iz kapi otopine uzorka ili zrnca krutog uzorka djeluju na kap reagensa ili traku reagens-papira.

Izbor postupka ovisi pretežno o prirodi uzorka i o raspoloživim reagensima: U anorganskoj analizi najviše se upotrebljavaju organski reagensi, koji daju osjetljive, selektivne i pouzdane reakcije s anorganskim ionima. Spot test analiza mnogo je osjetljivija od klasične mikrokemijske analize. Novije tehnike *spot testa*, npr. izmjenjivač-spot test (resin-spot test) tehnika još je osjetljivija, a i selektivnija zbog selektivne sorpcije iona na izmjenjivaču.

Kada na raspolaganju stoji samo vrlo mala količina uzorka, posebnu vrijednost ima tzv. *metoda kružne peći* (H. Weisz, 1954. god.). Postupak se sastoji u tome, da se uzorak nanese u središte okruglog filtrar-papira, smještenog između dviju metalnih pločica. Za analizu je potrebno 1...2 μl uzorka (1/50 kapi), a postepenim nanošenjem može se u središnjoj mrlji akumulirati veća količina uzorka. Pločice s filtrar-papirom postavljaju se na radnu površinu kružne peći, koja se sastoji iz cilindričnog bloka s okruglim otvorom u sredini. Unutar bloka nalazi se grijač i uređaj za termoregulaciju, kojim se održava željena temperatura. Dodavanjem određenog reagensa na filtrar-papir, u sredini se zadrži jedna ili više komponenata uzorka u obliku taloga. Komponente koje se ne talože ili se otapaju dodatkom prethodnog reagensa mogu se eluirati pomoću nekog otapala do vanjske zone papira, gdje stvaraju uske prstene. Identifikacija i semikvantitativno određivanje izvode se direktno na filtrar-papiru, čime se izbjegavaju klasični postupci taloženja, centrifugiranja i otapanja taloga. Metoda kružne peći prvenstveno se upotrebljava za separaciju i identifikaciju anorganskih iona, a zatim radionuklida i organskih spojeva. Ona se pokazala kao vrlo prikladna za analizu kliničkih, farmaceutskih i bioloških materijala, te za određivanje toksičnih metala u živežnim namirnicama, vodi i atmosferi.

Kemijska analiza *organskih uzoraka* sastoji se u razdvajanju i izoliranju čistih spojeva, te njihovoj identifikaciji. U sustavnom pristupu ispituje se određenim redoslijedom, pa se tako postepeno dolazi do više informacija, na temelju kojih se konačno može utvrditi identitet sastojaka uzorka. Ispitivanje ima četiri faze. U prvoj se fazi ispituju fizička svojstva i smjesa se separira u čiste komponente na temelju njihovih fizičkih svojstava (frakcijska kristalizacija, frakcijska destilacija). Ako se na

Tablica 3
SULFIDNA SHEMA ZA ODJELJIVANJE KATIONA U ANALITIČKE GRUPE

Otopini uzorka dodati 2M HCl, zagrijavati, ohladiti i talog odijeliti.					
TALOG ¹	FILTRAT (oko 0,3M s obzirom na HCl) zagrijati i dodati H ₂ S do potpunog taloženja.				
I grupa PbCl ₂ bijeli AgCl bijeli Hg ₂ Cl ₂ bijeli	TALOG	FILTRAT, istjerati H ₂ S, oksidirati Fe(II) u Fe(III). Vrućoj otopini dodati 2M NH ₄ Cl i 2M NH ₄ OH do lužnatog ²			
	II grupa HgS crni CuS crni Bi ₂ S ₃ smeđi PbS crni CdS žuti As ₂ S ₃ žuti As ₂ S ₅ žuti Sb ₂ S ₃ narančast Sb ₂ S ₅ narančast SnS smeđi SnS ₂ žuti	TALOG	FILTRAT zagrijati i dodati (NH ₄) ₂ S do potpunog taloženja.		
		III grupa Al(OH) ₃ bijeli Cr(OH) ₃ zeleni Fe(OH) ₃ smeđi	TALOG	FILTRAT zakiseliti sa HCl i upariti na manji volumen. Zalužiti sa 2M NH ₄ OH i taložiti sa 2M (NH ₄) ₂ CO ₃ .	
		Talože također hidrok-sidi Ti, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, Sc, Y, La i lantanida	IV grupa CoS crni NiS crni MnS ružičast ZnS bijeli	TALOG	FILTRAT
	Talože također sulfidi Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Au, Ge, Mo, Se, Te	Talože također sulfidi Ga, In, Tl(III), V, U	V grupa BaCO ₃ bijeli SrCO ₃ bijeli CaCO ₃ bijeli	VI grupa Mg ²⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Li, Cs, Rb

¹Talog pojedine grupe treba odmah dalje ispitivati prema određenom postupku za tu grupu.

²Postupak vrijedi za sustav koji ne sadrži PO₄³⁻, BO₂⁻, C₂O₄²⁻ i F⁻ anione.

taj način ne mogu dobiti čisti sastojci, moraju se primijeniti druge kemijske ili fizičko-kemijske metode separacije, npr. kromatografija, ionska izmjena, ekstrakcija itd.

U slijedećoj se fazi provodi kvalitativna elementarna analiza separiranih čistih spojeva, određuje se topljivost u nekoliko izabranih otapala ili ispituju kiselina i bazična svojstva. Na temelju informacija dobivenih tim ispitivanjima, pojedini ispitivani organski spojevi mogu se svrstati u neku veću grupu, koja sadrži nekoliko klasa organskih spojeva.

Funkcionalne grupe organskih spojeva mogu se odrediti kemijskim metodama, koje se temelje na karakterističnim reakcijama za pojedine grupe, izvedenim određenim redoslijedom. Međutim, ta je analiza mnogo djelotvornija, jednostavnija i brža ako se primijene instrumentalne, naročito spektrometrijske metode (v. *Instrumentalne metode analitičke kemije*, TE 6, str. 494), npr. infracrvena spektrometrija, spektrometrija nuklearne magnetske rezonancije itd.

Na temelju rezultata navedenih ispitivanja pretpostavlja se najvjerojatniji spoj, kojem zatim treba potvrditi identitet. Radi toga se pripremaju jedan ili više poznatih derivata ispitivanog spoja (izoliranog iz uzorka) i određuju im se fizičke konstante poznate iz literaturnih podataka. Za potvrđivanje identiteta vrlo su prikladne i instrumentalne metode.

Kvantitativna kemijska analiza

Pod kvantitativnom analizom, kemijskom i instrumentalnom, podrazumijeva se određivanje relativne količine pojedinih sastojaka uzorka. U kemijskoj kvantitativnoj analizi, koja se primjenjuje u ispitivanju anorganskih tvari, razlikuju se dvije velike grupe metoda: gravimetrija i titrimetrija.

Gravimetrija

Metode gravimetrije jesu one u kojima analiza završava vaganjem produkta reakcije. Razlikuju se dva najvažnija tipa gravimetrijskih metoda. Supstancija, koja se određuje, istaloži se iz otopine u obliku praktično netopljivog taloga, koji se nakon odgovarajuće obrade važe. U drugom tipu metoda sastojak, koji se određuje, odijeli se od ostalih na temelju razlike u hlapljivosti destilacijom ili isplinjavanjem. Pri tome se hlapljivi produkt hvata i važe ili se njegova količina odredi iz gubitka

težine. Iako prema tipu reakcije ne ulaze u kemijsku analizu, prema tipu konačnog mjerenja (vaganje) u gravimetrijske metode mogu se ubrojiti elektrogravimetrijske, u kojima se metali iz otopina metalnih iona pomoću električne struje izlučuju na elektrodama i važu.

Gravimetrijske metode koje se temelje na taložnim reakcijama najviše se primjenjuju (tabl. 4). Da bi se neka taložna reakcija mogla primijeniti u gravimetrijskoj analizi, treba biti ispunjeno više zahtjeva, od kojih su najvažniji slijedeći: zanemarivo mala topljivost taloga, mogućnost kvalitativnog odjeljivanja taloga od tekuće faze jednostavnom filtracijom, poznavanje kemijskog sastava taloga ili mogućnost njegovog prevođenja u spoj poznatog kemijskog sastava, prikladan za vaganje. Postupak je konačnog vaganja mnogo jednostavniji ako talog nije higroskopian ili na neki drugi način ne reagira s plinovima iz atmosfere. Poželjno je da spoj koji se važe ima veliku relativnu molekularnu masu s obzirom na komponentu koja se određuje.

Osnovne operacije gravimetrijske analize jesu taloženje, digeriranje taloga, filtriranje, ispiranje, sušenje ili žarenje taloga i vaganje.

Taloži se najčešće direktnim dodavanjem taložnog reagensa u otopinu uzorka. Pri tome je vrlo važna koncentracija, temperatura i pH otopine iz koje se taloži, zatim koncentracija, količina i način dodavanja reagensa itd. Podešavanjem tih okolnosti nastoji se dobiti talog krupnog zrna koji se lako filtrira i ispire i koji neznatno adsorbira nečistoće iz otopine. Svi talozi, osim želatinoznih, ostavljaju se izvjesno vrijeme u kontaktu s matičnicom na sobnoj ili povišenoj temperaturi (tzv. digeriranje taloga). Time se postiže potpuno taloženje (prezasićene otopine prelaze u zasićene) i tzv. starenje taloga. Starenjem se sitnije čestice taloga otapaju, a krupnije čestice rastu na račun manjih. Na taj se način starenjem konačno čestice taloga izjednačuju prema veličini i obliku. Veći i pravilniji kristali imaju manju površinu i veću čistoću, a čistoća taloga osnovni je uvjet uspješne gravimetrijske analize.

Nakon digeriranja talog se odijeli od matičnice filtriranjem. Za filtriranje se primjenjuju kvantitativni filter-papiri (koji nakon spaljivanja gotovo ne ostavljaju pepela), stakleni lončići sa sinteriranim staklenim dnom, porculanski lončići s dnom od po-

Tablica 4

GRAVIMETRIJSKA ODREĐIVANJA NEKIH ELEMENATA PRIMJENOM ANORGANSKIH I ORGANSKIH TALOŽNIH REAGENSA

Element koji se određuje (analit)	Taložni reagens	Jednadžba reakcije	Spoj koji se važe
Al (Al ³⁺)	NH ₄ OH 8-hidroksikinolin	2Al ³⁺ + 6NH ₃ + (x + 3)H ₂ O → Al ₂ O ₃ · xH ₂ O + 6NH ₄ ⁺ Al ³⁺ + 3C ₉ H ₇ ON → Al(C ₉ H ₆ ON) ₃ + 3H ⁺	Al ₂ O ₃ Al(C ₉ H ₆ ON) ₃
Ca (Ca ²⁺)	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ pikolinska kiselina	Ca ²⁺ + C ₂ O ₄ ²⁻ + H ₂ O → CaC ₂ O ₄ · H ₂ O Ca ²⁺ + 2C ₁₀ H ₈ O ₅ N ₄ + 8H ₂ O → Ca(C ₁₀ H ₇ O ₅ N ₄) ₂ · 8H ₂ O + 2H ⁺	CaC ₂ O ₄ · H ₂ O ili CaO ili CaCO ₃ Ca(C ₁₀ H ₇ O ₅ N ₄) ₂ · 8H ₂ O
Cu (Cu ⁺)	KSCN	Cu ⁺ + SCN ⁻ → CuSCN	CuSCN
Cu (Cu ²⁺)	piridin + KSCN	Cu ²⁺ + 2C ₅ H ₅ N + 2SCN ⁻ → Cu(C ₅ H ₅ N) ₂ (SCN) ₂	Cu(C ₅ H ₅ N) ₂ (SCN) ₂
K (K ⁺)	Na-tetrafenilborat	K ⁺ + NaB(C ₆ H ₅) ₄ → KB(C ₆ H ₅) ₄ + Na ⁺	KB(C ₆ H ₅) ₄
Mg (Mg ²⁺)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ 8-hidroksikinolin	Mg ²⁺ + NH ₄ ⁺ + PO ₄ ³⁻ + 6H ₂ O → MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O Mg ²⁺ + 2C ₉ H ₇ ON + 2H ₂ O → Mg(C ₉ H ₆ ON) ₂ · 2H ₂ O + 2H ⁺	MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O ili Mg ₂ P ₂ O ₇ Mg(C ₉ H ₆ ON) ₂ · 2H ₂ O ili Mg(C ₉ H ₆ ON) ₂
Ni (Ni ²⁺)	dimetilglioksim, C ₄ H ₈ O ₂ N ₂	Ni ²⁺ + 2DMG ⁻ → Ni(DMG) ₂	Ni(C ₄ H ₇ O ₂ N ₂) ₂
Pb (Pb ²⁺)	H ₂ SO ₄ K ₂ CrO ₄	Pb ²⁺ + SO ₄ ²⁻ → PbSO ₄ Pb ²⁺ + CrO ₄ ²⁻ → PbCrO ₄	PbSO ₄ PbCrO ₄
Zr (Zr ⁴⁺ , ZrO ²⁺)	(NH ₄) ₂ HPO ₄ fenilarsonska kiselina	Zr ⁴⁺ + 2HPO ₄ ²⁻ → Zr(HPO ₄) ₂ Zr ⁴⁺ + 2C ₆ H ₅ AsO(OH) ₂ → Zr(C ₆ H ₅ AsO ₃) ₂ + 4H ⁺	ZrP ₂ O ₇ ZrO ₂
Cl (Cl ⁻)	AgNO ₃	Cl ⁻ + Ag ⁺ → AgCl	AgCl
S (SO ₄ ²⁻)	BaCl ₂	SO ₄ ²⁻ + Ba ²⁺ → BaSO ₄	BaSO ₄
P (PO ₄ ³⁻)	MgCl ₂ + NH ₄ Cl (NH ₄) ₂ MoO ₄	PO ₄ ³⁻ + Mg ²⁺ + NH ₄ ⁺ + 6H ₂ O → MgNH ₄ PO ₄ · 6H ₂ O PO ₄ ³⁻ + 12(NH ₄) ₂ MoO ₄ + 24H ⁺ → (NH ₄) ₃ [PO ₄ · 12MoO ₃] + 21NH ₄ ⁺ + 12H ₂ O	Mg ₂ P ₂ O ₇ (NH ₄) ₃ [PO ₄ · 12MoO ₃]

roznog porculana i tzv. Gooch-lončići, u kojima kao filtrirajuće sredstvo služe azbestna vlakna. Izbor sredstva za filtriranje ovisi o kasnijoj obradi taloga (žarenje ili sušenje) i o kemijskom ponašanju taloga za vrijeme žarenja. Talozni koje treba žariti filtriraju se kroz filter-papir ili kroz porculanski filter-lončić. Filter-papir se ne može upotrijebiti za taloge koji se reduciraju djelovanjem ugljika nakon spaljivanja filter-papira. Talozni koje je prije vaganja dovoljno samo osušiti, mogu se filtrirati kroz staklene lončice.

Filter-lončić i kvantitativni filter-papiri nalaze se na tržištu pod različitim oznakama. Stakleni lončići označeni su oznakama G, a poroznost sinteriranog dna brojevima od 1 (najveće pore) do 5 (najmanje pore). U gravimetrijskoj analizi najviše se upotrebljavaju lončići G₃ i G₄ (promjer pora 20-30 μm, odnosno 5-10 μm). S obzirom na veličinu površine za filtriranje porculanski filter-lončići nose oznaku A ili B. Poroznost im je označena brojkama 1 (manje pore) i 2 (veće pore). Kvantitativni filter-papiri također su obilježeni oznakama za veličinu pora, ali te oznake različitih proizvođača nisu ujednačene. Tvrtka Schleicher i Schüll ima slijedeće oznake: 589¹ ili crna vrpca za filter-papire s velikim porama, 589² ili bijela vrpca za filter-papire s porama srednje veličine, te 589³ ili plava vrpca za filter-papire s malim porama. Tvrtka Whatman upotrebljava oznake 41, 40 i 42 za filter-papire s velikim, srednjim i malim porama.

Nakon filtriranja talog treba isprati od ostataka otopine iz koje je istaložen. Od sredstva za ispiranje zahtijeva se da dobro otapa nečistoće, a da ne otapa talog, da ne reagira s njim niti da ga peptizira (pretvara iz stanja gela u stanje sola, v. *Koloidika*). Izbor otapala ovisi o svojstvima taloga. Teškotopljivi kristalinični talozni najčešće se ispiru destiliranom vodom, a koagulirani koloidni talozni otopinom pogodnog elektrolita, da se spriječi njihova peptizacija. Otopina za ispiranje smije sadržavati samo takve tvari koje za vrijeme sušenja ili žarenja taloga potpuno ishlape.

Talozni se prevode u oblik pogodan za vaganje sušenjem ili žarenjem. Suše se oni talozni koji se ne nalaze na filter-papiru i koji se mogu vagati u istom kemijskom obliku u kojem su istaloženi. Sušenjem se uklanja vlaga, a temperatura sušenja je najčešće 105-130°C. Neki talozni teško otpuštaju vodu (vezana ili okludirana voda), pa su za potpuno prevođenje u bezvodnu formu obično potrebne više temperature (do 500°C). Talozni se prije vaganja moraju žariti (zagrijavati na temperaturi između 800°C i 1200°C do konstantne težine), ako oblik u kojem su istaloženi nije prikladan za vaganje, tj. ako istaloženi spoj nema stalan i definiran kemijski sastav. Žarenjem se talog najčešće kemijski mijenja, npr. MgNH₄PO₄ (istaložena forma) žarenjem se prevodi u Mg₂P₂O₇ (vagana forma). Kada se za filtriranje upotrebljava filter-papir, papir s talogom stavlja se u porculanski ili platinski lončić za žarenje. Filter-papir se zatim oprezno spali (ne smije gorjeti plamenom), a zatim se temperatura povećava i talog se žari do konstantne težine. Temperature žarenja do 900°C mogu se postići pomoću plinskih plamenika. Za žarenje na višim temperaturama upotrebljavaju se električne mufolne peći.

Lončići s talogom moraju se prije vaganja ohladiti na temperaturu prostorije u kojoj se važe. Za vrijeme hlađenja talozni se drže u eksikatoru, gdje su zaštićeni od prašine i vlage. Važe se na analitičkoj vazi. Na običnoj analitičkoj vazi mogu se mjeriti mase s točnošću od ±0,1 mg. U semimikroanalizi i mikroanalizi primjenjuju se analitičke vage, koje važu s točnošću od ±0,01 mg, odnosno ±0,001 mg.

Mjerni podatak, tj. masa taloga rijetko je kada konačni analitički rezultat. Npr., u određivanju sumpora u nekom spoju, sumpor se prevode u sulfat-ione, koji se istalože u obliku slabotopljivog BaSO₄. Talog se u toj formi nakon sušenja važe. Mjerni podaci u toj analizi jesu masa uzorka i masa BaSO₄. Rezultat analize izražen u % sumpora u uzorku, računa se na slijedeći način:

$$\% S = \frac{\text{masa BaSO}_4 \times f}{\text{masa uzorka}} \times 100, \quad (1)$$

gdje je f gravimetrijski ili kemijski faktor, tj. stehiometrijski

omjer relativnih atomskih (ili molekulskih) masa tražene forme (analita) i vagane forme (taloga). Gravimetrijski se faktor može izračunati (npr. $f = S/\text{BaSO}_4 = 32,06/233,40 = 0,1374$) ili naći u kemijskim priručnicima.

Titrimetrija

Metode titrimetrije kvantitativne su analitičke metode, koje se temelje na određivanju količine reagensa potrebnog za potpunu reakciju s analitom. Stariji naziv, volumetrija, nije više posve adekvatan, jer se njime ne mogu obuhvatiti neke novije metode i tehnike.

Proces *titracije* definira se kao kontrolirano i mjereno davanje reagensa u otopinu s uzorkom, sve dok se reakcija ne završi. Reagens može biti bilo koji tip reaktanta: kiselina, baza, kompleksirajući reagens, reagens koji daje obojene ili slabotopljive spojeve, oksidans, reducens itd. Titrirati se može u vodenom i nevodnom mediju, a završetak reakcije određuje se na različite načine. Završetak reakcije naziva se *točkom ekvivalencije* ili stehiometrijskom točkom. U toj točki ili blizu nje naglo se mijenja neko svojstvo sustava. Točka u kojoj se ta promjena opaža ili registrira naziva se *završnom točkom* titracije. Često između točke ekvivalencije i završne točke titracije postoji razlika. To je pogreška titracije ili pogreška završne točke. Ako se zahtijeva velika točnost analize, potrebno je odrediti pogrešku titracije i korigirati završnu točku. Najjednostavniji način određivanja te pogreške jest određivanje tzv. slijepe probe indikatora. Odredi se volumen reagensa potreban za pobuđivanje vidljive promjene titriranjem otopine, koja sadrži jednaku količinu indikatora i ostalih komponenata kao i otopina uzorka, ali ne sadrži komponentu koja se određuje. Pogreška završne točke ne može se uvijek na taj način odrediti, ali se nastoji odabrati takva metoda indikacije, odnosno indikator, da ta pogreška postane zanemarivo mala.

Za određivanje točke ekvivalencije u klasičnim titrimetrijskim metodama kemijske analize upotrebljavaju se vizuelni indikatori. To su tvari koje u završnoj točki titracije stvaraju vidljivu promjenu, npr. promjena boje otopine, promjena boje taloga, nastajanje sekundarnog taloga itd. Završna točka titracije može se odrediti i na različite druge načine mjerenjem nekog svojstva sustava povezanog s promjenom koncentracije reaktanta ili produkata u toku titracije. Mjerena veličina može se prikazati grafički u ovisnosti o volumenu otopine reagensa i točka ekvivalencije odrediti iz dobivene krivulje. Instrumentalna mjerenja mogu biti i takva da se titracijska krivulja automatski registrira ili se titracija automatski prekida u točki ekvivalencije. Veličina, koja se u instrumentalnim titrimetrijskim metodama mjeri, može biti neka električna veličina, npr. potencijal, struja, otpor, vodljivost, zatim promjena apsorbancije (ili intenziteta obojenja) u toku titracije, promjena temperature reakcijske smjese itd. (v. *Instrumentalne metode analitičke kemije*, TE 6, str. 494).

Osnovna tehnika titracije. Za titraciju uz vizuelnu indikaciju završne točke, otopina koja se titrira stavlja se obično u Erlenmeyerovu tikvicu. Iznimno može biti prikladnije da se upotrijebe čaše, porculanske zdjelice ili druge posude. Otopina reagensa kojom se titrira (standardna otopina) dodaje se iz birete uz stalno miješanje otopine u tikvici. Titracija se pred kraj usporava, otopina reagensa dodaje se kap po kap do određene promjene indikatora i utrošeni se volumen otopine reagensa zabilježi.

Standardne otopine. U titrimetrijskoj analizi reagens se dodaje u obliku otopine točno poznate koncentracije. Takve se otopine nazivaju standardnim otopinama. Otapalo je obično voda, iako je ponekad potrebno titrirati i u bezvodnom mediju, tj. u nekom organskom otapalu. Postoje dvije vrste standardnih otopina. Primarne standardne otopine pripremaju se točnim vaganjem primarnih standardnih supstancija i njihovim otapanjem u volumetrijskoj (odmjerne) tikvici. Malo je tvari koje odgovaraju zahtjevima dobrog primarnog standarda. Od takve se supstancije traži da kvantitativno reagira s analitom, da je visoke čistoće, stabilna pri vaganju u laboratorijskoj atmosferi i da se njena otopina ne mijenja za vrijeme dužeg stajanja.

Sekundarne standardne otopine pripremaju se otapanjem bilo koje tvari koja može služiti kao reagens u nekoj titraciji. Pri-

premljena otopina ima obično tek približno potrebnu koncentraciju, a njena se točna koncentracija određuje titracijom s primarnim standardom.

Koncentracija standardnih otopina najčešće se izražavala normalitetom *N*, tj. brojem gramekvivalenata supstancije u litri otopine. Prema međunarodnom sustavu jedinica (SI), preporuča se da se koncentracija standardnih otopina izražava molaritetom *M*, tj. brojem molova otopljene tvari u litri otopine. Količina analizirane tvari koja se titrira može se izračunati iz utrošenog volumena i poznate koncentracije standardne otopine na temelju stehiometrijskih odnosa između reagirajućih tvari. U rutinskim određivanjima prikladno je koncentraciju standardne otopine izraziti tzv. titrom. Titar najčešće označava broj miligrama određivane tvari koji odgovara jednom mililitru standardne titracijske otopine. Takvim izražavanjem koncentracije svedeno je izračunavanje rezultata analize na minimum: miligrami određivane supstancije = utrošeni mililitri standardne otopine × titar.

Titracija je relativno jednostavan proces i može se izvesti s velikom preciznošću. Međutim, točnost analize ovisi u prvom redu o točnosti standardnih otopina, pa je njihova priprema vrlo važan dio titrimetrijske analize. Titrimetrijski standardi pripravljaju se u laboratoriju, ali se mogu nabaviti i gotovi od različitih proizvođača. Tvornica »Kemika« isporučuje ih pod nazivom titrivali, tvornica »Merck« pod nazivom titrisoli itd. Ti se standardi nalaze najčešće u zataljenoj ampuli kao krutine ili koncentrirane otopine. Standardne otopine pripravljaju se tako da se sadržaj kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu određenog volumena, te nadopuni destiliranom vodom do kalibracijske oznake.

Vrste indikatora i način njihova djelovanja. U klasičnim titrimetrijskim metodama za određivanje završne točke titracije upotrebljavaju se *vizuelni indikator*. To su tvari zbog čije se

prisutnosti u točki ekvivalencije mijenja boja otopine ili taloga, ili koje stvaraju sekundarni talog, te time signaliziraju svršetak titracije.

Za indiciranje točke ekvivalencije u reakcijama neutralizacije služe indikatori, koji mijenjaju svoju boju s promjenom *pH* otopine (*pH*-indikatori). Većina *pH*-indikatora su organski spojevi, koji u otopinama disociraju i djeluju kao slabe kiseline ili slabe baze:



$$\text{Konstanta disocijacije } K_{\text{In}} = \frac{[\text{H}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (3)$$

Nedisocirana forma *HIn* i disocirana forma indikatora *In⁻* moraju imati različite i kontrastne boje. Boja otopine ovisi o omjeru molarne koncentracije obiju formi indikatora:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{[\text{H}^+]}{K_{\text{In}}} \quad (4)$$

Čovječje oko ne može razlikovati male promjene boje unutar tzv. prijelaznog područja u kojem indikator mijenja boju. Za većinu indikatora oko zamjećuje samo boju forme *HIn* kada je omjer koncentracija:

$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = 10, \quad (5)$$

a samo boju disocirane forme *In⁻* kada je omjer:

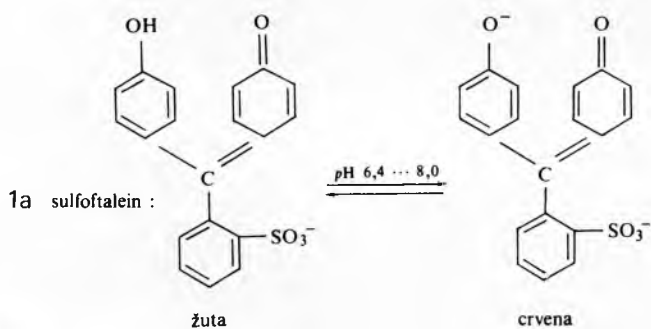
$$\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{1}{10} \quad (6)$$

Područje vidljive promjene boje indikatora leži stoga u intervalu:

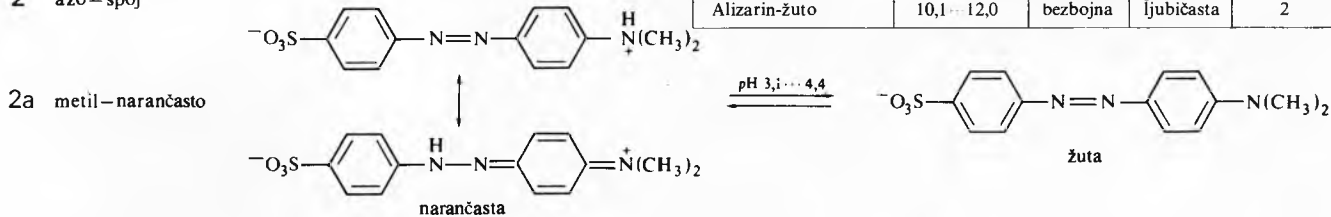
$$[\text{H}^+] = 10K_{\text{In}} \dots \frac{K_{\text{In}}}{10} \quad (7)$$

TIP SPOJA

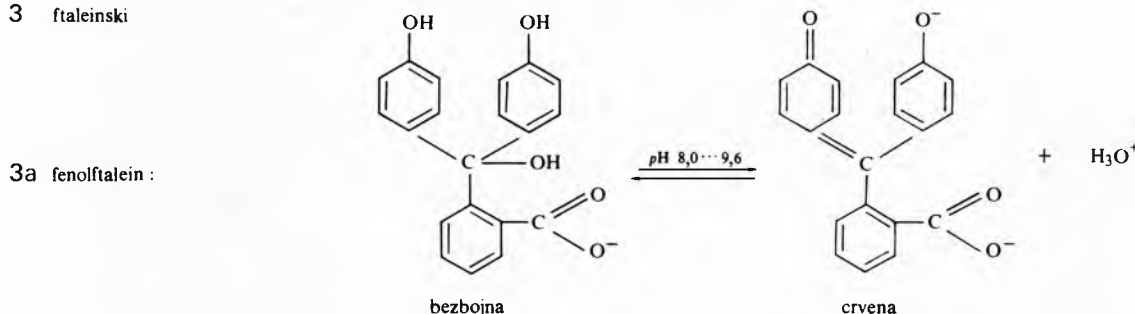
1 sulfoftaleinski



2 azo-spoj



3 ftaleinski



Tablica 5
VAŽNIJI *pH*-INDIKATORI

Naziv	Područje promjene boje (<i>pH</i>)	Promjena boje		Tip spoja
		kiselu	baznu	
Metil-ljubičasto	0,5 - 1,5	žuta	plava	
Timol-modro	1,2 - 2,8	crvena	žuta	1
	8,0 - 9,6	žuta	plava	1
Metil-žuto	2,9 - 9,4	crvena	žuta	2
Metil-narančasto	3,1 - 4,4	narančasta	žuta	2a
Bromkrezol-zeleno	3,8 - 5,4	žuta	plava	1
Metil-crveno	4,2 - 6,3	crvena	žuta	2
Klorfenol-crveno	4,8 - 6,4	žuta	crvena	1
Bromtimol-plavo	6,0 - 7,6	žuta	plava	1
Sulfoftalein	6,4 - 8,0	žuta	crvena	1a
Fenolftalein	8,0 - 9,6	bezbojna	crvena	3a
Timolftalein	9,3 - 10,5	bezbojna	plava	3
Alizarin-žuto	10,1 - 12,0	bezbojna	ljubičasta	2

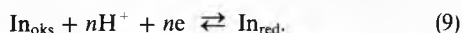
odnosno:

$$pH = pK_{In} \pm 1. \quad (8)$$

Zbog toga prijelazno područje za većinu indikatora iznosi oko 2 pH jedinice. O pK -vrijednosti indikatora ovisi koje je to područje. Postoji mnogo indikatora s različitim pK -vrijednostima, a time i različitim područjima promjene boje, tako da je potpuno pokriven čitav interval pH od 0...14 (tabl. 5). Za titracijske sustave s velikim skokom pH u točki ekvivalencije (3...5 pH jedinica) nije teško naći pogodan indikator. Međutim, u nekim je titracijama skok pH u točki ekvivalencije vrlo mali i potreban je indikator s područjem promjene boje manjim od 2 pH jedinice. Tada se upotrebljavaju miješani indikatori, smjese dvaju indikatora ili indikatora i neke inertne boje. Komponente takvih smjesa imaju na određenom pH komplementarne boje, pa je otopina tada bezbojna, odnosno siva.

Za indiciranje završne točke redoks-titracija upotrebljavaju se uglavnom dva tipa indikatora: specifični indikatori i pravi redoks-indikatori. Specifični indikatori reagiraju na specifičan način s jednim od sudionika titracijskog procesa mijenjajući boju. Najpoznatiji je škrob, koji daje plavu boju s jodom i upotrebljava se kao indikator u titracijskim sustavima u kojima jod nastaje ili se troši.

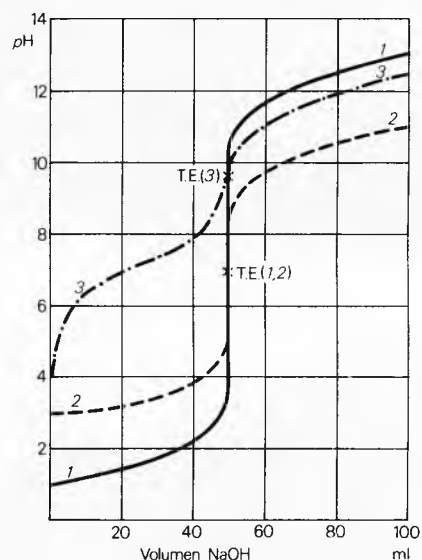
Pravi redoks-indikatori mijenjaju svoju boju s promjenom potencijala u sustavu. Promjena boje takvih indikatora posljedica je reakcije:



Najpoznatiji redoks-indikatori jesu difenilamin i njegovi derivati. Za neke redoks-titracije nije potreban indikator, npr. za titracije s $KMnO_4$, jer je titracijski reagens tako intenzivno obojen da njegova prva suvišna kap nakon točke ekvivalencije vidljivo oboji otopinu. U taložnim titracijama upotrebljava se nekoliko različitih tipova specifičnih indikatora, koji u točki ekvivalencije izazivaju promjenu boje otopine, promjenu boje taloga ili stvaraju sekundarni talog (tabl. 6). U kompleksometrijskim titracijama s etilendiamintetraocetnom kiselinom (EDTA) i sličnim polidentatnim ligandima kao titracijskim reagensima za indicaciju završne točke najčešće se upotrebljavaju metal-indikatori. To su organske boje, koje s metalnim ionima daju obojene kelatne komplekse, koji moraju biti manje stabilni od kompleksa metala s titracijskim reagensom. Većina metal-indikatora veže i protone, te njihovo djelovanje i boja ne ovise samo o koncentraciji metalnog iona, već i o koncentraciji vodikovih iona. Do njihove karakteristične promjene boje dolazi samo ako se

metalni ioni titriraju u određenom pH -području. Budući da se za vrijeme titracije oslobađaju protoni, treba u otopini pomoću pufera održavati potreban pH do kraja titracije.

Krivulje titracije. Za vrijeme titracije mogu se pratiti promjene karakterističnih svojstava povezanih s koncentracijom reaktanata ili produkata u ovisnosti o volumenu dodanog reagensa. Karakteristična veličina (npr. pH u reakcijama neutralizacije) može se mjeriti odgovarajućom instrumentalnom tehnikom, a može se također i izračunati na temelju ravnoteža koje u pojedinim fazama titracije postoje u otopini. Na taj se način mogu konstruirati krivulje karakterističnog oblika, tzv. krivulje titracije (sl. 1). Krivulje imaju isti osnovni oblik bez obzira na tip reakcije. Najvažniji dio krivulje je područje neposredno oko točke ekvivalencije, na temelju kojeg se određuje najpovoljniji način indicacije završne točke titracije i odabire se najbolji indikator. Promjena karakteristične veličine oko točke ekvivalencije povezana je s potpunom reakcijom i koncentracijom otopina. Što je reakcija potpunija i koncentracija otopina veća,



Sl. 1. Krivulje kiselobazne titracije; ovisnost pH otopine (negativni logaritmi koncentracije vodikovih iona) o volumenu otopine reaktanta ($NaOH$). 1 titracija 50,00 ml 0,1000 N HCl sa 0,1000 N $NaOH$, 2 titracija 50,00 ml 0,0100 N HCl sa 0,0100 N $NaOH$, 3 titracija 50,00 ml 0,1000 N CH_3COOH sa 0,1000 N $NaOH$; TE točka ekvivalencije

Tablica 6

PRIMJERI TITRIMETRIJSKIH METODA UZ VIZUELNU INDIKACIJU ZAVRŠNE TOČKE TITRACIJE

Određuje se	Titracijski reagens	Jednadžba reakcije	Indikator	Način indicacije
Acidimetrija, alkalimetrija CH_3COOH $NaOH$ Na_2CO_3	$NaOH$ HCl HCl	$CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O$ $NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$ $Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2 + H_2O + 2NaCl$	fenolftalein metil-narančasto metil-narančasto	bezbojna \rightarrow crvena žuta \rightarrow narančasta žuta \rightarrow narančasta
Redoks-titracije željezo (Fe^{2+}) željezo (Fe^{3+}) H_2O_2	$K_2Cr_2O_7$ $TiCl_3$ $Na_2S_2O_3$	$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$ $Fe^{3+} + Ti^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Ti^{4+}$ $H_2O_2 + 2I^- + 2H^+ \rightarrow I_2 + 2H_2O$ $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$	difenilamin NH_4SCN škrob	zelena \rightarrow modra nestanak crvene boje nestanak modre boje
Taložne titracije $X^- (Cl^-, Br^-)$ $X^- (Cl^-, Br^-, I^-)$ srebro (Ag^+)	$AgNO_3$ $AgNO_3$ $KSCN$ ili NH_4SCN	$X^- + Ag^+ \rightarrow AgX$ $X^- + Ag^+ \rightarrow AgX$ $Ag^+ + SCN^- \rightarrow AgSCN$	K_2CrO_4 adsorpcijski indikatori $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	pojava sekundarnog taloga Ag_2CrO_4 pojava boje primarnog taloga zbog adsorpcije indikatora bezbojna \rightarrow narančasta (boja od $[Fe(SCN)]^{2+}$)
Kompleksometrija metal (M^{n+})	etilendiamin-tetraocetna kiselina	$M^{n+} + H_2Y^{2-} \rightarrow MY^{n-4} + 2H^+$	metal-indikatori	boja M-indikatorskog kompleksa \rightarrow boja indikatora

to je veća promjena oko točke ekvivalencije. Tada se točka ekvivalencije lakše određuje i metoda je točnija.

Titrimetrijske metode. Reakcije koje se primjenjuju u titrimetrijskoj analizi moraju biti stehiometrijske, kvantitativne i brze, te mora postojati mogućnost indikacije točke ekvivalencije. S obzirom na tip reakcije, titrimetrijske metode mogu se svrstati u četiri grupe (tabl. 6).

Metode neutralizacije (acidimetrija i alkalimetrija). Te se metode temelje na reakciji neutralizacije:



Mogu se svrstati u dvije grupe: a) određivanje kiselina (ili baza) i njihovih anhidrida titracijom standardnom otopinom baze (ili kiseline); b) određivanje soli slabih kiselina (ili baza) titracijom standardnom otopinom baze (ili kiseline). Sve kiseline i baze ne mogu se na taj način odrediti jer u titraciji vrlo slabih kiselina i baza ne postoji oštra završna točka titracije.

Metode oksidacije i redukcije (oksidimetrija i reduktimetrija) osnivaju se na redoks-reakcijama, tj. na reakcijama u kojima dolazi do prijelaza elektrona između reagirajućih supstancija. Te se metode mogu svrstati u tri grupe: a) tvari koje se lako oksidiraju titriraju se otopinom jakog oksidansa (MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ili Ce^{4+} ion u kiselim otopinama, MnO_4^- ion u lužnastim otopinama). Uzorak se prvo mora tako obraditi da određena tvar prije titracije bude kvantitativno u svojem nižem oksidacijskom stanju; b) tvari koje su jaki oksidansi mogu se odrediti titracijom standardnom otopinom reducensa. Reducensi koji imaju najveću primjenu u takvim određivanjima jesu soli željeza (II) i arsena (III); c) za određivanje oksidansa često se upotrebljava i indirektna metoda, jodometrija. Otopini uzorka doda se suvišak otopine kalij-jodida, a jod, nastao oksidacijom jodida u reakciji s analitom, titrira se standardnom otopinom natrij-tiosulfata prema reakciji:



Taložne titracije. U tu se grupu ubrajaju metode u kojima se u reakciji između reagensa i analita stvaraju talozi. Među njima su najvažnije reakcije u kojima sudjeluju Ag^+ ioni (argentimetrija).

Metode stvaranja kompleksa (kompleksometrija). Te se metode temelje na reakcijama u kojima nastaju kompleksni spojevi. Najveću analitičku važnost imaju reakcije stvaranja kelatnih kompleksa metala s aminopolikarbonskim kiselinama. Među kelatnim spojevima, koji se upotrebljavaju kao titracijski reagensi u kompleksometriji, najpoznatiji je etilendiamintetraocena kiselina (kratica EDTA), s općom formulom H_4Y , u kojoj je Y: $(-\text{OOC}\cdot\text{CH}_2)_2\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$. Za pripremu standardnih otopina obično se upotrebljava dinatrijeva sol, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. To je primarni standard koji je za razliku od kiselina dobro topljiv u vodi.

Organska elementarna analiza

Organskom elementarnom analizom određuju se relativne količine pojedinih elemenata u organskim spojevima. Najvažnije metode organske analize jesu metode za određivanje ugljika i vodika, te dušika, sumpora i halogena. Prve metode za određivanje tih elemenata razradili su J. Liebig i Glasner za ugljik i vodik (1837), J. B. Dumas za dušik (1831) i G. L. Carius za halogene i sumpor (1863), i to u makrotehnici. Najveći napredak u razvoju organske elementarne analize učinio je F. Pregl u prvim decenijama XX stoljeća, koji je razvio i usavršio organsku mikroanalizu. Pored klasičnih metoda organske elementarne analize, danas je komercijalno dostupno više tipova automatskih aparata, pomoću kojih se mogu odrediti osnovni organski elementi s miligramskom količinom uzorka za svega nekoliko minuta i uz minimalno posluživanje.

Određivanje ugljika i vodika. Metode za određivanje ugljika i vodika najvažnije su u organskoj elementarnoj analizi. Ta se dva elementa obično određuju istovremeno. Princip određivanja sastoji se u tome da se organski spoj razgradi tako da se ugljik kvantitativno prevede u CO_2 i vodik u H_2O . Nastali

produkti se zatim odrede nekom prikladnom metodom. Spojevi se razgrađuju najčešće spaljivanjem u cijevima kroz koje struji čisti kisik. U cijevima se može nalaziti neko oksidativno, oksidativno-katalitičko ili samo katalitičko punjenje, koje pospješuje potpunu razgradnju spojeva pri relativno niskim temperaturama (ispod 700°C). Produkti spaljivanja, H_2O i CO_2 , najčešće se određuju gravimetrijski nakon apsorpcije (u apsorpcijskim cijevima) vode na magnezij-perkloratu i ugljik-dioksida na natron-azbestu (natrij-hidroksid na azbestu). Osim gravimetrijske, za konačno određivanje mogu se primijeniti i druge metode, npr. titrimetrijske, plinsko-volumetrijske, manometrijske i konduktometrijske.

Određivanje C i H relativno je jednostavno i točno ako spoj sadrži samo C, H i O. Uz druge elemente u spoju, kao N, S, halogeni, a naročito P, As i metali, određivanje ugljika i vodika jest složenije. Za analizu takvih spojeva opisan je niz modifikacija osnovne metode, kojima se mogu eliminirati nepoželjni učinci.

Određivanje dušika. Najvažnije metode za određivanje dušika u organskim spojevima jesu Dumasova metoda spaljivanja i Kjeldahlova metoda mokrog razaranja. Metoda prema Dumasu ima veću primjenljivost od Kjeldahlove, a Kjeldahlova je jednostavnija za izvođenje. Prva se može primijeniti na gotovo sve vrste organskih spojeva, dok je druga manje univerzalna, ali je jednostavnija i naročito prikladna za analizu organskih spojeva u kojima je dušik vezan aminskom i iminskom vezom.

Određivanje dušika prema Dumasovoj metodi sastoji se u zagrijavanju uzorka i bakar(II)-oksida u cijevima za spaljivanje u atmosferi ugljik-dioksida. Produkti razaranja, koji sadrže dušik u obliku N_2 i N-oksida, prevode se preko sloja užarenog elementarnog bakra. Pri tome se dušikovi oksidi reduciraju u elementarni dušik. Ukupni dušik (N_2) se zatim odredi plinsko-volumetrijskom metodom, tj. mjerenjem volumena u nitrometru.

U Kjeldahlovoj metodi uzorak se razgrađuje u tzv. Kjeldahl-ovoj tikvici pomoću sumporne kiseline, a prema kasnijim brojnim modifikacijama i uz dodatak različitih oksidansa i katalizatora. Pri tome se dušik prevodi u amonij-sulfat. Djelovanjem jake lužine (NaOH) iz amonij-sulfata oslobodi se amonijak, koji se predestilira u otopinu kiseline poznate koncentracije. Titracijom se zatim odredi suvišak kiseline, a na temelju toga i količina amonijaka, odnosno dušika.

Određivanje halogenih elemenata i sumpora. Za određivanje halogenih elemenata (osim fluora) organski se uzorak najčešće razgrađuje spaljivanjem u tikvici s kisikom ili u cijevima uz katalizator. Produkti spaljivanja apsorbiraju se u podesnoj otopini, u kojoj se zatim halogenid-ioni određuju jednom od poznatih metoda. Sumpor se nakon razaranja organskih spojeva (obično istim metodama kao i za određivanje halogenida) i prevođenja u sulfat-ione odredi gravimetrijski kao barij-sulfat ili titrimetrijski barij-perkloratom.

Određivanje kisika. Metode za određivanje kisika relativno su nove. Kisik se ranije u organskim spojevima nije određivao direktno, već iz razlike (100% – zbroj postotaka ostalih elemenata u spoju). Metoda koja danas ima najširu primjenu razrađena je 1939. (M. Schütze), a kasnije je modificirana i usavršavana. Princip metode je jednostavan, ali je analiza složena. Uzorak se spaljuje u inertnoj atmosferi dušika, a produkti razgradnje prevode se preko ugljika na 1120°C ili ugljika i platine na 900°C . Pri tome se kisik prevodi u ugljik-monoksid, koji se pomoću bakar(II)-oksida oksidira u ugljik-dioksid, apsorbira na natron-azbestu u apsorpcijskim cijevima i odredi gravimetrijski. U drugoj varijanti, CO se oksidira u CO_2 pomoću jed-pentoksida, pri čemu se oslobodi ekvivalentna količina joda, koji se preko jodata određuje titrimetrijski otopinom tiosulfata. Tom se metodom mogu odrediti vrlo male količine kisika.

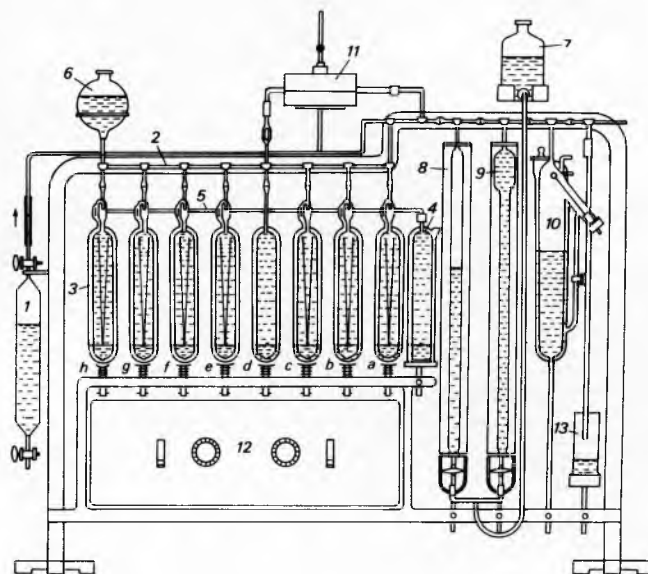
Analiza plinova

Pod analizom plinova podrazumijeva se određivanje sastojina plinske smjese, ali i određivanje različitih fizičkih svojstava plina, kao što su gustoća, kalorična moć itd. Za određivanje kemijskog sastava plinova primjenjuju se različite kemijske i fizičko-ke-

mijske metode analize. Danas se za analizu plinova upotrebljava mnogo različitih aparata i uređaja, koji automatski mjere i registriraju promjene različitih fizičkih ili kemijskih veličina u kontinuiranoj struji plina. Međutim, za analizu pojedinačnih uzoraka plina u laboratoriju konvencionalne su kemijske metode analize plinova i dalje veoma važne. U tim se metodama uzorak plina dovodi u kontakt s prikladnim reagensima (apsorpcijskim sredstvima), koja vežu pojedine sastojine plina (o teoriji i apsorpciji plinova u industrijskim procesima v. *Apsorpcija plinova*, TE1, str. 324). Produkt nastao apsorpcijom plina u apsorpcijskom sredstvu može se analizirati standardnim kemijskim i instrumentalnim metodama. Češće se, međutim, za određivanje plinova u plinskoj smjesi upotrebljavaju reagensi koji primijenjeni određenim redosljedom, selektivno uklanjaju pojedine sastojine iz plinske smjese (tabl. 7). Tako će se, npr., selektivno apsorbirati CO₂, zatim O₂ i konačno CO ako plin prolazi redom kroz otopinu kalij-hidroksida, alkalnu otopinu pirogalola i amonijsku otopinu bakar(I)-klorida. Količina nekog plina određuje se nakon njegove apsorpcije u specifičnom reagensu na temelju mjerenja promjene volumena plina uz konstantni pritisak i temperaturu (volumetrijske metode) ili promjene pritiska plina uz konstantan volumen i temperaturu (manometrijske metode).

Glavni izvori pogrešaka u analizi plinova leže u topljivosti plinova u vodi, neselektivnosti reagensa i u temperaturnim promjenama u toku analize. U volumetrijskim metodama kao završna tekućina, tj. otopina za zadržavanje plinova i njihovo prebacivanje iz jedne posude ili dijela aparata u drugi, upotrebljava se voda ili vodene otopine, pa treba paziti da pogreške zbog topljivosti plina u njima ne prijeđu dozvoljenu granicu. Zbog relativno velike topljivosti nekih plinova u vodi, čista se voda rijetko upotrebljava. Više se primjenjuje otopina sumporne kiseline ili natrij-klorida u kojima je topljivost plinova znatno manja. Za točnije analize kao završna tekućina služi živa, u kojoj su plinovi praktički netopljivi.

određuju slijedeće komponente: CO₂, O₂, CO, H₂, CH₄, N₂ i nezasićeni ugljikovodici. Za laboratorijsku kemijsku analizu



Sl. 2. Orsatov aparat za analizu plinova. 1 Winklerova pipeta s uzorkom plina. 2 sustav kapilara, 3 apsorpcijske pipete (a i d završna tekućina, b i c dimeća sumporna kiselina ili bromna voda, e fosfor ili tzv. O₂-multirapid, f, g i h neutralna otopina Cu₂Cl₂ s bakrenom žicom), 4 ekspanzijska posuda s destiliranim vodom, 5 spoj stražnjih dijelova pipeta s ekspanzijskom posudom, 6 rezervoar sa završnom tekućinom, 7 nivo-posuda, 8 odmjerna bireta od 100 ml, 9 odmjerna bireta od 200 ml, 10 pipeta za mirno izgaranje, 11 peć za izgaranje s bakar-oksidirom, 12 ploča za ukapčanje peći, 13 izljev suviše završne tekućine iz kapilarnog sustava

Tablica 7
NAJČEŠĆI SASTOJCI I APSORPCIJSKI REAGENSI U ANALIZI PLINA

Sastojak	Apsorpcijski reagens	Reakcija apsorpcije	Primjedba
	25-50%-tna vodena otopina kalij-hidroksida	$\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{KHCO}_3$ $2\text{KOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	KOH apsorbira također Cl ₂ , H ₂ S, SO ₂
nezasićeni ugljikovodici (C ₆ H ₆ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆ , C ₄ H ₈)	dimeća H ₂ SO ₄ (d = 1,93 sa 20-25% slobodnog SO ₃)	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHOSO}_3\text{H}$	Produkti se mogu međusobno odijeliti
O ₂	15%-tna alkalna otopina pirogalola	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} +$ + huminske tvari	Za apsorpciju O ₂ također se upotrebljava bijeli fosfor u vodi, otopine CrCl ₂ , CrCl ₃ i Na ₂ S ₂ O ₄ .
CO	otopina bakar(I)-klorida	$\frac{1}{2}\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CO} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CuCl} \cdot 4\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{CO}$	U dodiru sa zrakom otopina reagensa postaje ubrzo neupotrebljiva
NH ₃	razrijeđena H ₂ SO ₄	$\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	
H ₂ S	otopina KOH	$2\text{KOH} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$	
SO ₂	otopina KOH	$2\text{KOH} + \text{SO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	

Za analizu plinova postoji mnogo uređaja i aparata, od najjednostavnijih do vrlo složenih, koji pokrivaju različite potrebe analize s obzirom na sastav analiziranog plina i traženu točnost. Među aparatima za mjerenje promjene volumena plinske smjese najpoznatiji su Bunteova bireta, Hempelovi i Orsatovi aparati, od kojih je Bunteova bireta najjednostavnija. Služi za brzo određivanje sastojaka plina koji se mogu apsorbirati u tekućim apsorpcijskim reagensima, naročito onih koji su dobro topljivi u vodi. Međutim, prikladna je samo za analizu jednostavnijih plinskih smjesa. Orsatovi aparati (sl. 2) mogu biti različite konstrukcije, s različitim brojem apsorpcijskih pipeta i jednim ili više uređaja za spaljivanje plinova. Mnogo se upotrebljavaju zbog svoje fleksibilnosti, brzine i preciznosti.

Među plinovima koji se najviše analiziraju nalaze se rasvjetni, generatorski, grotleni, koksni itd. U njima se obično

primjenjuju se aparati koji sadrže jednu ili dvije birete za odmjerenje plinova, nekoliko apsorpcijskih pipeta za vezanje pojedinih sastojaka i jedan ili dva uređaja za spaljivanje vodika i metana.

Često treba analizirati dimne i jamske plinove, te plinove dobivene kod prerade nafte. Dimni plinovi analiziraju se radi kontrole procesa izgaranja. Određuje se obično CO₂, CO i O₂, a za analizu se mogu primijeniti različite izvedbe Orsatovih aparata. U jamskom plinu kontrolira se sadržaj metana, kome je smjesa sa zrakom vrlo eksplozivna i velika je opasnost u rudnicima ugljena. Plinovi dobiveni u preradi nafte kompleksnijeg su sastava i za njihovu analizu volumetrijskim metodama potrebni su vrlo složeni aparati. Ti se plinovi najčešće analiziraju plinskom kromatografijom.

LIT.: Filipović, P. *Sabioncello*, Laboratorijski priručnik, I dio, knjiga druga. Tehnička knjiga, Zagreb 1960. — I. Filipović, P. *Sabioncello*, Laboratorijski priručnik, I dio, knjiga prva. Tehnička knjiga, Zagreb 1962. — N. H. Furman, *Standard methods of chemical analysis*. Van Nostrand Co., New York 1962. — I. Filipović, P. *Sabioncello*, Laboratorijski priručnik, I dio, knjiga treća. Tehnička knjiga, Zagreb 1965. — D. A. Skoog, D. M. West, *Fundamentals of analytical chemistry*, Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York 1969. — F. Korte, *Methodicum chemicum*, Volume 1, *Analytical methods*. Academic Press, New York 1974. — G. L. Wilson, D. W. Wilson, *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier Publishing Co., Amsterdam, serija. — I. M. Kolthoff, P. J. Elving, *Treatise on analytical chemistry*. Interscience Publishers, New York, serija. — F. J. Welcher, *Standard methods of chemical analysis*. Van Nostrand Co., New York, serija.

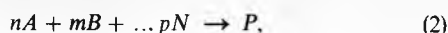
M. Široki, B. Tamhina

KEMIJSKA KINETIKA, grana fizičke kemije koja se bavi istraživanjem brzina kemijskih reakcija. Sve kemijske reakcije teku određenom brzinom, koja je u prvom redu ovisna o temperaturi i koncentraciji tvari koje reagiraju. Neke su reakcije tako brze da izgledaju trenutačne, npr. neutralizacija jake kiseline jakim bazom, a druge su tako spore, npr. spajanje kisika i vodika, da se ni tokom mjeseci pa i godina ne može otkriti promjena.

Red i molekularnost reakcije. Brzina reakcije razmjerna je koncentraciji tvari koja reagira u homogenom sustavu. Zbog toga što se u toku reakcije koncentracija tvari smanjuje, smanjivat će se i brzina kemijskog procesa s vremenom. Ako tvar *A* prelazi u reakcijski produkt *P*, izraz za brzinu reakcije može se formulirati kao promjena koncentracije reaktanta ili produkta s vremenom:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A], \text{ odnosno } \frac{d[P]}{dt} = k[A], \quad (1)$$

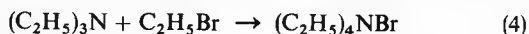
gdje *t* označuje vrijeme, *[A]* koncentraciju reaktanta *A*, a *[P]* koncentraciju reakcijskog produkta *P*. Faktor proporcionalnosti *k* je *specifična brzina reakcije* ili konstanta brzine reakcije. U mnogim slučajevima ustanovilo se da brzina reakcije ovisi o umnošku izraza za koncentraciju. Tako, npr., za neku opću reakciju:



u kojoj tvari *A*, *B* i *N* reagiraju i daju produkt *P*, izraz za brzinu reakcije jest:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n[B]^m \dots [N]^p. \quad (3)$$

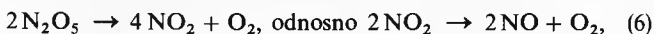
Red reakcije definiran je kao zbroj eksponenata izraza za koncentraciju tvari koje sudjeluju u reakciji. Prema tome, reakcija (2) je (*n + m + ... + p*) reda. Za jednostavne reakcije red reakcije može biti 0, 1, 2 i 3. Reakcije s redom reakcije većim od 3 nisu dokazane. U složenijim reakcijama, koje se sastoje od nekoliko međusobno povezanih reakcija, red reakcije ne mora biti cijeli broj. Brzina reakcije trietilamina s etilbromidom u benzenu:



slijedi jednadžbu za brzinu:

$$-\frac{d[C_2H_5Br]}{dt} = k[C_2H_5Br] \cdot [(C_2H_5)_3N]. \quad (5)$$

To je dakle ukupno reakcija 2. reda (1. reda s obzirom na etilbromid i 1. reda s obzirom na trietilamin). Između oblika stehiometrijske jednadžbe reakcije i kinetičkog reda ne mora postojati direktna ovisnost. Tako su, npr., jednadžbe za razlaganje N_2O_5 i NO_2 istog stehiometrijskog oblika:



ali im je red reakcije različit. Razlaganje N_2O_5 je reakcija 1. reda, a razlaganje NO_2 reakcija 2. reda, jer se ustanovilo da vrijeme slijedeće zakonitosti za brzinu reakcije:

$$-\frac{d[N_2O_5]}{dt} = k[N_2O_5], \quad (7)$$

$$-\frac{d[NO_2]}{dt} = k[NO_2]^2. \quad (8)$$

Zakonitosti, koje vrijede za brzinu kemijskih reakcija, imaju veliku praktičnu važnost. Izrazi za tok reakcije primjenjuju se za računanje vremena i prinosa reakcija, što je bitno za vođenje tehnoloških procesa s obzirom na optimalne ekonomske uvjete. Kinetičke zakonitosti uspješno se primjenjuju i u kemijskoj analizi, gdje se najčešće mogu odrediti vrlo male količine tvari koje ubrzavaju ili usporavaju neke kemijske reakcije (katalizatori, odnosno inhibitori).

Mnogo kemijskih reakcija odvija se u više stupnjeva i prolazi kroz više stanja koja se nalaze između početnih reaktanata i krajnjih produkata. Pojedinačni stupanj reakcije naziva se *elementarnom reakcijom*. Sve promjene i pojedinosti u interakciji među molekulama reagirajućih tvari u svim stupnjevima na putu do reakcijskog produkta čine *mehanizam reakcije*. Otkrivanje mehanizama kemijskih reakcija jedan je od glavnih zadataka u kemijskim istraživanjima, a kemijska kinetika najmoćnije je sredstvo u tom radu.

Molekularnost reakcije odgovara broju molekula koje sudjeluju u elementarnoj reakciji i pokazuje na molekulski mehanizam. Razlikuju se monomolekularne, bimolekularne i trimolekularne reakcije. Tako, npr., kinetičke studije razlaganja jodovodika prema jednadžbi:



pokazuju da reakciju uzrokuje sudar dviju molekula HI s dovoljno energije. Elementarni proces uključuje, dakle, dvije molekule, pa je to bimolekularna reakcija. Ta reakcija slijedi istovremeno i zakonitost za reakciju 2. reda.

KINETIKA JEDNOSTAVNIH REAKCIJA

Jednostavnim kemijskim reakcijama smatraju se one u kojima početne tvari reagiraju samo na jedan način i daju jedan ili više produkata koji međusobno dalje ne reagiraju. U kinetičkom smislu jednostavne reakcije razlikuju se prema utjecaju koncentracija početnih tvari na brzinu reakcije.

Reakcije nultog reda. U reakcijama nultog reda brzina stvaranja reakcijskog produkta u toku reakcije je stalna. Izraz za brzinu reakcije $A \rightarrow P$ ima oblik:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]^0 = k. \quad (10)$$

Integracija jednadžbe daje

$$[P] = kt + C. \quad (11)$$

Integracijska konstanta *C* jednaka je nuli. Naime, na početku reakcije $t = 0$ i $[P] = 0$. Izraz za specifičnu brzinu reakcije ima, dakle, oblik $k = \frac{[P]}{t}$. Vrijeme potrebno za 50% reakcije (kada

je $[P] = \frac{[A]}{2}$) iznosi:

$$t_{1,2} = \frac{[A]}{2k}. \quad (12)$$

Jedinica mjere za specifičnu brzinu *k* jest $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, tj. koncentracija \times vrijeme⁻¹. Mnoge heterogene reakcije slijede kinetiku nultog reda. Kisik pri stalnom tlaku reagira s ravnom površinom grafita ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) stalnom brzinom dok se grafit ne potroši. U proizvodnji margarina hidriranje tekućih biljnih masti uz prisustvo krute platine kao katalizatora dalji je primjer. Mnoge reakcije mogu biti nultog reda samo u specijalno održanim eksperimentalnim uvjetima. Nije poznat primjer homogene plinske reakcije nultog reda.

Reakcije 1. reda. U reakcijama 1. reda brzina je upravo razmjerna koncentraciji reaktanta. Diferencijalna jednadžba (1) može se pisati u nešto drugačijoj formi:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x), \quad (13)$$