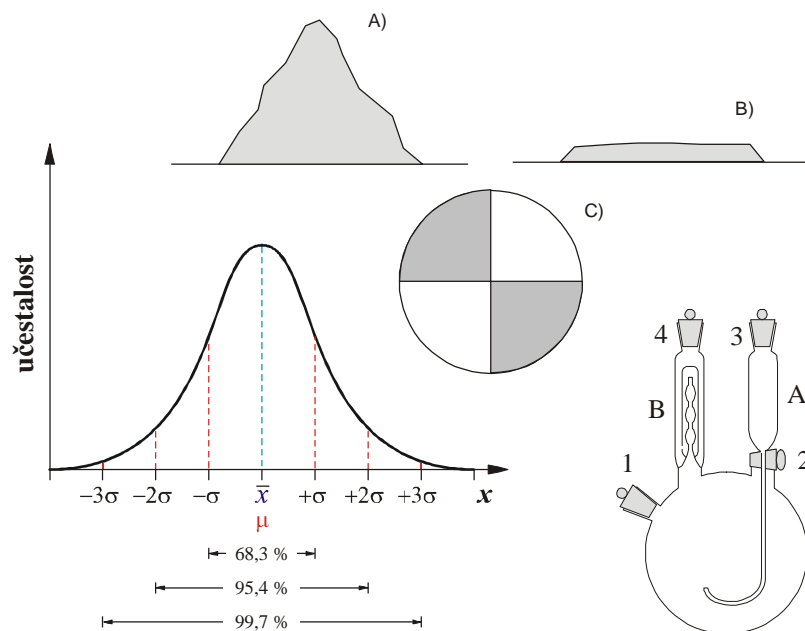


E. Generalić – S. Krka

ANALIZA REALNIH UZORAKA

Vježbe



Split, lipanj 2012.

SADRŽAJ

1. OPĆE UPUTE ZA RAD U LABORATORIJU	4
1.1. PLANIRANJE RADA	4
1.2. KEMIKALIJE I POSUDE	4
1.3. SIGURNOST U LABORATORIJU	5
1.4. OSNOVNE RADNJE U LABORATORIJU ZA KVANTITATIVNU ANALIZU	6
1.4.1. Mjerenje mase	6
1.4.2. Mjerenje volumena	7
1.5. OTAPANJE UZORKA	10
1.6. RAŠČINJAVANJE UZORKA	11
1.7. GRAVIMETRIJSKA ANALIZA	12
1.7.1. Taloženje	13
1.7.2. Filtriranje i ispiranje	14
1.7.3. Sušenje i žarenje	15
1.7.4. Vaganje	16
1.8. VOLUMETRIJSKA ANALIZA	16
1.8.1. Standard otopine u volumetriji	17
1.8.2. Indikatori u volumetriji	17
1.8.3. Titriranje	18
2. UZIMANJE I PRIPREMANJE UZORKA ZA ANALIZU	19
2.1. STATISTIČKA OBRADA I PROVJERA POUZDANOSTI ANALITIČKIH PODATAKA	20
2.1.1. Primjer izračuna	21
2.2. RAČUNALNA SIMULACIJA UZORKOVANJA	23
3. VODA	27
3.1. UZIMANJE UZORKA VODE ZA ANALIZU	28
3.2. ODREĐIVANJE SUHOG OSTATKA I GUBITKA ŽARENJEM	28
3.3. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI VODE	28
3.3.1. Potenciometrijsko određivanje pH	29
3.4. ALKALITET VODE	29
3.4.1. Određivanje alkaliteta prema fenolftaleinu	30
3.4.2. Određivanje alkaliteta prema metiloranžu	30
3.5. TVRDOĆA VODE	31
3.5.1. Određivanje karbonatne tvrdoće	32
3.5.2. Određivanje ukupne tvrdoće	32
3.6. ODREĐIVANJE KALCIJA	33
3.7. ODREĐIVANJE MAGNEZIJA	33
3.8. ODREĐIVANJE KLORIDA	33
3.9. ODREĐIVANJE KISIKA	34
4. VEZIVA	36
4.1. VAPNENAC I LAPOR	36
4.2. VAPNO	36
4.3. GIPS	37
4.3.1. Uzimanje i priprema uzoraka	37
4.3.2. Određivanje sadržaja slobodne vode	37

4.3.3.	<i>Određivanje sadržaja ukupne vode</i>	37
4.3.4.	<i>Određivanje silicijeva dioksida (SiO₂) i netopljivog ostatka</i>	38
4.3.5.	<i>Određivanje točnog sadržaja silicijeva dioksida (SiO₂)</i>	38
4.3.6.	<i>Određivanje ukupnih oksida (R₂O₃)</i>	38
4.3.7.	<i>Određivanje kalcijeva oksida (CaO)</i>	38
4.3.8.	<i>Određivanje magnezijevog oksida (MgO)</i>	39
4.3.9.	<i>Određivanje sulfata (SO₃)</i>	39
4.3.10.	<i>Određivanje ugljikova dioksida (CO₂)</i>	39
4.3.11.	<i>Određivanje natrijeva klorida (NaCl)</i>	40
4.3.12.	<i>Prijedlog pisanja izvještaja kemijske analize</i>	40
4.4.	CEMENT	42
4.4.1.	<i>Vrste cementa</i>	42
4.4.2.	<i>Proizvodnja portland cementa</i>	43
4.4.3.	<i>Uzimanje uzorka cementa</i>	45
4.4.4.	<i>Određivanje gubitka žarenjem</i>	45
4.4.5.	<i>Određivanje silicijeva oksida</i>	45
4.4.6.	<i>Određivanje željezova oksida</i>	46
4.4.7.	<i>Određivanje aluminijskoga oksida</i>	47
4.4.8.	<i>Određivanje kalcijeva oksida</i>	47
4.4.9.	<i>Određivanje magnezijeva oksida</i>	48
5.	LEGURE	49
5.1.	UZIMANJE UZORKA LEGURE ZA ANALIZU	49
5.2.	BIJELE LEŽAJNE KOVINE	50
5.2.1.	<i>Određivanje antimona (Sb)</i>	51
5.2.2.	<i>Određivanje olova (Pb)</i>	51
5.2.3.	<i>Određivanje kositra (Sn)</i>	51
5.2.4.	<i>Određivanje željeza (Fe)</i>	52
5.2.5.	<i>Određivanje bakra (Cu)</i>	52
6.	RUDAČE	53
6.1.	UZIMANJE UZORKA RUDE ZA ANALIZU	53
6.2.	ALUMINIJEVA RUDAČA - BOKSIT	54
6.2.1.	<i>Vlaga</i>	55
6.2.2.	<i>Gubitak žarenjem</i>	55
6.2.3.	<i>Određivanje silicijeva dioksida</i>	55
6.2.4.	<i>Određivanje željeza metodom Zimmermann-Reinhardta</i>	57
6.2.5.	<i>Određivanje smjese oksida željeza i aluminijskoga (R₂O₃)</i>	57
6.2.6.	<i>Određivanje aluminijskoga</i>	58
7.	VITAMINI	59
7.1.	ODREĐIVANJE VITAMINA C	59
7.1.1.	<i>Metode određivanja vitamina C</i>	60
7.1.2.	<i>Određivanje askorbinske kiseline u tabletama vitamina C s kalijevim bromatom</i>	61
7.1.3.	<i>Određivanje vitamina C u vitaminskim tabletama, svježem voću i povrću</i>	61
8.	LITERATURA	64

1. OPĆE UPUTE ZA RAD U LABORATORIJU

1.1. PLANIRANJE RADA

Prije početka laboratorijskog rada, student (analitičar) treba proučiti vježbu i postupak rada, kako bi mogao razumjeti kemijske reakcije, odnosno pojave, na kojima se temelji određivanje.

Potrebno je napraviti plan rada u laboratoriju, kako bi vrijeme bilo potpuno iskorišteno, i kako bi se mirno i bez žurbe napravile sve potrebne radnje. Planiranje je važno i zbog toga što se neke radnje, tijekom postupka analize, ne smiju prekidati, npr. filtriranje, ispiranje taloga, i dr.

Student mora imati posebnu bilježnicu (dnevnik rada) gdje će zapisivati sve važne podatke o vježbi, odnosno određivanju. Podaci se u dnevnik unose neposredno nakon svakog mjerenja (vaganja, pipetiranja, titracije, ...). Nije poželjno podatke mjerenja bilježiti na komadiće papira ili se oslanjati isključivo na pamćenje. Dnevnik treba voditi uredno, a sve podatke i jednadžbe pisati čitko i pregledno bez šaranja i brisanja. Pogrešne podatke treba precrtati samo jednom vodoravnom crtom. Stranice dnevnika ne smiju se kidati.

Osnovni podaci koji moraju biti zapisani u dnevniku su sljedeći:

- datum početka rada
- metoda određivanja
- jednadžbe kemijskih reakcija na kojima se temelji određivanje
- sve podatke dobivene tijekom izvođenja analize
- sva opažanja tijekom izvođenja analize
- računanje i obradba rezultata
- prikazivanje rezultata analize.

1.2. KEMIKALIJE I POSUĐE

Kemikalije koje se koriste u laboratoriju moraju biti određene čistoće. Pažljivo i primjereno rukovanje kemikalijama smanjuje mogućnost njihovog onečišćenja dajući pouzdanije i reproducibilnije rezultate, zapažanja i podatke.

Prenosite samo potrebnu količinu kemikalije. Nikada ne koristite više reagensa od količine potrebne u eksperimentu i navedene u proceduri; Ne vraćajte višak kemikalije u reagens bocu.

Dodavati reagens polako; nikada ne istresajte naglo kemikaliju ili otopinu. Za vrijeme miješanja polako prenesite krutinu ili izlijevajte **koncentriraniju otopinu u manje koncentriranu otopinu ili u vodu**; nikada obrnuto. Ovo je posebno važno kada razrjeđujemo sumpornu kiselinu, H_2SO_4 , s vodom.

Čistoća je vrlo značajna za kemičare. Podatci se često pogrešno interpretiraju ili protumače ako su analize rađene s onečišćenim staklenim priborom. Stakleno posuđe potrebno je očistiti odmah nakon njegovog korištenja.

Nikada ne koristiti destiliranu vodu za pranje laboratorijskog posuđa; to je preskupo!

Izbjegavajte direktni kontakt s bilo kojom laboratorijskom kemikalijom. Izbjegavajte udisanje para kemikalija. Nikada ne kušajte (ne probajte) i nemojte mirisati kemikalije, osim kada je to izravno navedeno u proceduri da se to čini. Bilo kakav dodir s kemikalijom može uzrokovati nadražaj kože, očiju ili sluznice. Uvijek budite oprezni i rukujte pažljivo s kemikalijama.

Sve posuđe koje se upotrebljava u kvantitativnoj analizi mora biti potpuno čisto. Posuđe se obično pere toplom vodom i deterdžentom, nakon čega se dobro ispere običnom vodom, a zatim dva do tri puta malom količinom destilirane vode.

Čista je ona posuda čija je unutarnja stijenka pokrivena tankim jednoličnim filmom vode. Ako se na stijenkama zadržavaju kapljice, kaže se da su stijenke "masne". Masne stijenke uzrokuju pogrešku u radu, jer je potrošak standard otopine u masnoj bireti veći, a masnom pipetom prenosimo manje otopine.

Za uklanjanje masnoće sa stijenki posuđa upotrebljava se otopina "kromsumporne" kiseline (30 g $K_2Cr_2O_7$ u 1 dm³ H_2SO_4). Kromsumporna kiselina je jako oksidacijsko sredstvo i njom valja rukovati oprezno (nagrizava tekstil i kožu). U posudu koja se čisti nalije se kiselina i ostavi nekoliko minuta, a zatim se kiselina vrati u bocu. Svježja otopina je narančaste boje i koristi se dok ne pozeleni (od stvorenog Cr(III)-iona), jer tada više nema sposobnost oksidiranja masnoće. Djelovanje kromsumporne kiseline je mnogo jače kad se zagrije iznad 70 °C.

Posuđe se nakon pranja ispere s dosta vodovodne vode, a potom više puta manjom količinom destilirane vode. Voda nakon ispiranja mora otjecati slobodno i stvarati jednoličan film tekućine na stijenkama.

Posuđe je mnogo lakše očistiti ako se ispere odmah nakon upotrebe.

Okrenite čisto stakleno posuđe kao što su laboratorijske čaše i flaše na papirnati ručnik ili na krpu za brisanje. Posuđe ne brisati niti sušiti puhanjem zraka zbog mogućeg onečišćenja. Ne sušite kalibrirano ili masivno stakleno posuđe (menzure, odmjerne boce...) u sušioniku ili direktno iznad plamena. Ako je posuđe očišćeno kako je opisano, ali ga je potrebno odmah, bez odgode koristiti, isperi stakleno posuđe s malim količinama otapala ili otopine prije upotrebe u eksperimentu.

Na kraju rada brisanjem radne površine stola s vlažnom krpom očistiti radnu površinu. Također pospremiti i urediti površine gdje su spremljene kemikalije, a također pospremiti i urediti vagu, odvodne površine i sl.

1.3. SIGURNOST U LABORATORIJU

Student za vrijeme rada u laboratoriju mora misliti na vlastitu sigurnost, ali i na sigurnost onih s kojima radi.

U laboratoriju je zabranjeno jesti, piti i pušiti.

Prilikom rada s tekućinama, posebno za vrijeme zagrijavanja, treba paziti da ne dođe do prskanja.

Pazite što dirate! Vruće staklo izgleda potpuno jednako kao i hladno.

Otrovne i nagrizajuće tekućine nikad se ne smiju pipetirati izravno ustima, već gumenim pumpicama – propipetama.

Sve reakcije i postupke kod kojih nastaju otrovne ili nagrizajuće pare treba obavljati u digestoru.

U slučaju polijevanja kiselinom, lužinom ili nekom drugom nagrizajućom otopinom, najbolja prva pomoć je pranje s mnogo vode.

Opekotine od kiseline ispiru se zasićenom otopinom NaHCO_3 a opekotine od lužine otopinom boratne kiseline.

Kiselinu na odjeći neutraliziramo razrijeđenom otopinom amonijaka, a suvišak amonijaka se odstrani sušenjem. Lužine na odjeći neutraliziramo razrijeđenom kiselinom, a zatim suvišnu kiselinu neutraliziramo amonijakom.

1.4. OSNOVNE RADNJE U LABORATORIJU ZA KVANTITATIVNU ANALIZU

1.4.1. Mjerenje mase

Masu tvari u laboratoriju za kvantitativnu analizu mjerimo vaganjem na analitičkoj vagi s točnošću od 0.0001 g (± 0.1 mg). Kvantitativnu kemijsku analizu nije moguće napraviti bez upotrebe vage, jer, bez obzira koju analitičku metodu koristimo, uvijek treba odvagati uzorak za analizu kao i potrebne kemikalije za pripravu otopina.

Analitička vaga je osjetljiv i skup instrument kojim se mora vrlo pažljivo rukovati. O ispravnosti i preciznosti vage ovisi točnost rezultata analize. Najvažnije upute za rukovanje analitičkom vagom i pravilan rad pri vaganju:

- Prije svakog mjerenja treba provjeriti stanje vage i utega te odrediti nul-točku vage. Svaku nepravilnost treba prijaviti asistentu.
- Za vrijeme stavljanja ili skidanja utega i predmeta, vaga mora biti zakočena. Vaga se otkoči i zakoči pažljivo i lagano, bez naglih pokreta.
- Dozvoljeno opterećenje vage je jednako ukupnoj masi utega pripadajućeg kompleta. Utezi se ne smiju hvatati prstima već isključivo pincetom, s vrhovima od kosti, koja se ne smije koristiti u druge svrhe.
- Tvar koja se važe ne stavlja se nikad izravno na zdjelicu vage, već se važe u posudici za vaganje, lađici za vaganje, lončiću ili na satnom staklu.
- Prilikom očitavanja mase i određivanje nul-točke vage ormarić vage mora biti zatvoren. Naime i najmanje zračno strujanje uzrokuje njihanje vage, čime smanjuje točnost vaganja.
- Ne smije se vagati tople predmete (može nastati znatna pogreška zbog uzgona). Oko pola sata prije vaganja, predmet se ostavi u eksikatoru pored vage, da se izjednače temperature predmeta i vage.
- Nakon završenog vaganja, izvagani predmet se spremi, utezi skinu i slože u kutiju, a vaga očisti i zatvori. Prašina sa zdjelica i dna vage čisti se mekanim kistom. Neopterećena vaga mora uvijek biti zakočena (aretirana).

1.4.1.1. Vaganje tvari

Vaganje uzoraka i reagensa treba obavljati vrlo pažljivo i oprezno kako bismo imali što točniju odvagu. Posebno pažljivo treba raditi prilikom vaganja tvari koje imaju malu gustoću i vrlo sitne čestice, kako bi se spriječio gubitak materijala u obliku fine prašine, prilikom otvaranja i zatvaranja posudice za vaganje kao i za vrijeme presipanja.

Higroskopne tvari treba vagati što je moguće brže, budući da one lako vežu vlagu iz zraka. Točnije odvage dobijemo ako, nakon sušenja (žarenja) i hlađenja, posudicu (lončić) izvažemo a zatim ponovo sušimo (žarimo). Budući da smo prvi put odredili približnu masu, drugo vaganje je vrlo brzo, pa je pogreška zbog higroskopnosti malena.

1.4.1.2. Vaganje na odsip

Vaganje na odsip se obično upotrebljava za vaganja uzorka za analizu, gdje se odvaga mora nalaziti u stanovitim granicama ($\pm 20\%$) oko vrijednosti propisane postupkom, svakako vagano s točnošću od ± 0.1 mg.

Količina uzorka dovoljna za nekoliko odvaga stavi se u posudicu za vaganje. Odvaži se posudica za vaganje zajedno s tvari koja se nalazi u njoj (m_1). Skine se poklopac a posudica nadnese nad čašu i pažljivo odsipa tvar, laganim pokretanjem posudice. U trenutku kad smatramo da smo odsuli potrebnu količinu, posudica za vaganje se uspravi iznad otvora čaše, i laganim lupkanjem o rub čaše stresu se čestice tvari koje se nalaze na rubu otvora posudice. Zatim se posudica pažljivo poklopi i ponovno važe. Ako je usuta premala količina, doda se još na isti način, i opet važe (m_2).

Ako je prvi put usuto previše, tvar se ne vraća u posudicu za vaganje, nego se odbaci i iznova važe. Razlika između mase posudice s uzorkom prije odsipanja i nakon konačnog odsipanja predstavlja masu tvari u čaši ($m_{\text{uzorka1}} = m_1 - m_2$).

Zatim se u drugu čašu odspe uzorak i odvaži posudica (m_3). Masa drugog uzorka jednaka je $m_{\text{uzorka2}} = m_2 - m_3$.

1.4.1.3. Vaganje točno određene količine

Točno određena količina tvari važe se na način da se prvo odredi točka mirovanja neopterećene vage (nul-točka vage), a zatim se odvaži prazna posudica za vaganje. Na desnu stranu vage doda se potrebna masa utega, a tvar koja se važe, čistom i suhom žličicom se pažljivo stavlja u posudicu na lijevoj strani. Posebno pažljivo treba raditi pri kraju vaganja; vrlo mala količina tvari se dodaje laganim treskanjem žličice iznad posudice za vaganje. Kada se vaga potpuno uravnoteži, tj. kada se točka mirovanja poklopi s nul-točkom vage, odvagana je masa tvari jednaka masi dodanih utega.

1.4.2. Mjerenje volumena

Za mjerenje volumena u kvantitativnoj analizi upotrebljavaju se odmjerne tikvice, pipete, birete i menzure izrađene od kemijski otpornog stakla. Međunarodni je dogovor da se sve odmjerne analitičko posuđe baždari pri $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Odmjerno posuđe se nikad ne suši u sušioniku, nego se ispire, dva do tri puta, s nekoliko mililitara otopine kojom se radi.

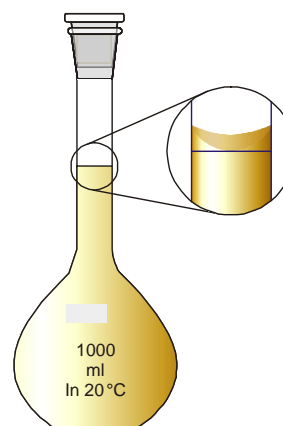
Nakon završenog rada posuđe treba oprati, isprati destiliranom vodom i spremiti. Posebno treba paziti da u odmjernom posuđu duže vrijeme ne stoji lužnata otopina, jer lužina nagriza staklo.

1.4.2.1. Odmjerne tikvice

Odmjerne tikvice (slika 1.1.) su staklene boce, kruškastog oblika s dugim uskim vratom i ravnim dnom. Služe za pripremu točno poznatog volumena otopine uzorka i standardnih otopina reagensa. Oznaka volumena je fluoridnom kiselinom urezana uokrug vrata da se izbjegne paralaksa (tikvica se namjesti tako ispred očiju da se oznaka vidi kao ravna crta). Odmjerne tikvice su baždarene na uljev, a na svakoj tikvici je označen volumen i temperatura na kojoj je tikvica baždarena.

Odmjerne tikvice se ne smiju zagrijavati niti se u njima smiju izvoditi kemijske reakcije. Prije svake upotrebe treba otopinu obavezno dobro promiješati.

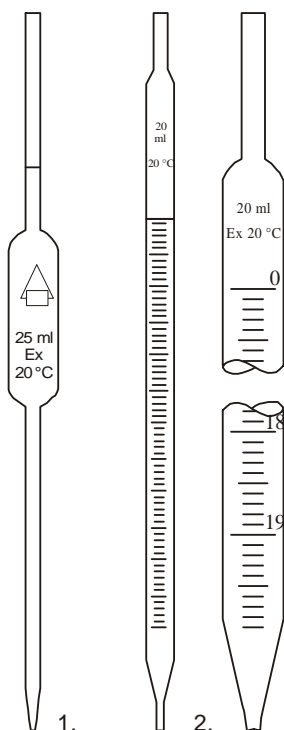
Pripravljene otopine se ne čuvaju u odmjernim tikvicama, već se prebace u čiste i suhe boce s brušenim čepom.



Slika 1.1. Odmjerna tikvica

1.4.2.2. Pipete

Pipete (slika 1.2.) su staklene cijevi koje su na oba kraja sužene. Prema izvedbi i upotrebi razlikujemo prijenosne i graduirane pipete.



Slika 1.2. Pipete

Prijenosne (pune, trbušaste) pipete (slika 1.2.1.) upotrebljavaju se, kada je potrebno točno uzeti manji volumen otopine uzorka ili reagensa. Gornja sužena cijev prijenosne pipete ima na sebi prstenastu oznaku (marku) koja nam označava njen nazivni volumen.

Ako pipeta nije suha, ispere se nekoliko puta s malo otopine koja se pipetira. Usiše se malo otopine, pipeta se postavi u vodoravan položaj i okretanjem ispere a otopina baci. Sisanjem (ustima, propipetom ili vodenom sisaljkom) se povuče tekućina malo iznad oznake i otvor pipete zatvori vrškom kažiprsta. Obriše se vanjska stijenka pipete i laganim popuštanjem kažiprsta tekućina se ispusti do oznake. Oznaka mora biti tangenta na donji rub meniskusa tekućine. Pipeta se prazni tako da maknemo kažiprst i pustimo da tekućina slobodno isteče pazeći da otopina ne prska izvan posude, sačekamo još 15 sekundi i na kraju lagano povučemo vrhom pipete po stijenci posude.

Zabranjeno je ispuhivati pipetu!

Ako nakon istjecanja tekućine ostanu kapi na stijenkama pipete, znači da je pipeta nečista. Pipetu treba oprati i pipetiranje ponoviti. Nakon što je otopina iscurila, pipetu treba isprati i spremiti.

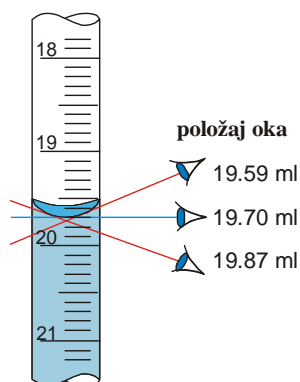
Graduirane pipete (slika 1.2.2.) imaju skalu razdjeljenu na jedinice i desetinke mililitra. Zbog svog širokog vrata manje su precizne od prijenosnih pipeta; koriste se kad

točnost uzimanja volumena otopine ne mora biti velika. Pune se kao i prijenosne a tekućina se može postupno otpuštati.

1.4.2.3. Bireta

Bireta (slika 1.3.) je graduirana staklena cijev koja na donjoj strani ima stakleni pipac pomoću kojeg se može ispustiti točno određena količina tekućine. Unutrašnji promjer graduiranog dijela birete mora u čitavoj dužini biti jednak, jer o tome ovisi točnost mjerenja volumena. Svaka bireta je kalibrirana na izljev.

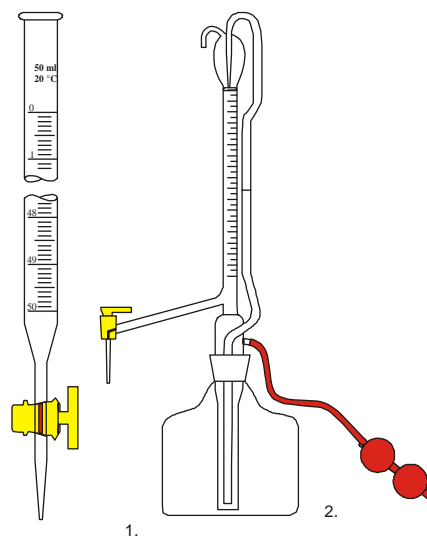
Birete se prvenstveno koriste u volumetrijskoj analizi za titraciju sa standard otopinom reagensa. Najčešće se koristi Schellbachova bireta od 50 cm^3 s podjelom na 0.1 cm^3 . Stotinke mililitra se mogu procijeniti, u najboljem slučaju s točnošću od 0.01 cm^3 . Volumen otopine utrošene pri titraciji očitava se i bilježi uvijek na stoti dio mililitra (npr. 15.38 cm^3 ili 19.00 cm^3).



Slika 1.4. Paralaksa

(slika 1.4.). U protivnom, zbog paralakse (prividna promjena položaja promatranog objekta s promjenom mjesta promatrača), doći će do greške pri očitavanju volumena tekućine u bireti, i to pozitivne greške ako je oko niže, a negativne ako je više od ravnine meniskusa.

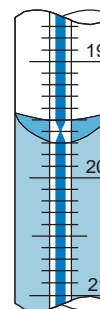
Pogreške nastale uslijed paralakse izbjegavaju se upotrebom Schellbachove birete (slika 1.5.), koja ima, s unutrašnje strane nasuprot podjeli, utaljenu vrpču od mliječnog stakla u sredini koje se nalazi plava crta. Razina tekućine se vrlo lako uoči jer, lomom svjetlosti u meniskusu, plava crta dobiva oblik dvostrukog šiljka.



Slika 1.3. Birete

Za serijska određivanja koriste se automatske birete (slika 1.3.2.). Povezane su s bocom u kojoj se nalazi otopina za titraciju. U bocu se pomoću gumene pumpice pumpa zrak, a tlak zraka podiže otopinu do vrha birete. Kada se bireta napuni, otpusti se odušak, tlak zraka u boci padne i bireta se automatski namjesti na nulu. Rad s automatskim boretama je daleko brži i manja je potrošnja standard otopine.

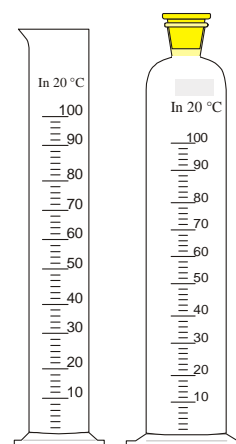
Kod prozirnih tekućina oznaka mora biti tangenta na donji rub, a kod neprozirnih, kao što je otopina kalijeva permanganata, na gornji rub meniskusa tekućine. Položaj oka kod svih volumetrijskih posuda mora biti u visini meniskusa



Slika 1.5. Schellbachova bireta

1.4.2.4. Menzure

Menzure (slika 1.6.) su graduirani stakleni cilindri veličine od 2 cm^3 do 2000 cm^3 . Koriste se kod pripreve otopina reagensa gdje točnost mjerenja volumena ne mora biti velika. Što je menzura većeg volumena, odnosno većeg promjera, veća je pogreška mjerenja.



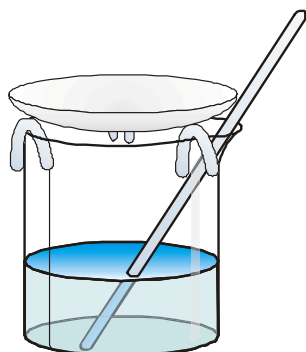
Slika 1.6. Menzure

1.5. OTAPANJE UZORKA

Analitičke reakcije dokazivanja i određivanja u većini slučajeva izvodimo u otopinama. Zbog toga je potrebno uzorak za analizu otopiti u nekom pogodnom otapalu. Koje ćemo otapalo izabrati za otapanje ne ovisi samo o tome da li ono lako otapa naš uzorak, nego i o tome možemo li u dobivenoj otopini izvesti potrebne analitičke reakcije bez smetnji. Kao otapalo obično se upotrebljavaju:

1. destilirana voda;
2. razrijeđene i koncentrirane kiseline, te njihove smjese: HCl, HNO₃, H₂SO₄, HCl + HNO₃, H₂SO₄ + HF, itd.;
3. otopine lužina: KOH, NaOH, itd.;
4. otopine joda, broma, kalijeva cijanida, itd.;
5. organska otapala: alkoholi, eteri, benzen, ugljikov tetraklorid, itd.

Treba naglasiti da pri otapanju uzorka može doći do znatnih promjena sastava. U većini slučajeva pri otapanju uzorka dešavaju se razne kemijske reakcije. Zbog toga je otapanje uzorka, iako naizgled jednostavno, ipak vrlo važna i kompleksna analitička operacija, o kojoj znatno ovisi konačni ishod kemijske analize.



Slika 1.7. Isparavanje tekućine

Otapanje uzorka se izvodi na način da se uzorak stavi u čašu (Erlenmeyerovu tikvicu ili porculansku zdjelicu) pokrivenu satnim staklom. Za vrijeme dodavanja otapala čaša mora uvijek biti pokrivena da ne dođe do gubitka prskanjem, zbog burnih reakcija otapanja. Nakon otapanja poklopac isperemo u čašu, jer kod otapanja obično nastaju mjehurići plina ili pare koji se uhvate na satnom staklu.

Ako je potrebno otopinu nakon otapanja zagrijavati ili ispariti do manjeg volumena, čašu također treba pokriti satnim staklom položenim na tri kratka svinuta staklena štapića (slika 1.7.). Ako trebamo ispariti otopinu do suha, zagrijavamo takvim plamenom da tekućina ne vrije, ili još bolje, isparavamo na vodenoj ili pješčanoj kupelji.

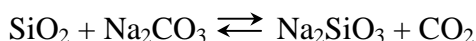
1.6. RAŠČINJAVANJE UZORKA

Ima mnogo tvari koje se vrlo teško ili uopće ne otapaju u navedenim otapalima. Takve tvari moramo prije otapanja raščiniti. Raščiniti neku tvar znači, u analitičkoj kemiji, prevesti je zagrijavanjem kod povišene temperature, obično taljenjem s nekim pogodnim sredstvom, u takav kemijski spoj koji se nakon toga lako otapa u vodi, kiselinu ili lužini. Najvažnija sredstva za raščinjavanje jesu: natrijev karbonat (Na_2CO_3), smjesa kalijeva i natrijeva karbonata ($\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ili KNaCO_3), natrijev hidroksid (NaOH), natrijev peroksid (Na_2O_2), smjesa natrijeva karbonata i sumpora ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{S}$), smjesa kalcijeva karbonata i amonijeva klorida ($\text{CaCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$), smjesa kalijeva i natrijeva hidrogensulfata ($\text{KHSO}_4 + \text{NaHSO}_4$) ili piro-sulfata ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) te natrijev tetraborat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Količina sredstva za raščinjavanje ovisi o količini uzorka, a uglavnom se uzima 5 do 10 puta veća količina. Količina uzorka obično ne prelazi 1 do 2 g, jer bi smo inače morali upotrijebiti suviše velike lončice.

Da se talina nakon raščinjavanja što lakše otopi, dobro je rastaljenu talinu prije nego se skrutne uhvatiti na stijenke lončića. Time dobivamo tanji sloj taline i veću površinu otapanja. To postizemo tako da nagnuti lončić stalno okrećemo dok se talina ne skrutne. Zatim lončić, ako je metalan, naglo ohladimo u hladnoj vodi pri čemu talina obično popuca i lakše se otopi.

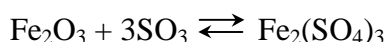
Za raščinjavanje kiselih oksida, kao silicijeva dioksida (SiO_2) i silikata, volframova trioksida, itd., uzimamo bazična sredstva za raščinjavanje: Na_2CO_3 , KNaCO_3 i NaOH , pri čemu nastaju topljive soli, na primjer natrijev ili kalijev silikat:



Raščinjavamo tako da smjesu uzorka i karbonata rastalimo polaganim zagrijavanjem u platinskom lončiću i tek tada polagano povisujemo temperaturu do crvenog žara. Pri raščinjavanju, naime, stvara se CO_2 koji izlazi iz taline u obliku malih mjehurića, te bi kod naglog zagrijavanja došlo do prskanja taline. Zagrijavamo obično 15 do 30 minuta, a ohlađenu talinu otapamo u vodi.

Kad raščinjavamo s NaOH ili KOH , upotrebljavamo nikleni ili srebrni lončić. Najprije rastalimo sredstvo za raščinjavanje kod 400 do 500°C, a zatim dodamo uzorak i nastavimo taljenjem kod iste temperature (tamnocrveni žar). Raščinjavanje je gotovo nakon 10 do 15 minuta. Ohlađenu talinu otapamo u vodi.

Bazične okside, kao željezov(III) oksid (Fe_2O_3) raščinjavamo kiselim sredstvima: KHSO_4 i NaHSO_4 ili $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, pri čemu nastaju topljivi sulfati. Kod povišene temperature natrijev ili kalijev piro-sulfat oslobađaju sumporni trioksid, koji se veže na bazični oksid stvarajući sulfat:

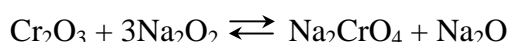


Raščinjavamo 20 do 30 minuta pri nižoj temperaturi (tamnocrveni žar) da iz taline izlazi samo malo bijelih para sumporova trioksida (SO_3). Pri previsokoj temperaturi izašao

bi sav SO_3 prije nego što bi se izvršilo raščinjavanje. Osim toga, kod previsoke temperature zbog naglog razvijanja SO_3 dolazi do prskanja taline, a time i do gubitaka. Raščinjavamo u platinskom lončiću, a u nekim slučajevima možemo uzeti i kremeni lončić, jer ga piro-sulfat ne nagriza. Ohlađenu talinu otapamo u razrijeđenoj H_2SO_4 .

Amfoterne okside, kao aluminijev oksid (Al_2O_3), možemo raščiniti i kiselim i bazičnim sredstvima, jer ti oksidi daju topljive soli i s kiselinama i s lužinama.

Okside koji se mogu oksidirati u više okside, kao kromov(III) oksid (Cr_2O_3), i kromit ($\text{FeO} \times \text{Cr}_2\text{O}_3$), možemo lako raščiniti oksidacijskim sredstvom natrijevim peroksidom (Na_2O_2). Pri tome nastaje topljiva natrijeva sol kromne kiseline, natrijev kromat (Na_2CrO_4):



Natrijevim peroksidom možemo lako raščiniti i mnoge ferolegure. S Na_2O_2 raščinjavamo u željeznim, niklenim, srebrenim i Al_2O_3 (alsint) lončićima. Budući da Na_2O_2 dosta nagriza lončić, uzimamo uvijek lončić od onog materijala čija prisutnost ne smeta daljnjem određivanju. Kod raščinjavanja s Na_2O_2 potrebno je u početku vrlo polagano zagrijavati, jer inače dolazi do prskanja, a kod nekih ferolegura i do eksplozije. Ohlađenu talinu otapamo u vodi.

1.7. GRAVIMETRIJSKA ANALIZA

Gravimetrijska analiza, koja se najčešće koristi, zasniva se na mjerenju mase tvari koja se tijekom analize izdvaja u obliku teško topljivog taloga poznatog kemijskog sastava. Iz mase dobivenog taloga i uz poznavanje stehiometrije kemijske reakcije, izračunava se količina tražene komponente.

Reakcija taloženja i nastali talog moraju zadovoljavati određene uvjete da bi mogli poslužiti za gravimetrijsko određivanje:

- Reakcija taloženja mora biti kvantitativna, odnosno, količina određivane komponente zaostala u otopini mora predstavljati zanemariv dio u odnosu na njenu ukupnu količinu ili biti manja od 0.1 mg koliko iznosi osjetljivost analitičke vage
- Nastali talog se mora lako kvantitativno odijeliti od tekućine i lako isprati od ostataka otapala, taložnog reagensa i topljivih primjesa
- Nastali talog mora imati takva svojstva da se daje prevesti u čisti spoj određenog stehiometrijskog sastava, koji se za vrijeme vaganja ne mijenja (nije higroskopan, ne reagira s atmosferom, ...)

Postupak gravimetrijskog određivanja sastoji se od sljedećih operacija:

- taloženje;
- filtriranje i ispiranje;
- sušenje ili žarenje;
- vaganje;
- računanje rezultata analize.

1.7.1. Taloženje

Pod taloženjem podrazumijevamo izdvajanje neke komponente iz otopine u obliku teško topljivog spoja. Smatramo da je taloženje nekog taloga kvantitativno kada je masa iona zaostalih u otopini manja od $1 \cdot 10^{-4}$ g (0.1 mg) koliko iznosi osjetljivost analitičke vage. Dodatkom zajedničkog iona smanjuje se topljivost taloga pa se stoga taložni reagens dodaje u suvišku. Kako veliki suvišak taložnog reagensa može povećati topljivost taloga, zbog povećanja ionske jakosti ili stvaranja kompleksa, preporučuje se suvišak reagensa od $1 \cdot 10^{-2}$ do $5 \cdot 10^{-2}$ mol dm^{-3} .

Taloženje je proces stvaranja taloga. Talog nastaje kada umnožak koncentracija kationa i aniona taloga bude veći od konstante produkta topljivosti. Za vrijeme taloženja, uvjeti u otopini moraju biti tako podešeni da talog bude što pogodnijeg oblika i što manje onečišćen.

Kod taloženja moramo nastojati dobiti krupnozrnati talog koji se lako filtrira i ispire. To se postiže taloženjem iz toplih razrijeđenih otopina uz polagani dodatak reagensa i uz stalno miješanje.

Kristalinične taloge ostavimo neko vrijeme stajati na toplom mjestu (starenje taloga), u otopini iz koje su istaloženi (matična otopina). Tokom procesa starenja taloga dolazi do otapanja manjih i rasta većih čestica na račun otopljenih.

Želatinozne taloge koji naginju adsorpciji (površinsko onečišćenje) ili okluziji (unutrašnje onečišćenje) treba filtrirati tople odmah nakon taloženja ili ih nakon filtriranja otpiti i ponovno istaložiti (dvostruko taloženje).

Koloidni talozi su čestice tvari u otopini koje imaju veličinu između 1 i 200 nm. Koloidni talozi se ne mogu odijeliti filtriranjem jer su im čestice premale i prolaze kroz pore filtera papira. Koloidne čestice se povećanjem temperature ili povećanjem koncentracije elektrolita udružuju u veće agregate – koaguliraju. Ako se elektrolit ispere s koaguliranog taloga, ovaj će ponovno prijeći u stanje koloidne otopine – peptizirati. Zbog toga se takav talog ispire s otopinom nekog isparljivog elektrolita (amonijev nitrat).

Taloženje obavljamo paralelno u dvije čaše, a nakon završenog taloženja volumen tekućine ne bi trebao prelaziti polovicu volumena čaše. Miješanje se obavlja staklenim štapićem koji, kad se jednom stavi, više ne vadi se iz otopine. Čaša s talogom se pokrije satnim staklom.

Taložiti možemo na dva načina: izravnim taloženjem ili taloženjem u homogenoj otopini

Izravno taloženje provodi se tako da otopinu taložnog reagensa dokapavamo izravno u otopinu uzorka uz snažno miješanje kako bi se smanjilo lokalno prezasićenje otopine. Reagens dodajemo sve dok se stvara talog, što se provjerava na način da se u bistru otopinu iznad taloga doda 1 do 2 kapi reagensa. Ako se otopina zamuti znači da taloženje nije potpuno pa moramo dodati još reagensa. Nakon završetka taloženja dodamo mali suvišak reagensa.

Taloženje u homogenoj otopini provodi se tako da se u otopinu uzorka doda tvar iz koje kemijskom reakcijom (hidrolizom) naknadno nastaje taložni reagens. Reagens je stoga jednoliko raspoređen u cijeloj otopini, pa ne nastaju lokalna prezasićenja, a posljedica toga su veći kristali i čistiji talog nego u slučaju izravnog taloženja. Najpoznatiji reagens za taloženje u homogenoj otopini je urea, koja hidrolizira prema reakciji



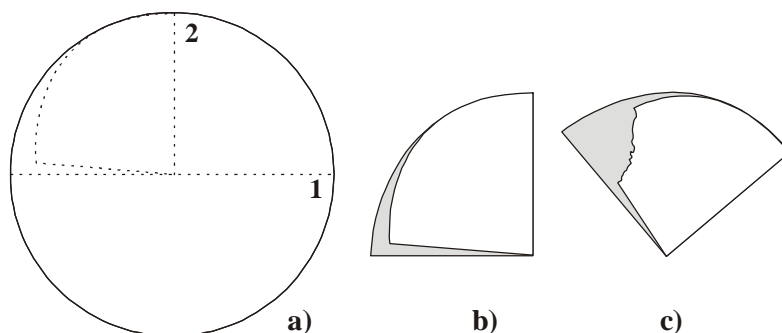
Na temperaturi od 90 do 100 °C reakcija hidrolize uree je dovoljno brza i s njom se može postići pH otopine približno 9.3, što ovisi o količini amonijevih soli u otopini.

1.7.2. Filtriranje i ispiranje

Filtriranje u gravimetrijskoj analizi je operacija kojom se talog kvantitativno odvaja od tekućine u kojoj je suspendiran, propuštanjem suspenzije preko nekog filtra. Filtar je izrađen od materijala koji zadržava talog a propušta tekućinu.

Kao sredstvo za filtriranje u kemijskoj analizi se upotrebljavaju filtarski papiri i lončići za filtriranje, a ponekad se talog odvaja od otopine centrifugiranjem. Filtarski papir upotrebljavamo za taloge koji se ne reduciraju djelovanjem ugljika nastalog spaljivanjem filtarskog papira. Kvantitativni papir za filtriranje je od čiste celuloze obrađene kloridnom i fluoridnom kiselinom. Takav papir izgara praktički bez ostatka (zaostaje manje od 0.0001 g pepela). Ovisno o karakteru taloga upotrebljavaju se različite vrste kvantitativnog papira za filtriranje:

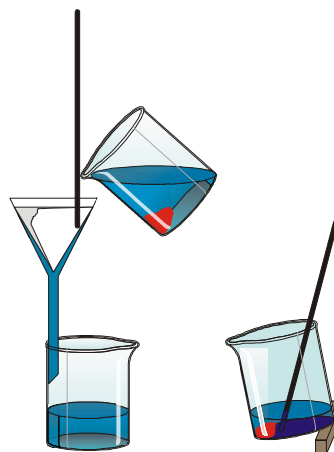
- crna vrpca (5891) – upotrebljava se za filtriranje želatinoznih taloga
- bijela vrpca (5892) – upotrebljava se za filtriranje krupnozrnastih kristaliničkih taloga
- plava vrpca (5893) – upotrebljava se za filtriranje finokristaliničkih taloga



Slika 1.8. Način savijanja filtarskog papira za ravne lijevke

Brzina filtriranja ovisi o načinu umetanja filtarskog papira u lijevku (slika 1.8.). Filtarski papir (1.8.a) se presavije na polovicu (1), a zatim ponovno na polovicu (2), ali tako da se rubovi četvrtina ne preklope potpuno (1.8.b). Vanjski dvostruki ugao otrgnemo (1.8.c), čime se postiže bolje prilijeganje papira na stijenku lijevka i onemogućava se ulazak zraka u lijevku (prisutnost zraka u lijevku usporava filtriranje).

Lijevak s uložnim papirom postavi se na stalak za filtraciju, a ispod lijevka stavi se čaša za filtrat. Najprije se odlije bistra tekućina



Slika 1.9. Filtriranje preko lijevka i odlaganje čaše tijekom filtriranja

iznad taloga u lijevak za filtriranje, koristeći stakleni štapić kako tekućina ne bi prskala ili se slijevala niz čašu, čime bismo mogli izgubiti dio taloga (slika 1.9.) Štapić se prsloni na filtar papir, na mjestu gdje je on trostruk. Mora se paziti da nivo tekućine u lijevku bude najviše 0.5 cm ispod ruba papira (ako se prelije rub papira, može se izgubiti određena količina taloga).

Kada je gotovo sva tekućina odlivena, promijeni se čaša za hvatanje filtrata, čime se izbjegava ponovno filtriranje cijelog volumena otopine ako nam slučajno talog prođe kroz filtar. Talogu u čaši se doda nekoliko mililitara otopine za ispiranje, talog se uzmuti, a zatim pusti da se talog slegne (slika 1.9.) i bistra tekućina odlije: to je prethodno ispiranje taloga. Taj postupak treba ponoviti dva do tri puta. Nakon toga se pomoću mlaza otopine za ispiranje iz boce štrcaljke talog prenese iz čaše u lijevak (slika 1.10.).

Talog se treba kvantitativno prenijeti na filtar tj. ne smije ostati u čaši, niti se smije prosuti ni najmanja zamjetljiva količina taloga. Talog zaostao na stijenkama čaše i štapića pokupi se komadićem filtar papira, prenese u lijevak i poslije zajedno s ostalim talogom spali.

Talog na filtar papiru treba isprati kako bi se uklonili zaostaci matične otopine i adsorbirane nečistoće. Otopinu za ispiranje taloga izabiremo prema prirodi taloga (ovisno o topljivosti, o tome je li talog kristaličan ili se sastoji od koaguliranih koloidnih čestica, hidrolizira li i sl.) Otopina za ispiranje ne smije otapati talog, niti smiju nastati kemijske promjene u sastavu taloga za vrijeme ispiranja. Talog se ispire mlazom otopine iz boce štrcaljke, tako da se mlaz tangencijalno usmjeri ispod ruba papira, a iznad ruba taloga uz kružno pokretanje mlaza.

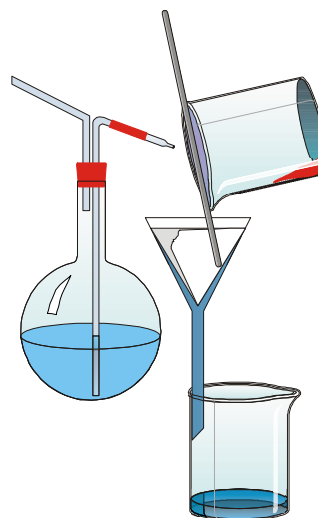
Tekućinu za ispiranje treba dodavati u malim obrocima. Sljedeći obrok se dodaje tek kada je prethodna otopina potpuno istekla iz lijevka. Talog se ispire dok se potpuno ne odstrane nečistoće. Najčešće se ispire do negativne reakcije na kloride tako da se iz lijevka, na satno staklo, uhvati kap tekućine i doda kap otopine AgNO_3 . Nastanak bijelog taloga AgCl znak je da u otopini ima klorida tj. da talog nije ispran. Nastavi se ispirati sve dok se talog više ne stvara.

1.7.3. Sušenje i žarenje

Ispran talog treba ili osušiti ili žariti prije vaganja. Je li potrebno sušenje ili žarenje ovisi o svojstvima taloga i o tome kroz koje je filtracijsko sredstvo filtriran.

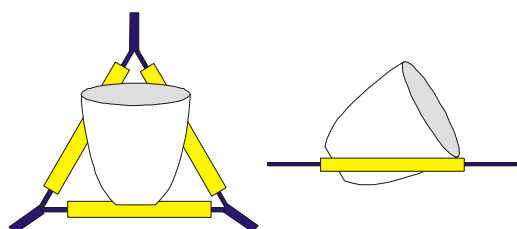
Sušenje je dovoljno samo za one taloge koje je moguće vagati u obliku u kojem su istaloženi. Talogom se suši u električnom sušioniku na propisanoj temperaturi (obično od $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $130\text{ }^{\circ}\text{C}$) do konstantne mase.

Talozi koji se ne mogu vagati u obliku u kojem su istaloženi potrebno je žarenjem prevesti u pogodan oblik.



Slika 1.10. Prenosanje taloga iz čaše

Taloge žarimo u porculanskom ili platinskom lončiću na temperaturi od 800 °C do 1200 °C u električnim pećima. Čisti lončić treba prethodno žariti na istoj temperaturi na kojoj će se i talog žariti, ohladiti i vagati. Prije žarenja taloga u električnoj peći lončić s talogom treba spaliti na plameniku da bi filter papir izgorio (u električnoj peći bez dovoljne količine zraka filter papir izgara do ugljikova monoksida i elementarnog ugljika, a ne do ugljikova dioksida).



Slika 1.11. Položaj lončića tijekom spaljivanja filter papira

U odvagani lončić stavljamo filter papir s talogom i to tako da papir uhvatimo prstima na dijelu gdje je trostruk, izvadimo iz lijevka, preklopimo gornji dio papira i smotani papir stavimo u lončić. Lončić postavimo na keramički trokut (slika 1.11.).

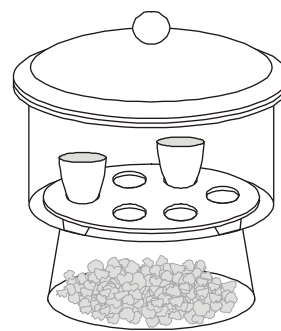
Najprije oprezno sušimo, grijući lončić slabim plamenom kako bi iz papira i taloga uklonili vodu. Kad se papir osuši počinje njegovo pougljenjivanje. Plamen se malo pojača, ali se mora paziti da se papir ne zapali. Stoga za vrijeme spaljivanja filter papira treba stalno držati satno staklo u ruci, a ako se papir zapali treba odmah satnim staklom poklopiti lončić i ugaziti plamen. Kad sav papir pougljeni, grijemo lončić jakim plamenom da izgori sav ugljik.

Lončić s talogom stavljamo u električnu peć i žarimo do konstantne mase. Ako je peć užarena, ne smijemo hladan lončić odmah staviti u peć, već ga prethodno moramo zagrijati. Nakon žarenja lončić se izvadi iz peći. Užareni lončić se nikad direktno ne stavlja u eksikator (slika 1.12.), nego na metalnu ploču pored peći i hladi na zraku. Još vrući lončić stavi se u eksikator gdje se ohladi na sobnu temperaturu.

1.7.4. Vaganje

Eksikator s toplim lončićem prenesemo, pridržavajući istovremeno poklopac da ne sklizne, u vagaonu i ostavimo da se ohladi na sobnu temperaturu. Tek kad se lončić ohladio pristupi se vaganju.

Na istoj analitičkoj vagi na kojoj smo vagali prazan lončić važemo i lončić s talogom nakon žarenja, odnosno sušenja.



Slika 1.12. Eksikator

1.8. VOLUMETRIJSKA ANALIZA

Volumetrijske metode su analitičke metode zasnovane na mjerenju volumena dodanog reagensa. Određivanja se izvode na način da se otopini tvari koja se određuje dodaje otopina reagensa poznate koncentracije sve dok određivana tvar potpuno ne reagira s reagensom.

Kod titracije se standard otopina reagensa postupno dodaje iz birete otopini titrirane tvari, sve dotle dok njena količina ne bude stehiometrijski ekvivalentna količini tvari koja se određuje.

Opisana operacija se naziva *titracijom*, dodavani reagens kojim se vrši titracija naziva se *titrans*, a titrirana tvar *analitom*. Zbog toga se volumetrijske metode analize nazivaju i *titrimetrijskim*.

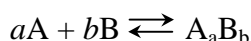
Kako bi se mogla primijeniti za volumetrijsku analizu, kemijska reakcija mora

- imati točno definiran stehiometrijski odnos;
- biti kvantitativna;
- biti vrlo brza;
- postojati mogućnost određivanja završetka reakcije.

Ovisno o vrsti kemijske reakcije imamo volumetrijske metode mogu biti temeljene na:

1. kiselo-lužnatim reakcijama (acidimetrija, alkalimetrija);
2. redoks-reakcijama (permanganometrija, jodometrija, ...);
3. reakcijama taloženja (argentometrija);
4. reakcijama stvaranja kompleksa (kompleksometrija).

Za opću jednadžbu titracije analita (**A**) sa standard otopinom (**B**)



iz volumena (V) i koncentracije (c_B) utrošene standard otopine, uz poznavanje stehiometrije kemijske reakcije (stehiometrijskih koeficijenata a i b), može se izračunati količina tražene tvari. Količina analita (n_A) jednaka je

$$n_A = \frac{a}{b} \cdot V_B \cdot c_B$$

1.8.1. Standard otopine u volumetriji

Otopine reagensa točno poznate koncentracije nazivaju se standard otopinama. Točnost volumetrijske metode direktno ovisi o točnosti koncentracije standard otopine. Točnu koncentraciju standard otopine možemo dobiti na dva načina:

1. Preciznim vaganjem potrebne količine čiste tvari i otapanjem u točno poznatom volumenu. Tvari iz kojih se može vaganjem i otapanjem pripremiti otopina točne koncentracije nazivaju se *primarnim standardima*. Da bi neka tvar bila primarni standard mora
 - imati točno određen kemijski sastav i najviši stupanj čistoće;
 - biti stabilna na zraku (ne smije reagirati s CO_2 , vlagom, kisikom, ne smije biti hlapiva ili higroskopna);
 - biti stabilna u otopini.
2. Vaganjem i otapanjem tvari pripremi se otopina približne koncentracije, a točna koncentracija se odredi odgovarajućim primarnim standardom. Ovaj postupak se naziva *standardizacija*, a tvari iz kojih se ne može samo vaganjem i otapanjem pripremiti otopina točne koncentracije nazivaju se *sekundarnim standardima*.

1.8.2. Indikatori u volumetriji

Za provedbu titracije potrebno je, osim otopine uzorka i standard otopine, imati i indikator koji će pokazati točku završetka titracije, tj. koji će dati neku vidljivu promjenu u otopini, u trenutku kad je reakcija završena.

Vizualno određivanje završne točke kod nekih titracija se postiže pomoću samog reakcijskog sustava (tzv. "samoindikacija" završne točke), primjerice kod titracije standard otopinom permanganata. Da bi neka tvar bila upotrijebljena kao obojeni indikator mora

- osjetljivost indikatora biti visoka, tako da indikator već u vrlo niskim koncentracijama (10^{-4} – 10^{-5} mol/dm³) dovoljno jasno boji titriranu otopinu;
- ravnoteža između dva indikatorska oblika mora se uspostavljati brzo.

Indikatori se mogu podijeliti prema vrsti kemijskih reakcija u kojima se primjenjuju za određivanje kraja kemijske reakcije; razlikujemo *kiselo-lužnate*, *redoks*, *metalo indikatore* (kod reakcija metalnih iona s EDTA), *taložne*, *kompleksirajuće* i *adsorpcijske indikatore*.

1.8.3. Titriranje

Za titraciju su najprikladnije Erlenmeyerove tikvice (slika 1.13.). Vrtimo li tikvicu kružnim pokretom ručnog zgloba, dodani reagens će se potpuno izmiješati s otopinom. U Erlenmeyerovoj tikvici otopina se može zagrijavati do vrenja. Zbog oblika tikvice mala je opasnost od gubljenja otopine uslijed prskanja tijekom titracije ili zagrijavanja.

Standard otopina ulije se u čistu biretu koja je prethodno isprana s nešto standard otopine i podesi se meniskus točno na nulu. Otpipetira se otopina uzorka u Erlenmeyerovu tikvicu i doda indikator.

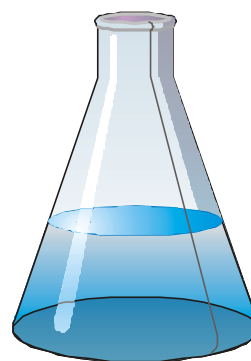
Titracija se vrši tako da se pažljivo dodaje standard otopina iz birete u otopinu uzorka, pazeći da se ne izgubi ni jedna kap. Jednom rukom drži se pipac i regulira istjecanje standard otopine, a drugom kružno vrti Erlenmeyerova tikvica, tako da se otopina neprestano miješa. Pred kraj titracije ispere se unutrašnja stijenka tikvice s malo destilirane vode. Da bi promjena boje bila uočljivija, otopine se titiraju ispred bijele pozadine

Prvi alikvot otopine uzorka je orijentacijski i titrira se brzo, budući da ne znamo koliki je volumen standard otopine potreban da se postigne točka završetka titracije. Utrošak standard otopine treba da se kreće od 20 do 25 cm³ i ni u kom slučaju se ne smije bireta nadolijevati za vrijeme titracije.

Sljedeći alikvoti mogu se titrirati brzo do blizine točke završetka titracije, a onda se standard otopina dodaje kap po kap. Brzina dodavanja standard otopine se smanji kada se oko dodane kapi vidi jasna promjena boje koja se miješanjem sve polaganije gubi. Točka završetka titracije je postignuta u trenutku kad jedna kap standard otopine izazove prvu, jasno uočljivu, promjenu boje otopine u Erlenmeyerovoj tikvici.

U pravilu se titiraju tri alikvota iste otopine uzorka. Za računanje rezultata analize uzimamo srednju vrijednost onih podataka titracije koji se međusobno vrlo malo razlikuju (± 1 kap ili ± 0.05 cm³).

Zaostala otopina iz birete nikad se ne vraća u bocu sa standard otopinom.



Slika 1.13. Erlenmeyerova tikvica

2. UZIMANJE I PRIPREMANJE UZORKA ZA ANALIZU

Do sada smo se uglavnom bavili problemima dokazivanja i određivanja koncentracija pojedinih iona u razrijeđenim vodenim otopinama. U praksi, međutim, materijali s kojima se susrećemo nisu tako jednostavni. Najveći broj tvari koje se analiziraju su kompleksne prirode, sastoje se iz više različitih elemenata i spojeva. Uz to vrlo su različitih ponašanja u pogledu topljivosti, stabilnosti ili homogenosti. U radu s ovakvim tvarima, mjerenje kao posljednja radnja analize, često je i njen najlakši dio. Postoji niz prethodnih radnji koje su mnogo složenije, zahtjevnije i teže.

Pri uzimanju uzoraka za kemijsku analizu nailazimo najčešće na dva slučaja. Prvi, što je rjeđe, treba odrediti kemijski sastav baš nekog manjeg izabranog komada. On nam, u tom slučaju, predstavlja uzorak, pa ga, ako je potrebno, sameljemo čitava i podvrgnemo kemijskoj analizi.

Češće se radi o većoj količini neke sirovine ili produkta čiju upotrebljivost ili trgovačku vrijednost želimo ustanoviti. Od te veće količine treba onda uzeti jedan manji uzorak koji ćemo analizirati i na temelju rezultata analize procijeniti vrijednost čitave količine. Naravno, u tom slučaju, uzeti uzorak, obzirom na kemijski sastav, mora biti vjerna slika čitave količine.

Budući da većina industrijskih sirovina i produkata nisu potpuno homogene tvari, tj. u raznim svojim dijelovima nemaju isti kemijski sastav, uzimanje prosječnog uzorka složen je i vrlo zahtjevan i odgovoran posao. Naime, nema nikakve koristi da se završni dio analize - mjerenje vrši najpomnije i s najpreciznijom metodom ako sam uzorak vjerno ne predstavlja cjelinu. U tom slučaju, zbog netočnog uzimanja uzorka, uz svu točnost analiziranja, rezultati mogu dovesti do krivih zaključaka, nesporazuma i sporova. Nepravilno uzet uzorak može dovesti i do toga da se bez razloga okrivi dobar i savjestan analitičar.

Reprezentativni veliki uzorak treba sadržavati određeni broj čestica (n), koji ovisi o dopuštenom odstupanju između sastava velikog uzorka i sastava cjeline i stupnju homogenosti cjeline.

Ako se uzme najjednostavniji primjer - smjesa dvije vrste identičnih čestica, izraz koji povezuje dopuštenu pogrešku i potreban broj čestica u velikom uzorku je:

$$n = \frac{1-p}{p\sigma_r^2}$$

gdje je p udio jedne vrste čestica, a σ_r je dopušteno relativno standardno odstupanje za tu vrstu čestica. (Izrazi za izračunavanje potrebnog broja čestica za kompleksnije smjese su znatno složeniji).

Standardno odstupanje uzorka definira se izrazom:

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

(odnosno za pravo standardno odstupanje:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \mu)^2}{N}}$$

gdje $(x_i - \bar{x})$ označava odstupanje i -tog mjerenja od sredine rezultata danog izrazom:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N}$$

Prava veličina μ za populaciju podataka ne može se nikada točno odrediti jer bi takvo određivanje zahtijevalo beskonačan broj mjerenja. Međutim, uz pomoć statistike moguće je postaviti granice oko eksperimentalne sredine \bar{x} , u kojima se očekuje da se nalazi prava sredina μ s danim stupnjem vjerojatnosti. Veličina intervala pouzdanost izvedenog iz standardnog odstupanja uzorka ovisi o sigurnosti s kojom je poznat s . Ako postoji razlog za vjerovanje da je s dobra aproksimacija σ , tada interval pouzdanosti može biti mnogo uži nego ako se procjena s temelji samo na dva ili tri mjerenja.

2.1. STATISTIČKA OBRADA I PROVJERA POUZDANOSTI ANALITIČKIH PODATAKA

Statistička obrada podataka omogućuje objektivnu procjenu o valjanosti analitičkih rezultata, a koju je drugačije teško napraviti. Za testiranje podataka često se koristi procjena z – vrijednosti koja je dana izrazom:

$$z = \left| \frac{x_i - A}{s} \right|$$

x_i je izmjerena vrijednost koncentracije analita

A je istinska prava provjerena vrijednost analita

s je odabrana statistička devijacija

Nekoliko je načina za odrediti vrijednost A :

- dodatkom poznate količine analita u matricu
- korištenjem prihvaćene vrijednosti (npr. rezultati više ekspertnih laboratorija, ili na neki drugi način poznata i prihvaćena vrijednost A)

Više je mogućnosti za procjenu vrijednosti standardne devijacije, s :

- upotrebom standardne devijacije reprezentativne za tu koncentraciju (u tom slučaju rezultati različitih serija mjerenja su usporedivi)
- izračunom standardne devijacije iz dobivenih rezultata (Tablica 2.1.)

(Potrebno je isključiti one podatke koji su izvan rezultata izračunatih standardnom devijacijom).

2.1.1. Primjer izračuna

Poliklorirani bifenili (PCB) i organoklorni pesticidi kao što su DDT i lindan spojevi su visoke toksičnosti i potvrđenih teratogenih i kancerogenih svojstava. Sadržaj lindana u goveđem mesu, poslije odgovarajuće pripreme uzoraka, određivan je metodom kapilarne plinske kromatografije. Rezultati ove analize (u $\mu\text{g}/\text{kg}$) označeni su s x_i .

Kako bi se odredio z za svako mjerenje prvo je potrebno izračunati standardne devijacije s :

- 1) Izračunati sredinu x_i vrijednosti: Σx_i (2820.9) podijeliti s brojem rezultata n (22), za dobiti \bar{x} ($2820.9 / 22 = 128,22$).
- 2) Odbiti srednju vrijednost (128,22) od svake x_i vrijednosti $-(x_i - \bar{x})$.
- 3) Izračunati $(x_i - \bar{x})^2$
- 4) Izračunati $(x_i - \bar{x})^2 / (n-1)$ gdje je $(n-1) = 21$
- 5) Zbrojiti $(x_i - \bar{x})^2 / (n-1)$ što iznosi 1741,17
- 6) Standardno odstupanje, s

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}, \text{ tj. } (1741,17)^{1/2} \text{ i iznosi } 41,73$$

Rezultati svih ovih koraka izračunavanja prikazani su u Tablici 2.1.

Tablica 2.1. Rezultati statističke analize podataka

Broj mjerenja	Rezultat (x_i)	$(x_i - \bar{x})$	$(x_i - \bar{x})^2$	$(x_i - \bar{x})^2 / (n-1)$
1	123,3	-4,92	24,206	1,153
2	140,0	11,78	138,768	6,608
3	186,5	58,28	3396,558	161,741
4	150,1	21,88	478,734	22,797
5	109,7	-18,52	342,990	16,333
6	131,0	2,78	7,728	0,368
7	148,6	20,38	415,344	19,778
8	130,0	1,78	3,168	0,151
9	168,8	40,58	1646,736	78,416
10	103,0	-25,22	636,048	30,288
11	126,6	-1,62	2,624	0,125
12	197,5	69,28	4799,718	228,558
13	70,8	-57,42	3297,056	157,003
14	138,2	9,98	99,600	4,743
15	114,0	-14,22	202,208	9,629
16	121,0	-7,22	52,128	2,482
17	145,6	17,38	302,064	14,384
18	216,0	87,78	7705,328	366,920
19	40,5	-87,72	7694,798	366,419
20	94,8	-33,42	1116,896	53,186
21	80,0	-48,22	2325,168	110,722
22	84,9	-43,32	1876,622	89,363

$$\begin{aligned}\Sigma x_i &= 2820,9 \\ x &= 128,22 \\ \Sigma(x_i - x)^2 / (n-1) &= 1741,167 \\ s &= 41,73\end{aligned}$$

Prava vrijednost (A) je 111,3 $\mu\text{g/kg}$ (dana od organizatora)

- 1) Odbijanjem prave vrijednosti, A, od svakog analitičkog podatka – rezultata: $(x_i - A)$.
- 2) Dijeljenjem razlike izračunate pod 1) s izračunatom standardnom devijacijom (41,73); Rezultat ovog izračuna je prikazan u koloni označenoj sa z. Neke izračunate z vrijednosti su negativne. Ove vrijednosti su prikazane u zagradama, npr. (0,038).

Rezultati za z vrijednost su prikazani u Tablici 2.2.

Tablica 2.2. Rezultati z vrijednosti

Broj mjerjenja	Rezultat (x_i)	$(x_i - A)$	z
1	123,3	12,0	0,288
2	140,0	28,7	0,688
3	186,5	75,2	1,803
4	150,1	38,8	0,930
5	109,7	-1,6	(0,038)
6	131,0	19,7	0,472
7	148,6	37,3	0,894
8	130,0	18,7	0,448
9	168,8	57,5	1,379
10	103,0	-8,3	(0,199)
11	126,6	15,3	0,367
12	197,5	86,2	2,067
13	70,8	-40,5	(0,971)
14	138,2	26,9	0,645
15	114,0	2,7	0,065
16	121,0	9,7	0,233
17	145,6	34,3	0,823
18	216,0	104,7	2,511
19	40,5	-70,8	(1,698)
20	94,8	-16,5	(0,396)
21	80,0	-31,3	(0,751)
22	84,9	-26,4	(0,633)

Uz pretpostavku da analitički rezultati imaju normalnu raspodjelu sa srednjom vrijednosti μ i širinom od $\pm 3s$ tada će z vrijednost također imati normalnu raspodjelu ali sa sredinom nula i standardnom devijacijom jedan. Sa statističke strane gledanja moguće je napraviti granice apsolutnih vrijednosti od z.

Uz želju za 95%-tnom pouzdanošću granice prihvatljivih vrijednosti od z su +2 do -2. Temeljem toga za z vrijedi:

$$|z| \leq 2 \text{ zadovoljava}$$

$$2 \leq |z| < 3 \text{ nepouzdan}$$

$$|z| > 3 \text{ ne zadovoljava}$$

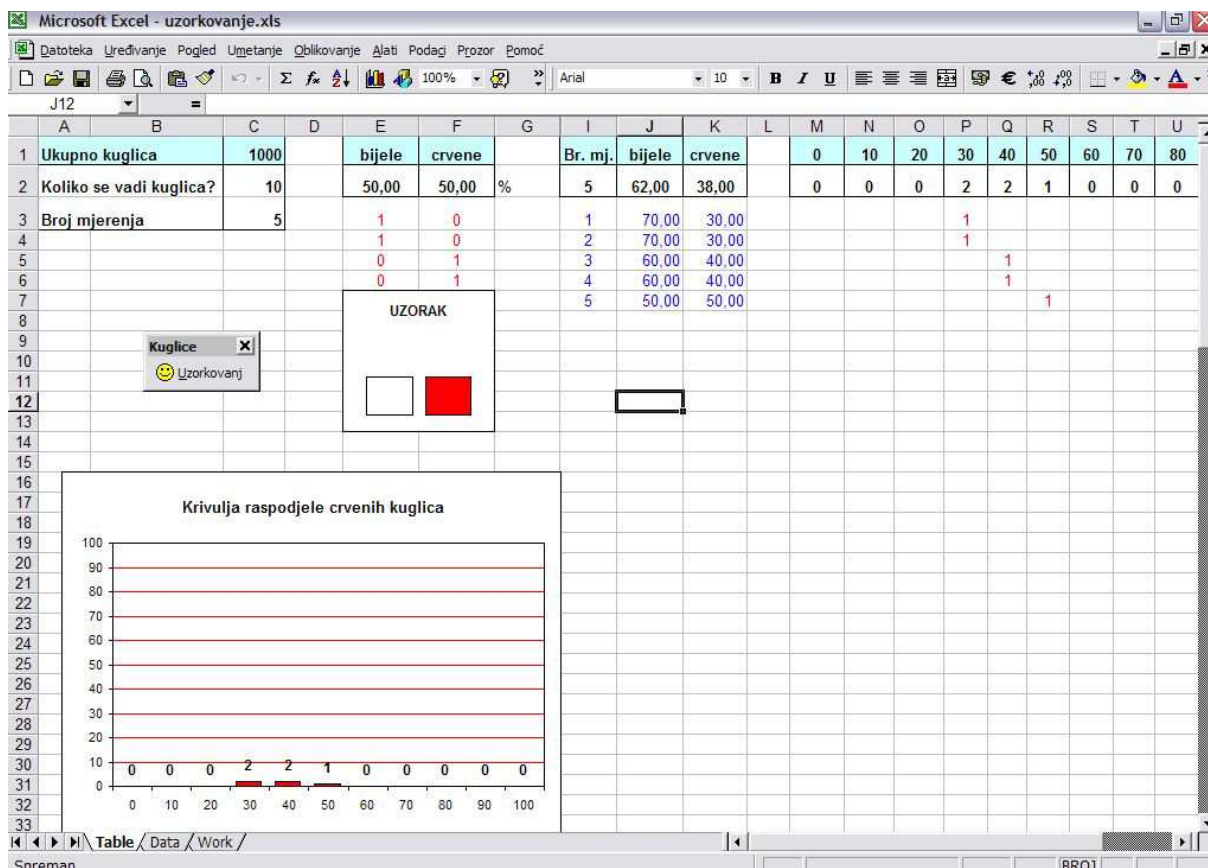
$|z|$ predstavlja apsolutnu vrijednost od z .

U navedenom primjeru se vidi da samo dvije vrijednosti z su $> |2|$. Te su vrijednosti po redoslijedu 12. i 18. To nije iznenađujući rezultat. Zbog statističkih nepristranosti z vrijednosti $> |2|$ pojavljivat će se oko 5 % i kod dobrih mjerenja.

2.2. RAČUNALNA SIMULACIJA UZORKOVANJA

Kako bi se brzo i uspješno sagledale zakonitosti karakteristične za statističko uzorkovanje prikupljanje uzoraka i njihova analiza simulirano je VisualBasic programom koji se pokreće u Microsoft Excelu (program možete preuzeti s http://www.periodni.com/download/racunalna_simulacija_uzorkovanja.zip).

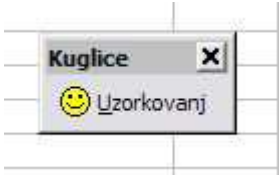
Rad s programom je jednostavan. Kao prvo, potrebno je otvoriti Excelovu tablicu na način da je dopuštena upotreba makro naredbi (*Tools/Macro/Security... => Security Level: Medium*).



Slika 2.1. Izgled Excelove tablice programa Uzorkovanje

U ćeliju **C2** upiše se broj kuglica koje se izvlače (veličina uzorka) a u ćeliju **C3** broj vađenja (broj mjerenja) i kline na botun uzorkovanje (ili odabere makro naredba *Tools/Macro/Macros.../uzorkovanje* i klikne *Run*).

	A	B	C
1	Ukupno kuglica		1000
2	Koliko se vadi kuglica?		10
3	Broj mjerenja		5



Slika 2.2. polja za unos veličine uzorka i broja mjerenja i izgled botuna makro naredbe

U Tablici *Data* može se eksperimentirati s oblikom uzorka, npr. pratiti utjecaj izmiješanosti uzorka na slučajno uzorkovanje. "Uzorak", koji se uvijek nalazi u koloni **A**, sadrži 400 crvenih kuglica (0) i 600 bijelih kuglica (1). Ako u kolonu **A** kopirate "kuglice" iz kolone **C** uzorak će biti izmiješan a ako kopirate kolonu **E** bijele i crvene kuglice bit će razdvojene.

Zadatak: U uzorku koji sadrži dvije vrste identičnih čestica (razlika je među njima samo u boji: 60 % je bijelih i 40 % je crvenih) izvršiti uzorkovanje uzimajući:

1. 3 kuglice 3 puta
2. 3 kuglice 10 puta
3. 3 kuglice 30 puta
4. 3 kuglice 100 puta

5. 10 kuglica 3 puta
6. 10 kuglica 10 puta
7. 10 kuglica 30 puta
8. 10 kuglica 100 puta

9. 50 kuglica 3 puta
10. 50 kuglica 10 puta
11. 50 kuglica 30 puta
12. 50 kuglica 100 puta

13. 100 kuglica 3 puta
14. 100 kuglica 10 puta
15. 100 kuglica 30 puta
16. 100 kuglica 100 puta

a) Nacrtati histograme!

b) Usporediti i obrazložiti dobivene rezultate.

c) Odrediti: raspon, srednju vrijednost, medijan, standardno odstupanje, relativno standardno odstupanje, apsolutnu pogrešku i relativnu pogrešku.

d) Koji dio uzorka - broj čestica - treba uzeti u analizi (izbrojati), ako određujemo bijele kuglice u uzorku, i ako se nepouzdanost uzorkovanja treba održavati u razini nižoj od:

- a) 5 %
- b) 10 %

d) Izračunati broj kuglica koje treba uzeti u analizi ako je dopuštena pogreška, odnosno dopušteno relativno standardno odstupanje za bijele kuglice 2 % (5 %).

e) Izvucite zaključke usporedbom dobivenih rezultata (utjecaj veličine uzorka, broja uzoraka, itd. na ispravnost rezultata, oblike dobivenih krivulja, ...).

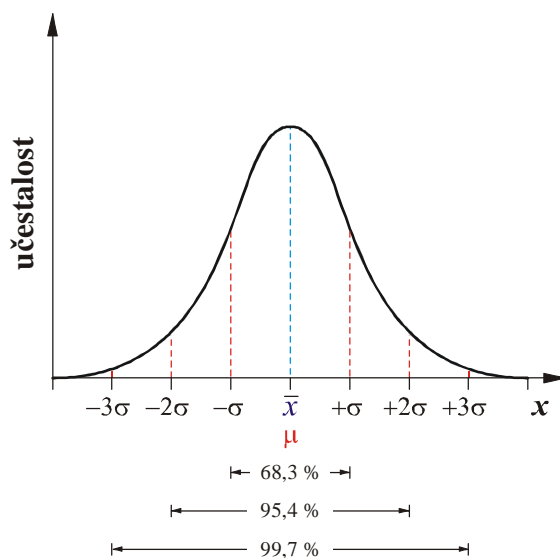
f) Za neka od mjerenja:

- odrediti interval pouzdanosti s određenom, osobno odabranom vjerojatnosti da se njemu nalazi populacijska sredina,
- odrediti broj istovjetnih mjerenja potreban da se sredina sa odabranom vjerojatnosti nalazi u granicama intervala.

Napomena

Izlazne veličine analitičkog sustava slijede Gausovu (normalnu) raspodjelu:

- jednaka je vjerojatnost da će mjerenje biti veće ili manje od aritmetičke sredine
- što je pojedinačno mjerenje dalje od aritmetičke sredine, manja je vjerojatnost njegova pojavljivanja
- ako nema sustavne pogreške i kako se povećava broj mjerenja, aritmetička sredina teži prema μ (a procjena standardnog odstupanja prema σ).



Slika 2.3. Gausova krivulja raspodjele i sigurnost prikazanog rezultata

Iz tih razloga eksperimentalni podaci pokazuju ova svojstva:

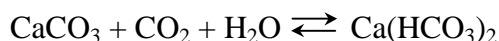
- simetrično su raspoređeni oko srednje vrijednosti
- mala odstupanja od srednje vrijednosti mnogo su učestalija od velikih odstupanja
- razdioba učestalosti velikog broja podataka može se aproksimirati zvonolikom krivuljom (Gausova krivulja)
- Gausova krivulja predočuje razdiobu uzrokovanu slučajnim pogreškama
- kako o veličini slučajnih pogrešaka ovisi i preciznost mjerenja, normalna krivulja bit će uska za precizna a široka za neprecizna mjerenja
- ako se broj mjerenja približava beskonačnom aritmetička sredina teži prosjeku populacije, a njeno standardno odstupanje se naziva standardnom pogreškom sredine σ/\sqrt{N} (što je N veći manja je standardna pogreška i manje rasipanje aritmetičkih sredina oko μ).

3. VODA

Voda je vrlo rasprostranjena u prirodi. Oceani, mora, rijeke i jezera zauzimaju oko 3/4 Zemljine površine. Osim površinske vode u prirodi imamo podzemnu i atmosfersku vodu. Voda u stvari stalno kruži u prirodi prolazeće kroz stadije isparavanja i padanja oborina nakon kondenzacije vodene pare u atmosferi.

Od ukupne količine oborinske vode dospjele na površinu zemlje 1/3 se odmah ispari, vraćajući se u atmosferu, 1/3 se slijeva u površinske vode (rijeke, jezera, mora), odakle se također isparava, a 1/3 prodire kroz tlo, tj. odlazi u podzemne vode, koje se kroz izvore ponovo vraćaju u kružni proces.

Voda koja se nalazi u prirodi nije nikad kemijski čista, već sadržava veću ili manju količinu otopljenih supstancija s kojima je došla u doticaj. Tako kišnica sadržava plinove i nečistoće atmosfere. Voda koja ponire u tlo otapa iz njega, prema njegovom sastavu, više ili manje soli. Osobito se pomoću ugljične kiseline otapaju Ca i Mg soli kao bikarbonati.



Veći dio podzemne vode izbija iz zemlje i pojavljuje se kao izvorska voda, koja onda čini potoke, rijeke, jezera i mora. Takve vode nazivamo površinskim vodama. Kad podzemne vode izbiju na površinu u pravilu dolazi do porasta njihove temperature i smanjenja tlaka, čime se smanjuje topljivost CO₂. To za posljedicu ima izdvajanje jednog dijela otopljenih hidrogenkarbonata u obliku karbonata. Oksidacijom kisikom iz zraka površinske vode se osiromašuju i u željezu i manganu jer njihovi karbonati i hidrogenkarbonati prelaze u netopljive hidrokside koji se talože. Zbog svega ovoga su površinske vode uglavnom mekše od podzemnih.

Voda koja sadrži otopljene mineralne soli (najčešće soli kalcija i magnezija) zove se tvrda voda, za razliku od kišnice koja se naziva meka voda. Tvrda voda je dobra za piće jer ima bolji ukus od meke vode, ali nije dobra za pranje niti može služiti kao industrijska voda. Mineralne vode sadrže mnogo soli jedne vrste i po okusu se mogu podijeliti na kisele, slane i gorke vode. Kisele vode sadrže ugljičnu kiselinu, slane veće količine otopljenog natrijeva klorida a gorke sadrže otopljeni magnezijev sulfat.

Da bi se voda mogla upotrijebiti za piće i pripremu hrane, ona mora imati određene kvalitete: mora biti čista, bistra, bez boje i mirisa, ne smije sadržavati patogene bakterije, niti prevelike količine otopljenih soli, kao ni tragove otrovnih metala (olova, žive). Kao voda za piće obično se upotrebljava izvorska ili bunarska voda, a može se upotrijebiti i površinska (riječna) voda ako se posebno pročisti.

Za ocjenu kvalitete vode služimo se fizičkim, kemijskim i biološkim metodama ispitivanja. Fizičkim ispitivanjima određuju se temperatura, boja, prozirnost, miris i okus vode, a kemijskim suhi ostatak, pH, alkalitet, kiselost, prolazna i ukupna tvrdoća, kloridi, itd. Biološko ispitivanje je neophodno za vode koje se koriste u prehrambenoj industriji i za piće.

Pored prirodnih voda ispituju se i otpadne vode tj. vode zagađene otpadnim tvarima iz industrije i kućanstava. U otpadnim vodama određuju se oni spojevi koji su

karakteristični za dotičnu industriju (npr. fenol, bakar, cijanidi, deterdženti, ulja, itd.). Analizu voda treba ograničiti na tvari koje su bitne za njenu namjenu.

3.1. UZIMANJE UZORKA VODE ZA ANALIZU

Voda koja se uzima za kemijsku analizu puni se u čiste boce, koje se prije punjenja isperu 2 do 3 puta ispitivanom vodom. Boce se zatvore plutanim ili staklenim čepom. Uz svaku bocu moraju se nalaziti podaci o vrsti vode, mjestu gdje je uzet uzorak, vremenu kada je uzet te podaci o temperaturi zraka i vode. Uzimanje uzoraka vrši se na sljedeće načine:

1. Iz *vodovoda ili pumpe* voda se uzima stavljanjem boce pod mlaz, pošto je prethodno istjecala 10 minuta.
2. Sa *izvora* voda se uzima stavljanjem boce pod mlaz.
3. Iz *bunarskih pumpi* vodu treba lagano pumpati 15 do 20 minuta ali lagano da ne dođe do zamućenja i tek nakon toga uzeti uzorak u bocu.
4. Iz *površinskih tokova* (rijeka, potoka) voda se uzima na približno 15 cm ispod površine, pri čemu se boca okrene prema struji. Time se izbjegava onečišćavanje vode muljem sa dna i nečistoćama koje plivaju po površini.

3.2. ODREĐIVANJE SUHOG OSTATKA I GUBITKA ŽARENJEM

Suhi ostatak pokazuje koliko ima u vodi anorganskih i organskih tvari, bilo da su otopljene ili suspendirane. Suhi ostatak se određuje isparavanjem 100 cm³ vode na vodenoj kupelji u izvaganoj platinskoj ili kvarcnoj posudi. Ostatak se suši u sušioniku na 110 °C do konstantne mase. Ako se očekuje mali ostatak može se uzeti veća količina vode. Rezultat se izražava u mg/dm³.

Mutnim vodama suhi ostatak se određuje u filtriranoj i nefiltriranoj vodi. Filtriranje se vrši preko filtera papira bijela vrpca. Razlika masa u mg/dm³ pokazuje količinu suspendiranih tvari u vodi.

Zagrijavanjem suhog ostatka 20 minuta tj. do crvenog usijanja (600–700 °C) sagorijevaju organske tvari, karbonati gube CO₂, a neki hidroksidi vodu. Kada se izžareni ostatak ohladi navlaži se s nekoliko kapi zasićene otopine amonijeva nitrata, ponovno žari, ohladi i važe. Razlika u masi između suhog ostatka i žarenog ostatka, u mg/dm³, predstavlja gubitak žarenjem.

3.3. ODREĐIVANJE PH VRIJEDNOSTI VODE

Većina prirodnih voda ima pH od 4.5 do 8.3. Voda za piće mora biti neutralna do slabo bazna (pH od 7.0 do 7.4). Kisele vode nagrizaju vodovodne cijevi, a bazne stvaraju taloge.

Najtočnije se pH vrijednost određuje potenciometrijski, pomoću kombinirane staklene elektrode. U većini slučajeva dovoljno je odrediti pH vrijednost s točnošću od ± 0.1 pH jedinica.

Pomoću univerzalnog indikatorskog papira pH vrijednost vode može se odrediti s točnošću od ± 0.5 pH jedinica.

3.3.1. Potenciometrijsko određivanje pH

Aparatura i pribor

1. pH-metar
2. staklena elektroda
3. referentna elektroda (kalomel elektroda)
4. standardna puferna otopina

Princip određivanja

Koncentracija vodikovih iona, pH, određuje se mjerenjem elektromotorne sile između indikatorske (radne) i referentne elektrode. Kao radna elektroda koristi se staklena elektroda, a kao referentna elektroda obično se koristi zasićena kalomel elektroda (z.k.e.)

Elektromotorna sila mjeri se pH-metrom, tj. voltmetrom visokog otpora, kalibriranim na pH.

U prirodnim vodama, pH regulira ravnoteže ugljikova(IV) oksida i karbonata i može se kretati od 4,5 do 8,5 na što može utjecati prisutnost humusnih tvari. U nekim slučajevima i prisutnost soli koje hidroliziraju mijenja pH otopine. Otpadne i zagađene vode mogu imati mnogo više ili niže pH vrijednosti.

Određivanje pH vode vrlo je značajno zbog utjecaja pH na kemijska i biološka svojstva prirodne ili otpadne vode, važna u daljnjem postupku s vodom, npr. uklanjanje korozije ili pri kontroli uređaja za pročišćavanje otpadnih voda.

pH otopine mjeri se na mjestu uzimanja uzoraka, ili ako to nije moguće, uzorak vode drži se u potpuno napunjenoj i dobro zatvorenoj boci kako bi se spriječile promjene sastava, naročito sadržaj ugljik(IV) oksida.

Postupak

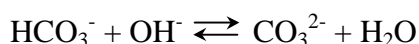
1. Izabrati standardnu pufernu otopinu čija je pH vrijednost približna pH vrijednosti ispitivane vode.
2. Izmjeriti temperaturu pufera te podesiti kontrolu temperature na pH-metru na temperaturu pufera.
3. Pomoću pufera podesiti pH-metar na pH pufera na toj temperaturi.
4. Oprati elektrodu destiliranom vodom, zatim ispitivanim uzorkom. Izmjeriti pH uzorka. Mjerenje ponoviti.
5. Između mjerenja, elektrode treba držati u destiliranoj vodi. Nove ili osušene elektrode pripremaju se za upotrebu tako da se urone u otopinu kloridne kiseline $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$, u kojoj ostanu stajati 8 sati ili prema uputama proizvođača.

3.4. ALKALITET VODE

Alkalitet vode uzrokuju hidroksidi, karbonati i hidrogenkarbonati alkalijskih i zemnoalkalijskih metala (Na, K, Ca i Mg).

Alkalitet se određuje titracijom ispitivane vode sa standard otopinom kloridne kiseline, $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/dm}^3$, ili sa standard otopinom sulfatne kiseline, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.05 \text{ mol/dm}^3$, uz indikatore fenolftalein (pH prijelaza od 8.0 do 9.8) i metiloranž (pH prijelaza od 3.0 do 4.4).

Alkalitet prema fenolftaleinu uzrokovan je prisutnošću hidroksida, karbonata ili smjese hidroksida i karbonata. Alkalitet prema metiloranžu uzrokuju hidroksidi, hidrogenkarbonati, karbonati, smjese hidroksida i karbonata ili smjese karbonata i hidrogenkarbonata. *Istovremena prisutnost hidroksida i hidrogenkarbonata u uzorku nije moguće, jer oni međusobno reagiraju prema jednadžbi:*



Tablica 2.1. Reakcije hidroksida, karbonata i hidrogenkarbonata s kiselinom

1. Hidroksid	$\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$	titrira se uz fenolftalein	titrira se uz metiloranž
2. Karbonat	$\text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$ $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$		
3. Hidrogenkarbonat	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$		

3.4.1. Određivanje alkaliteta prema fenolftaleinu

Prijenosnom pipetom prenese se 100 cm^3 ispitivane vode u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 cm^3 i doda fenolftalein. Ako se voda oboji ružičasto ili crveno, u njoj ima hidroksida ili karbonata. Titrira se sa standard otopinom HCl, $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/dm}^3$, do obezbojenja. Volumen standard otopine kiseline (u cm^3) označava se s p . Alkalitet prema fenolftaleinu (PA) je volumen standard otopine kloridne kiseline, $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/dm}^3$, potreban za neutralizaciju 1 dm^3 vode.

$$\text{PA} = 10 \cdot p$$

3.4.2. Određivanje alkaliteta prema metiloranžu

Prijenosnom pipetom prenese se 100 cm^3 ispitivane vode u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 cm^3 i doda metiloranž. Ako voda požuti, u njoj ima hidroksida, karbonata ili hidrogenkarbonata. Titrira se sa standard otopinom HCl, $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/dm}^3$, do promjene boje u narančastu. Volumen standard otopine kiseline (u cm^3) označava se s m . Alkalitet prema metiloranžu (MA) je volumen standard otopine kloridne kiseline, $c(\text{HCl}) = 0.1 \text{ mol/dm}^3$, potreban za neutralizaciju 1 dm^3 vode.

$$\text{MA} = 10 \cdot m$$

Tablica 2.2. Izračunavanje količine hidroksida, karbonata i hidrogenkarbonata iz vrijednosti p i m .

Rezultat titracije	Volumen HCl (u cm^3) potreban za neutralizaciju		
	hidroksida	karbonata	hidrogenkarbonata
$p = m$	m ili p	0	0
$p = 1/2m$	0	m ili $2p$	0
$p = 0; m > 0$	0	0	m
$p < 1/2m$	0	$2p$	$m - 2p$
$p > 1/2m$	$2p - m$	$2(m - p)$	0

Iz dobivenih vrijednosti za p i m , pomoću tablice 2.2. može se odrediti volumen standard otopine kiseline koji se koristi za izračunavanje količine hidroksida, karbonata i hidrogenkarbonata u mg/dm^3 . Količine karbonata i hidrogenkarbonata računaju se prema jednadžbama:

$$m_{\text{OH}^-} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{OH}^-}}{V_{\text{uzorka}}} \cdot 1000$$

$$m_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{CO}_3^{2-}}}{V_{\text{uzorka}}} \cdot 1000$$

$$m_{\text{HCO}_3^-} = \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCO}_3^-}}{V_{\text{uzorka}}} \cdot 1000$$

3.5. TVRDOĆA VODE

Tvrdoća vode potječe od otopljenih soli kalcija i magnezija. Kalcij i magnezij nalaze se u prirodnim vodama u obliku hidrogenkarbonata, sulfata, klorida ili nitrata. Ove soli su štetne u vodama jer reagiraju sa sapunima, stvarajući netopive spojeve, a uz to se i talože na zagrijanim površinama kotlova i cijevi.

Prolazna tvrdoća, koju čine hidrogenkarbonati kalcija i magnezija, može se ukloniti zagrijavanjem vode duže vrijeme na 90 do 100 °C, pri čemu se hidrogenkarbonat raspada na karbonat, ugljikov dioksid i vodu:



Stalnu tvrdoću čine pretežno sulfati, kloridi i nitrati kalcija i magnezija. Ona se ne može ukloniti zagrijavanjem vode na temperaturu vrenja. Ukupna tvrdoća jednaka je zbroju prolazne i stalne tvrdoće. Prolaznu tvrdoću čini karbonatna tvrdoća (hidrogenkarbonati), a stalnu nekarbonatna tvrdoća.

Kod ispitivanja tvrdoće vode određuje se ukupna i karbonatna tvrdoća. Ne-karbonatna tvrdoća se dobije iz razlike, i to samo onda kada je ukupna tvrdoća veća od karbonatne. Ako se u vodi nalaze veće količine karbonata i hidrogenkarbonata alkalijskih

metala (Na, K) karbonatna tvrdoća može biti veća od ukupne. U tom slučaju se uzima se da je karbonatna (prolazna) tvrdoća jednaka ukupnoj, a da je nekarbonatna tvrdoća jednaka nuli.

Tvrdoća vode izražava se u njemačkim, engleskim ili francuskim stupnjevima ili u mg CaCO₃ u 1 dm³ vode. U tablici 2.3. dani su odnosi za pretvorbu iz jednih stupnjeva u druge.

njemački (°d)	10 mg CaO/dm ³ vode
francuski	10 mg CaCO ₃ /dm ³ vode
engleski	1 grain CaCO ₃ /gallon vode = 10 mg CaCO ₃ /0.7 dm ³

Tablica 2.3. Odnosi među različitim načinima izražavanja tvrdoće vode

Stupanj	njemački	francuski	engleski	mg CaCO ₃ /dm ³
njemački	1	1.79	1.29	17.9
francuski	0.56	1	1.70	10.0
engleski	0.80	1.43	1	14.3
mg CaCO ₃ /dm ³	0.056	0.1	0.07	1

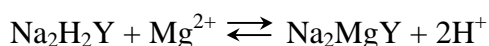
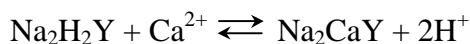
3.5.1. Određivanje karbonatne tvrdoće

Karbonatna tvrdoća se određuje isto kao i alkalitet prema metiloranžu. Otpipetira se 100 cm³ ispitivane vode, doda metiloranž i titrira standard otopinom HCl, c(HCl) = 0.1 mol/dm³, do promjene boje indikatora u narančastu. Karbonatna tvrdoća, u njemačkim stupnjevima (°d), iznosi:

$$KT = \frac{V_{HCl} \cdot c_{HCl} \cdot M_{CaO}}{V_{uzorka}} \cdot \frac{1000}{10}$$

3.5.2. Određivanje ukupne tvrdoće

Za određivanje ukupne tvrdoće, titracija s kompleksom III uz indikator eriokromcrno T predstavlja najbrži i najtočniji postupak. Dinatrijeva sol etilendiamintetraoctene kiseline (komplekson III) stvara s kalcijevim i magnezijevim ionima stabilne komplekse u lužnatoj sredini. Ukupna tvrdoća je jednaka zbroju kalcijeve i magnezijeve tvrdoće.



Postupak:

Otpipetira se 100 cm³ ispitivane vode u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 cm³, doda 10 cm³ amonijakalnog pufera (NH₄Cl + NH₄OH) da pH bude 10, na vrh noža indikatora eriokromcrno T i odmah titrira sa standard otopinom kompleksona III, c(kompleksona) = 0.01 mol/dm³, do promjene boje indikatora iz vinsko crvene u plavu. Ako ispitivana voda

ne sadrži magnezij, prije titracije se doda malo krutog magnezijeva kompleksonata (Na_2MgY) kako bi se mogla uočiti promjena boje.

Ukupna tvrdoća, u njemačkim stupnjevima ($^{\circ}\text{d}$), iznosi:

$$UT(^{\circ}\text{d}) = \left(\frac{V_{EDTA} \cdot c_{EDTA} \cdot M_{CaO}}{V_{vode}} \right) \cdot \frac{1000}{10}$$

3.6. ODREĐIVANJE KALCIJA

Kalcij se određuje kompleksometrijski titracijom sa standard otopinom kompleksona III, $c(\text{kompleksona}) = 0.01 \text{ mol/dm}^3$, uz mureksid kao indikator. Otpipetira se 100 cm^3 ispitivane vode u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 cm^3 , doda 30 % NaOH da pH bude 12 i na vrh noža indikatora mureksida. Titrira se do promjene boje indikatora iz crvene u izrazito ljubičastu. Titracija se mora izvesti najkasnije 5 minuta od trenutka dodavanja NaOH, da ne dođe do taloženja kalcijeva hidroksida. Količina kalcija, izraženog u obliku CaO, u mg/dm^3 , iznosi:

$$m_{CaO} = V_{EDTA} \cdot c_{EDTA} \cdot M_{CaO} \cdot \frac{1000}{V_{uzorka}}$$

3.7. ODREĐIVANJE MAGNEZIJA

Magnezij se određuje računskim putem tako da se od ukupne tvrdoće, izražene u njemačkim stupnjevima oduzme sadržaj kalcija, izražen također u njemačkim stupnjevima, a razlika pomnoži s $10 \cdot M_{MgO}/M_{CaO}$. Količina magnezija izražena u obliku MgO izračuna se pomoću izraza:

$$m_{MgO} = \left(UT - \frac{m_{CaO}}{10} \right) \cdot \frac{10M_{MgO}}{M_{CaO}}$$

gdje odnos $10 \cdot M_{MgO}/M_{CaO}$ iznosi 7.19.

Primjer: Ako je ukupna tvrdoća 13.6°d , a masa CaO iznosi 96 mg/dm^3 , količina magnezija, izraženog kao MgO, u mg/dm^3 , iznosi:

$$m_{MgO} = \left(13.6 - \frac{96}{10} \right) \cdot 7.19 = 28.76 \text{ mg/dm}^3$$

3.8. ODREĐIVANJE KLORIDA

Skoro sve vode u prirodi sadržavaju izvjesnu količinu klorida u obliku NaCl, CaCl_2 , MgCl_2 , itd. Većina voda za piće sadrži do 30 mg/dm^3 klorida i ne smije imati više od 250 mg/dm^3 klorida, jer u tom slučaju ima slan okus. Kloridi se u neutralnim ili slabo

baznim otopinama (pH je od 6.5 do 9) određuju Mohrovom metodom. Kada je voda obojena ili zamućena, najbolje je kloride odrediti potenciometrijskom titracijom.

Priprema vode za analizu:

Određivanje klorida ometa: prisutnost kiselina, lužina, željeza, sulfita, sulfida, slobodnog H₂S i veće količine organskih tvari. Ukoliko se ove tvari nalaze u vodi, treba ih prethodno ukloniti.

Kiseline se neutraliziraju natrijevim karbonatom, a lužine razrijeđenom kiselinom. Sulfiti i sulfidi se oksidiraju dodavanjem kap po kap 0.01 mol/dm³ KMnO₄. Organske tvari, ako ih ima preko 100 mg/dm³, uklanjaju se mućkanjem sa svježe pripremljenom otopinom aluminijeva hidroksida. Željezo se uklanja dodatkom 1 g cinkova oksida na 100 cm³ vode. Istaloženo željezo se odfiltrira. Ako voda sadrži više od 0.25 mg/dm³ mangana mućka se sa otopinom natrijeva hidroksida pripremljenom otapanjem 0.25 g NaOH u 100 cm³ vode.

Postupak:

Ako ispitivana voda ne sadrži mnogo klorida, za analizu se uzme 100 cm³ uzorka. Za veće koncentracije uzima se razmjerno manje vode i dolije destiliranom vodom do 100 cm³, a ako je koncentracija klorida vrlo mala, uzme se 250 cm³ ili više vode te upari na 100 cm³.

Otpipetira se 100 cm³ vode (prethodno obrađene ako je bilo potrebno) u tikvicu od 300 cm³, doda 1 cm³ 10% otopine K₂CrO₄ i titrira standard otopinom srebrova nitrata, c(AgNO₃) = 0.1 mol/dm³, do pojave slabocrvenkaste boje. Sadržaj klorida, u mg/dm³, se izračuna koristeći izraz:

$$m_{Cl^-} = V_{AgNO_3} \cdot c_{AgNO_3} \cdot M_{Cl^-} \cdot \frac{1000}{V_{uzorka}}$$

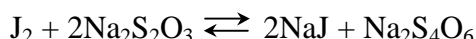
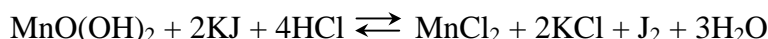
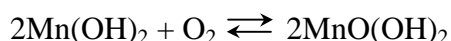
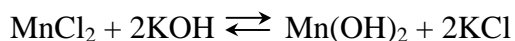
3.9. ODREĐIVANJE KISIKA

Kisik dospijeva u vodu apsorpcijom iz zraka ili kao proizvod fotosinteze pri razmnožavanju algi. Raspadanjem organskih tvari u vodi koncentracija kisika opada, što ukazuje na zagađenost vode.

Što je voda hladnija mogućnost otapanja kisika je veća. Topljivost plinova u vodi ovisi o parcijalnom tlaku zraka i smanjuje se pri padu tlaka i porastu temperature. Sadržaj otopljenog kisika u vodi mijenja se sa temperaturom vode do gornjih granica, kako je navedeno u tablici:

Temperatura vode °C°	Kisik mg/l	Temperatura vode °C°	Kisik mg/l
0	14.5	15	10.0
2	13.5	17	9.5
4	13.0	20	9.0
8	11.5	25	8.5
10	11.0	27	8.0
12	10.5	30	7.5

Kisik u vodi određuje se metodom po Winkleru, gdje kisik oksidira, u lužnatoj sredini, manganov(II) hidroksid do manganova(IV) hidroksida. Kad se otopina zakiseli u prisutnosti KJ oslobađa se ekvivalentna količina joda, koja se titrira otopinom natrijeva tiosulfata uz škrob kao indikator. Ove reakcije prikazuju sljedeće jednadžbe:



Određivanje kisika po ovoj metodi ometa prisutnost željezovih(II) i željezovih(III) soli, organskih tvari, nitrita, sulfida, sulfita i drugih redukcijskih i oksidacijskih tvari. Za vode koje sadrže željezovih(II) spojeva više od 1 mg/dm³, kao i nitrite iznad 0.1 mg/dm³, upotrebljava se Alsterbergova modifikacija metode po Winkleru. Po ovom postupku nitriti se uklanjaju natrijevim azidom a željezo dodatkom kalijeva fluorida.

Postupak:

Boca koja mora imati točno određen volumen (volumen vode) i koja se može dobro zatvoriti (Winklerova boca) napuni se ispitivanom vodom, preko cijevi koja ide sve do dna, i puni se dok ne isteknu 2 do 3 volumena ispitivane vode. Kad u boci više ne bude mjehurića zraka, cijev se pažljivo izvadi i pomoću pipete doda 2 cm³ otopine manganova(II) klorida i 2 cm³ lužnate otopine kalijeva jodida (volumen reagensa). Otopine reagensa dodaju se ispod površine tekućine. Odmah nakon toga boca se pažljivo zatvori, da u njoj ne ostanu mjehurići zraka, i sadržaj promiješa okretanjem boce nekoliko puta.

U prisutnosti kisika stvara se talog manganova(IV) hidroksida. Kada se talog slegne, boca se pažljivo otvori, odlije se malo bistre tekućine, doda 3 cm³ koncentrirane HCl, ponovo zatvori i promiješa okretanjem boce. Ukoliko se nije otopio sav talog doda se još malo kiseline. Dodatkom kiseline talog se otapa i oslobađa se jod u količini ekvivalentnoj prisutnom kisiku.

Nakon 10 minuta cjelokupni sadržaj Winklerove boce se prenese u Erlenmeyerovu tikvicu od 500 cm³ i titrira standard otopinom natrijeva tiosulfata, $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.025 \text{ mol/dm}^3$. Pri kraju titracije doda se 5 cm³ otopine škroba i nastavi titrirati do obezbojenja. Sadržaj kisika, u mg/dm³, iznosi:

$$m_{\text{O}_2} = V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1}{4} M_{\text{O}_2} \cdot \frac{1000}{V_{\text{vode}} - V_{\text{reagensa}}}$$

4. VEZIVA

Veziva su tvari koje s različitim materijalima, uglavnom pijeskom i šljunkom, stvaraju čvrstu masu. Dije se na zračna veziva, koja otvrdnjavaju na zraku, i hidraulička veziva, koja otvrdnjavaju djelovanjem vode. U zračna veziva spadaju ilovača, vapneni mort i sadra, a u hidraulička razne vrste cementa. Mješavina vezivnog sredstva, agregata (šljunka, pijeska ili tucanika) i vode koja vremenom očvrstne naziva se beton. Beton se, osim s anorganskim vezivima, može napraviti i od organskih veziva (bitumena, katrana).

Po kemijskom sastavu veziva mogu biti mineralna i organska. Mineralna veziva su produkti tehnološke prerade odgovarajućih mineralnih sirovina sa svojstvom stvrdnjavanja u kontaktu s vodom. Prvo upotrijebljeno mineralno vezivo bilo je blato od ilovače, a od davnina također su poznati vapno i gips.

4.1. VAPNENAC I LAPOR

Vapnenac je vrlo važna sirovina u kemijskoj industriji. Čisti vapnenac je CaCO_3 , ali obično je, zbog primiješane gline i magnezita, onečišćen sa SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i MgO .

Glinasti vapnenci su oni u kojima dolaze znatnije količine (do 10 %) gline. Ako su količine gline takve da se ne mogu smatrati slučajnim nečistoćama, nego se radi o prirodnim smjesama vapnenca i gline, govorimo o laporima ili tupinama. Lapor se dijele na vapnenaste (10–25 % gline), obične (25–50 % gline) i glinaste lapore (50–80 % gline).

Vapnenci koji sadrže znatnije količine primiješanog MgCO_3 zovu se dolomitni vapnenci, a ako je odnos $\text{CaCO}_3 : \text{MgCO}_3 = 1 : 1$ tada je to čisti dolomit.

Žarenjem vapnenca dobiva se vapno. Masno vapno sadrži manje od 4 % nečistoća. Kod gašenja vodom ono povećava svoj volumen do 2.5 puta i može vezati velike količine mršavila. Žarenjem vapnenca sa 6–22 % gline dobiva se hidrauličko vapno.

Prženjem lapora mogu se izravno dobiti cementi, ali sastav lapora obično ne odgovara za proizvodnju kvalitetnog cementa, pa se sastav sirovine podešava dodatkom vapnenca ili gline.

4.2. VAPNO

Ispitivanje nekih tehničkih svojstava živog vapna mnogo je važnije od same kemijske analize.

Od tehničkih svojstava koja se ispituju najvažnija su: stalnost na zraku, moć vezivanja i izdašnost. *Stalnost na zraku* je vrijeme kroz koje se vapno na zraku samo ugasi i raspadne. *Moć vezivanja* je čvrstoća koja se dobije kad se veže jedan dio vapna s tri dijela normalnog pijeska. *Izdašnost* je broj koji nam kaže koliki volumen vapnene kaše (gašenog vapna) dobijemo iz neke mase živog vapna. Vapno je kvalitetnije što mu je izdašnost veća.

Kod kemijske analize živog vapna određuje se maseni udio slobodnog kalcijeva oksida i maseni udio sume kalcijeva oksida i kalcijeva karbonata. Vapno se oprezno ugasi iskuhanom i ohlađenom destiliranom vodom, a vapnena kaša se prenese u odmjernu tikvicu. Maseni udio slobodnog CaO određuje se titracijom sa standard otopinom HCl uz indikator fenolftalein, dok se suma CaO i CaCO_3 određuje tako da se doda poznati volumen standard otopine HCl i retitrira višak kiseline sa standard otopinom NaOH uz indikator metiloranž.

4.3. GIPS

Gips ili sadra je prirodni mineral sastavljen uglavnom od kalcijeva sulfata dihidrata, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a dobio je ime prema grčkom nazivu za kedu, "gypsos". Mineral se pojavljuje kao zrnati agregat (alabaster), kao isprepletena vlakna ili kao nečista zemljana masa (gipsit). Gips se najčešće javlja u sedimentnim naslagama udružen s drugim mineralima, kao što su kameni anhidridi i kamena sol, vapnenac i škriljevci. Pojedinačni slojevi kamenog gipsa mogu biti od jednog pa sve do stotinjak metara debljine.

Gips je najčešće bezbojan do bijel, ali zbog nečistoća može biti siv, žućkast, ružičast ili smeđkast. Tvrdće je oko 2 po Mohsovoj skali (može se ogrebat i noktom), gustoće 2.317 kg/dm^3 . Nakon zagrijavanja gips gubi $3/4$ od svoje vode pri temperaturama od 120°C do 165°C prelazeći u poluhidrat (štukturna sadra). Kad se pomiješa s vodom rehidrira se i pretvara u bijelu krutu masu međusobnim spajanjem vlaknastih kristala gipsa. Žarenjem gipsa 3 sata pri oko 240°C istjeruje se sva voda i gips prelazi u anhidrid.

Gips se koristi u sirovoj neprerađenoj formi kao dodatak za taljenje, kao gnojivo, punilo u papirnoj i tekstilnoj industriji, kao usporivač vezanja (inhibitor) u portland cementu a alabaster se koristi u kiparstvu i za izradu dekorativnih predmeta. Od davnina (Egipćani, Rimljani) gips se upotrebljavao kao građevinski materijal. Uglavnom se koristi za unutrašnju ugradnju jer nije otporan na atmosferske utjecaje. Oko $3/4$ proizvodnje gipsa koristi se kao žbuka. Za građevinski materijal gips se dobiva iz kamena sadrovca pečenjem na pogodnoj temperaturi i mljevenjem.

4.3.1. Uzimanje i priprema uzoraka

Uzorci gipsa uzimaju se kod proizvođača sa stovarišta ili iz pošiljke sa različitih mjesta. Ako je pošiljka u vrećama, uzima se iz gornjeg, srednjeg i donjeg dijela ukupno oko 2 kg, dobro izmiješa i četvrtanjem uzme uzorak za analizu. Uzorci za izdavanje atesta i za slučaj spora uzimaju se zapisnički u prisutnosti predstavnika investitora, proizvođača i stručnjaka iz laboratorija koji će ispitati uzorke.

Uzorak za ispitivanje, mase oko 0.5 kg, mora se prosijati bez ostatka kroz sito s otvorom okaca od 1 mm, pri čemu se eventualne grudice moraju prstima izmrviti. Ovako prosijan gips se dobro izmiješa, uzme od toga oko 200 g odmah stavi u posudu, hermetički zatvori i osigura pečatnim voskom ili plombom.

4.3.2. Određivanje sadržaja slobodne vode

Odvaži se 5 g pripremljenog uzorka u posudicu za vaganje, suši najmanje 3 sata u sušioniku pri 45°C do stalne mase, ohladi u eksikatoru i odvaži. Gubitak mase predstavlja sadržaj slobodne vode u uzorku (vlagu).

4.3.3. Određivanje sadržaja ukupne vode

Odvaži se 2 g uzorka u posudicu za vaganje, suši najmanje 3 sata u sušioniku pri 230°C do stalne mase, ohladi u eksikatoru i važi. Gubitak mase predstavlja ukupan sadržaj vode u uzorku.

4.3.4. Određivanje silicijeva dioksida (SiO_2) i netopljivog ostatka

Odvaži se 1 g uzorka i prenese u čašu ili porculansku zdjelicu za uparavanje, doda 25 cm^3 HCl (1:3) i upari na vodenoj kupelji do suha. Ova se operacija ponovi još jednom i posuda s talogom suši se 2 sata pri $130 \text{ }^\circ\text{C}$. Kad se ohladi, talogu se doda malo vode i HCl (1:1) i zagrijavanjem otope topljivi sulfati i kloridi, filtrira i ispire vrućom vodom do nestanka reakcije na kloride. Filtrat i otopina od ispiranja hvataju se u odmjernu tikvicu od 500 cm^3 i služe za daljnju analizu. Filtar papir s talogom prenese se u odvagani platinski ili porculanski lončić, suši, žari pri $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$ do stalne mase, hladi i važe.

Dobivena masa predstavlja sadržaj SiO_2 i netopljivog ostatka u uzorku.

4.3.5. Određivanje točnog sadržaja silicijeva dioksida (SiO_2)

Ako je potrebno odrediti točan sadržaj SiO_2 u uzorku, tada se žareni talog (iz točke 4.3.4.), koji mora biti u platinskom lončiću, ovlaži s nekoliko kapi vode, doda 2 do 3 kapi koncentrirane H_2SO_4 i 10 cm^3 HF i upari do suha, a zatim žari 15 minuta pri $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$, hladi i opet važe. Razlika između dvije odvage (iz točke 4.3.4. i točke 4.3.5.) predstavlja sadržaj SiO_2 u uzorku.

Talog zaostao u lončiću nakon uparavanja otopi se i doda filtratu za određivanje ukupnih oksida (R_2O_3).

4.3.6. Određivanje ukupnih oksida (R_2O_3)

Od filtrata, dobivenog prilikom određivanja SiO_2 i netopljivog ostatka (točka 4.3.4.), otpipetira se 100 cm^3 , doda nekoliko kapi HNO_3 , prokuha, a zatim doda 2 g NH_4Cl otopljenog u vodi. Vreloj se otopini dodaje kap po kap koncentriranog amonijaka, do slabo amonijakalne reakcije, malo prokuha, ostavi da se talog slegne, a zatim filtrira i ispire otopinom amonijeva nitrata (2 %).

Ako uzorak sadrži veće količine oksida, talog se otopi s malo razrijeđene HCl i taloženje ponovi kao što je opisano. Talog se prenese u odvagani porculanski lončić, spali, žari pri $1\,000 \text{ }^\circ\text{C}$, hladi i važe. Dobivena masa, pomnožena s 5, predstavlja sadržaj ukupnih oksida u uzorku.

Ako je potrebno (što se rijetko događa), talog se može upotrijebiti za određivanje sadržaja oksida željeza i aluminija.

4.3.7. Određivanje kalcijeva oksida (CaO)

Filtratu, dobivenom prilikom određivanja ukupnih oksida (točka 4.3.6.), doda se nekoliko kapi koncentriranog amonijaka i zagrije do vrenja. Vreloj otopini doda se 25 cm^3 vrele otopine amonijeva oksalata ($50 \text{ g na } 1 \text{ dm}^3$), otopina malo prokuha i ostavi stajati. Treba paziti da otopina bude stalno amonijakalna. Talog se filtrira i ispire do negativne reakcije na oksalat ion. Filtrat s otopinama od ispiranja služi za dalju analizu.

Talog s filtir papira otopi se razrijeđenom sulfatnom kiselinom (1:4) i ispire u čašu u kojoj je vršeno taloženje, doda 200 cm^3 vode i 10 cm^3 H_2SO_4 (1:1), malo zagrije i titrira

standard otopinom KMnO_4 , $c(\text{KMnO}_4) = 0.02 \text{ mol/dm}^3$. Titriranje je završeno kada se slabo crvena boja zadrži bar 10 s.

Sadržaj CaO u uzorku izračunava se tako da se volumen (u cm^3) standard otopine KMnO_4 pomnoži s 5 i taj produkt pomnoži s 0.0028.

4.3.8. Određivanje magnezijevog oksida (MgO)

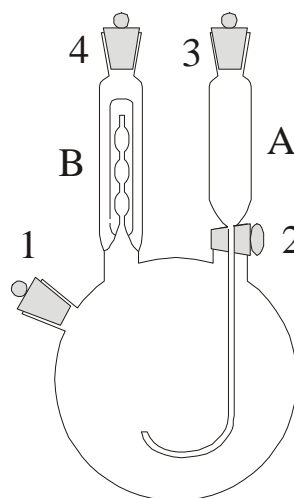
Filtrat, dobiven prilikom određivanja CaO (točka 4.3.7.), slabo se zakiseli s HCl i upari na 250 cm^3 . Kad se ohladi, doda se $10 \text{ cm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (100 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ u 1 dm^3) i 30 cm^3 koncentriranog amonijaka. Otopinu treba miješati 10 do 15 minuta i ostaviti preko noći da stoji. Talog se filtrira, ispire razrijeđenim amonijakom (1:20), prenese u prethodno odvagani porculanski lončić, suši, spali, žari pri $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase, hladi i važe. Sadržaj MgO izračunava se tako da se dobivena masa $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ pomnoži s 5 i taj produkt pomnoži s 0.3623.

4.3.9. Određivanje sulfata (SO_3)

Od filtrata, dobivenog prilikom određivanja SiO_2 i netopljivog ostatka (točka 4.3.4.), otpipetira se 100 cm^3 . Najprije se odvoje ukupni oksidi (točka 4.3.6.) i CaO (točka 34.3.7.). Dobiveni filtrat upari se na 250 cm^3 , zagrije do vrenja, doda 1 cm^3 koncentrirane HCl ($\rho = 1.19 \text{ kg/dm}^3$), a zatim se dodaje kap po kap 10 cm^3 vrele otopine barijeva klorida (10 g BaCl_2 u 100 cm^3 vode), malo prokuha i ostavi na vodenoj kupelji da se talog slegne. Talog se filtrira, pere vrućom vodom do negativne reakcije na kloride, zatim prenese u porculanski lončić, suši, spali, žari pri $850 \text{ }^\circ\text{C}$ do stalne mase, hladi i važe. Sadržaj SO_3 dobije se kada se dobivena masa pomnoži s 5 i taj produkt pomnoži s 0.3440.

4.3.10. Određivanje ugljikova dioksida (CO_2)

U tikvicu kroz otvor 1. ubaci se uzorak vapnenca ili lapora (sadre), napuni posudicu **A** s otopinom HCl (10 %), napuni posudu **B** do polovice s koncentriranom H_2SO_4 i sve skupa izvaže. Zatim se otvori pipe 2, 3 i 4 i polako, kapanjem, pušta HCl na uzorak. Razvija se CO_2 koji izlazi kroz koncentriranu H_2SO_4 u posudi **B** u atmosferu. Kad se prestane razvijati CO_2 zatvori se pipe 2 i 3, tikvica se lagano zagrije. Zaostali CO_2 izlazi vani a vodena para se apsorbira u koncentriranoj H_2SO_4 . Zatim se kroz otvor 4 lagano isisa na vodenoj sisaljci sav CO_2 , a istovremeno se otvori pipe 2 i 3 da se tikvica napuni svježim zrakom. Ohladi se na prvobitnu temperaturu i zatvori sve pipe pa se ponovno izvaže cijelu aparaturu. Gubitak mase preračuna se u masene udjele CO_2 .



Slika 3.1. Aparatura za određivanje CO_2

4.3.11. Određivanje natrijeva klorida (NaCl)

Odvaže se 1 g uzorka, doda u vrelu vodu, otopi se, filtrira i ispire sa 250 cm³ vode. Filtratu se dodaju 2 do 3 kapi K₂CrO₄ i titrira se s 0.05 mol/dm³ otopinom AgNO₃.

Količina NaCl u uzorku izračunava se množenjem volumena 0.05 mol/dm³ otopine AgNO₃ (u cm³) s 0.002923.

4.3.11.1. Dopuštene razlike

Dopuštene razlike za dva ispitivanja istog uzorka su:

– slobodna voda	0.10 %
– ukupna voda.....	0.10 %
– silicijev dioksid (SiO ₂) i netopljivi ostatak.....	0.25 %
– ukupni oksidi (R ₂ O ₃)	0.20 %
– kalcijev oksid (CaO).....	0.15 %
– magnezijev oksid (MgO).....	0.20 %
– sulfati (SO ₃)	0.15 %

4.3.12. Prijedlog pisanja izvještaja kemijske analize

Gips: _____

(vrsta gipsa)

Proizvođač: _____

(firma)

Proizveden; uzorkovan: _____

(datum)

Kemijska analiza br. _____

Gips:

– kalcijev sulfatdihidrat (CaSO ₄ ·2H ₂ O)	_____ %
– kalcijev sulfatpoluhidrat (CaSO ₄ ·½H ₂ O)	_____ %
– vezana voda (H ₂ O)	_____ %
– kalcijev sulfat (CaSO ₄)	_____ %

"Višak"

– slobodni kalcijev oksid (CaO)	_____ %
– sumporov trioksid (SO ₃)	_____ %
Ukupno:	_____ %

Primjese:

– slobodna voda (H ₂ O)	_____ %
– natrijev klorid (NaCl)	_____ %
– silicijev dioksid (SiO ₂) i netopljivi ostatak	_____ %
– ukupni oksidi (Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃)	_____ %
– kalcijev karbonat (CaCO ₃)	_____ %
– magnezijev karbonat (MgCO ₃)	_____ %
Ukupno:	_____ %

Sveukupno: 100 ± _____ %

Preračunavanje rezultata kemijske analize izražene sastavom slobodne i vezane vode, oksida i natrijeva klorida radi popunjavanja izvještaja za kemijsku analizu:

- a) množenjem postotaka MgO s 2.0912 dobije se postotak MgCO_3
- b) množenjem postotaka MgO s 1.0914 dobije se postotak CO_3 , kao ekvivalent MgCO_3
- c) oduzeti CO_2 pod b) od CO_2 dobivenog kemijskom analizom
- d) pomnožiti ostatak pod c) sa 2.2742, kako bi se odredio postotak CaCO_3
- e) zbrojiti postotke: netopljivi ostatak SiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, MgCO_3 i CaCO_3 i prikazati kao agregat
- f) množenjem postotaka CaCO_3 s 0.56031 dobije se postotak CaO, kao ekvivalent CaCO_3
- g) od ukupnog postotka CaO oduzima se postotak CaO kao ekvivalent CaCO_3 ; preostali postotak CaO naziva se "raspoloživi CaO"
- h) ovaj "raspoloživi CaO" trebao bi se odnositi prema SO_3 iz kemijske analize kao 0.6991 prema 1; treba odrediti je li koji od oksida u višku
- i) ako je CaO u višku treba pomnožiti SO_3 s 0.6991 i dobiveni produkt oduzeti od "raspoloživog CaO"; ostatak se označava kao "višak CaO"
- j) ako je SO_3 u višku treba pomnožiti "raspoloživi CaO" s 1.4304 i ovaj produkt oduzeti od SO_3 ; ostatak se označava kao "višak SO_3 "
- k) zbroje se zajedno "raspoloživi CaO" i SO_3 i od ovog se zbroja oduzme "višak SO_3 "; ostatak je CaSO_4
- l) ako se CaSO_4 nalazi u obliku $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, postotci CaSO_4 i vezane vode trebali bi biti u odnosu 15.12 prema 1; odrediti je li koji od njih u višku
- m) ako je CaSO_4 u višku, neki njegov dio je anhidrid; množenjem postotaka vezane vode sa 15.12 dobije se postotak CaSO_4 kao ekvivalent $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; razlika između ukupnog CaSO_4 i postotaka CaSO_4 kao ekvivalenta $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ je CaSO_4 - anhidrid
- n) ako je voda u višku, neki dio CaSO_4 je gipsdihidrat; ako je $x = \% \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, a $y = \% \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ onda je:

$$x + y = \% \text{CaSO}_4 \text{ (kako je nađeno pod k)} + \text{postotak vezane vode}$$

$$0.06206 x + 0.2093 y = \% \text{ vezane vode}$$

Rješavanjem ove dvije jednačbe po x i y dobije se:

$$x = \% \text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} - \text{poluhidratni gips, a}$$

$$y = \% \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - \text{dihidratni gips.}$$

Brzo izračunavanje primjesa u gipsu vrši se i po slijedećoj jednačbi:

$$P = 100 - (V + 1,70 S),$$

gdje je:

P - primjesa u gipsu u %

V - vezana voda u % (točka 3.4.3.),

S - sulfati (SO_3) u % (točka 3.4.9.).

4.4. CEMENT

Cementi su hidraulička veziva, koja pomiješana s vodom očvrstnu, prelazeći u čvrsto, kamenito stanje. Na taj način mogu povezati kameni agregat u cjelinu, koju nazivamo malter (mort) ili beton. Cementi se sastoje od smjese spojeva kalcijeva oksida s oksidima silicija, aluminija i željeza, nastalih žarenjem homogene sirovinske smjese barem do temperature sinteriranja.

4.4.1. Vrste cementa

Prema svom osnovnom kemijskom sastavu cementi se dijele na silikatne cimente, u kojima su glavni nosioci očvršćivanja i ostalih tehničkih osobina silikati kalcija, i na aluminatne cimente, čije osobine uvjetuju uglavnom kalcijevi aluminati.

Silikatni cementi dobivaju se miješanjem tri osnovne komponente: vapnenca, gline i kremenca. Idealna sirovina za cimente su lapori s oko 77 % CaCO_3 . Glavni predstavnik silikatne grupe je portland cement, koji danas, od svih vrsta cementa, ima najveću primjenu. Od portland cementa izvode se cementi s hidrauličkim dodacima, tj. tvarima koje same nemaju sposobnost da očvrstnu s vodom, ali tu osobinu ispoljavaju kada se pomiješaju s portland cementom.

Portland cement se dobiva finim mljevenjem portland cementnog klinkera s dodatkom ograničene količine sirovog gipsa ili anhidrida radi reguliranja vezivanja. Portland cementni klinker dobiva se žarenjem smjese vapnenca (75 %) i gline (25 %) ili od lapora odgovarajućeg sastava do temperature sinteriranja (oko 1400 °C), gašenjem i finim mljevenjem. Prema važećim normama hidraulički modul portland cementa mora biti najmanje 1.7, te ne smije imati više od 3 % SO_3 , odnosno 5 % MgO.

Metalurški cementi se dobivaju finim mljevenjem mješavine portland klinkera i granulirane troske koja se dobiva naglim hlađenjem tekuće troske nastale topljenjem željezne rude i dodataka u visokim pećima željezara. U nas su standardizirana dva tipa metalurškog cementa: željezni portland cement, s najmanje 70 % portland klinkera i najviše 30 % troske, i metalurški cement s 15–69 % portland klinkera i 31–85 % troske.

Portland cement s dodatkom pucolana (do 30 % pucolana) i pucolanski cementi (s preko 30% pucolana) dobivaju se mljevenjem mješavine portland klinkera s prirodnim ili vještačkim pucolanima, pucolanskom ili santorinskom zemljom, trasom i drugim tufovima. Pucolan je prirodni proizvod pogodan da kemijski veže kalcijev oksid za vrijeme njegove hidratacije stvarajući hidrauličke komponente.

Metalurški i pucolanski cementi otporniji su prema djelovanju sulfatnih soli koje se nalaze u vodi ili tlu i razvijaju manje topline tokom hidratacije (očvršćivanja) nego portland cementi, ali mogu imati manje početne čvrstoće. Međutim, tijekom kasnijeg očvršćivanja oni mogu postići iste čvrstoće kao odgovarajući portland cementi. Upotrebljavaju se osobito za podmorske gradnje i za masovni beton (brane).

Supersulfatni cement proizvodi se mljevenjem smjese od najviše 5 % portland klinkera, 12–15 % gipsa i 80–85 % granulirane troske visokih peći. Zbog visokog sadržaja troske ovaj cement ima veću otpornost prema otopinama soli nego drugi cementi, a otporan je čak i prema slabim kiselinama.

Roman cement, koji se do I. svjetskog rata proizvodio u znatnim količinama, je hidrauličko vezivo ali nije cement u današnjem smislu, jer nije pečen do temperature sinteriranja.

Aluminatni (boksitni) cementi proizvode se iz mješavine boksita i vapnenca u omjeru 1:1 koja se nakon pripreme sirovine tali u pećima plamenicama ili elektropećima na oko 1600 °C. Pri proizvodnji aluminatnog cementa smetaju veće količine oksida željeza, jer Fe₂O₃ daje aluminatnom cementu slaba svojstva.

Aluminatni cementi odlikuju se vrlo visokim početnim i kasnijim čvrstoćama, razvijaju velike količine topline pri očvršćivanju i otporni su prema sulfatnim i ugljičnokiselim vodama. Visoka hidratacijska toplina koju aluminatni cementi razvijaju pri očvršćivanju čini ih pogodnim za betoniranje pri niskim temperaturama. Aluminatni cementi se, u novije vrijeme, sve više upotrebljavaju kao vezivo za vatrostalni beton. Pomiješani s portland cementom, metalurškim cementima ili vapnom daju brzovezujuće cimente slabije mehaničke otpornosti.

4.4.2. Proizvodnja portland cementa

Proizvodnja kvalitetnog cementa standardnih osobina, osobito cementa visokih mehaničkih otpornosti, osniva se na uspostavljanju i održavanju usko ograničenih količinskih odnosa između kiselih i baznih sastojaka sirovine, brižljivog finog mljevenja i miješanja sirovina i pečenja tako pripremljene smjese pri temperaturi sinteriranja (1400–1450 °C). Time se vapno u smjesi kemijski veže s oksidima silicija, aluminijska i željeza, te nastaje tvrdi kameniti produkt, cementni klinker.

Vapnenac je bazna komponenta sirovinske mješavine za proizvodnju portland cementa, a kiselina komponenta je glina ili kvarcni pijesak.

Sirovinska smjesa za portland cement sastavlja se tako da se postigne molekularno zasićenje kiselih sastojaka (SiO₂, Al₂O₃ i Fe₂O₃) vapnom (CaO), a da pritom u klinkeru ne preostane slobodnog, kemijski nevezanog CaO koji štetno utječe na gotov proizvod. Maksimalni mogući sadržaj CaO u sirovini ili cementu dobije se iz podataka kemijske analize po jednadžbi za "stupanj zasićenja vapnom" (SZ):

$$SZ = \frac{w(\text{CaO})}{2.8w(\text{SiO}_2) + 1.2w(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.65w(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \leq 100$$

gdje su maseni udjeli baznih i kiselih komponenti izraženi u postocima.

Stupanj zasićenja 100 u portland klinkeru ili cementu označava gornju granicu preko koje sadržaj CaO ne smije prijeći, jer višak CaO nema čime da se veže i ostao bi kao slobodno vapno.

U tablici 3.1. navedeni su glavni spojevi koji se u klinkeru portland cementa mogu dokazati polarizacijskim mikroskopom i rendgenografskim postupcima. Sastav klinker minerala je: 45 % C₃S, 25 % C₂S, 12 % C₃A, 9 % C₄AF i ostatak slobodni CaO i MgO.

Tablica 3.1. Pregled spojeva u klinkeru portland cementa

SPOJ	OZNAKA	CEMENTNOTEHNIČKA SVOJSTVA
Trikalcijev silikat $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_3S	srednja toplina hidratacije, pomaže naknadno stvrdnjavanje, daje čvrstoću cementu
Dikalcijski silikat $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	C_2S	polagano očvršćivanje, niska toplina hidratacije
Trikalcijev aluminat $\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	brzo početno očvršćivanje, vrlo velika toplina hidratacije, čvrstoća mala, jako se skuplja, nepostojan na sulfat
$5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$	C_5A_3 C_{12}A_7	osjetljivi na sulfatne vode, povećavaju skupljanje, u većim količinama izazivaju brzo vezivanje
Brownmillerit $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	polagano očvršćivanje, otpornost prema sulfatima veća nego kod gore navedenih aluminata
Slobodni CaO		u manjoj količini neškodljiv, a u većoj izaziva bubrenje i brzo vezivanje
Slobodni MgO		u većim količinama izaziva bubrenje

Kisele komponente daju nehidrauličkom vapnu hidraulička svojstva. Svojstva cementa ovise o njegovim kiselim komponentama. Cementi s mnogo SiO_2 pokazuju polagano vezivanje i postižu veliku čvrstoću, s mnogo Al_2O_3 brzo vežu, a visoki postotak Fe_2O_3 čini cement otpornijim na kemikalije.

U tehnološkoj se praksi umjesto "stupnja zasićenja vapnom" upotrebljavaju neki iskustveni moduli. Tako je Michaelis uveo pojam hidrauličkog modula (HM), kao omjer između postotaka baznih i kiselih komponenti. Otkrio je da najbolje osobine pokazuju cementi kod kojih se vrijednost za hidraulički modul kreće od 1.7 do 2.2, tj. da im je sadržaj baznih komponenti dvostruko veći od kiselih.

$$HM = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}$$

Kasnije se opazilo da ima sirovina koje, iako imaju propisani hidraulički modul, ne daju dobre portland cimente. Stoga je u praksu uveden pojam silikatnog modula (SM) i otkriveno je da cementi pokazuju najbolje osobine kada se njegove vrijednosti kreću od 1.2 do 4.0.

$$SM = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Cementi koji imaju visoku vrijednost silikatnog modula vežu sporije a oni s niskom vrijednošću brže. Kasnije su uvedeni *aluminijski modul* ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$) i *željezni modul* ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Svi ovi moduli služe za praktičnu ocjenu kvalitete sirovine i njene sposobnosti za pečenje.

4.4.3. Uzimanje uzorka cementa

Uzorci cementa se šalju na ispitivanje odmah nakon izvršene isporuke (najkasnije za 14 dana) s potrebnim podacima o vrsti cementa, datumu mljevenja i isporuke te podacima o podrijetlu. Za punovažno ispitivanje uzorci se uzimaju u prisutnosti obje zainteresirane strane ili njihovih predstavnika.

Uzorak se uzima iz 12 vreća koje nisu ležale na podu, pri čemu se uzorak uzima iz sredine vreće. Ako se cement isporučuje ili se nalazi u rastresitom stanju, uzorak se uzima na 12 različitih mjesta s različitih dubina. Jedan prosječan uzorak vrijedi za najviše 200 t cementa.

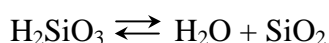
4.4.4. Određivanje gubitka žarenjem

Odvaže se približno 1 g osušenog uzorka s točnošću od 0.0001 g i u porculanskom lončiću i žari 1 sat na temperaturi od 1 000 °C, ohladi u eksikatoru i važe. Određivanje gubitka žarenjem kod željezova portland cementa i kod cementa visoke peći se ne izvodi jer oni žarenjem primaju kisik. Razlika u odvagama prije i poslije žarenja podijeljena s masom uzorka i pomnožena sa 100 daje gubitak žarenjem izražen u postocima.

4.4.5. Određivanje silicijeva oksida

Odvaže se približno 1 g fino samljevenog cementa s točnošću od 0.0001 g i otopi u 25 cm³ razrijeđene HCl (1:1). Otopina se ispari do suha na vodenoj kupelji, uz češće miješanje. Zagrijavati treba lagano, jer prejakim zagrijavanjem nastaje pregrijavanje tekućine, što uzrokuje prskanje, čime može nastati gubitak tvari koja se nalazi u otopini. Posebno treba paziti kod isparavanja do suha, jer gusta smjesa taloga i otopine vrlo lako isprska iz čaše.

Da bi se izlučila sva silikatna kiselina, suhi se ostatak u čaši grije jedan sat na pješčanoj kupelji ili u sušioniku, pri temperaturi od 135 °C.



Kada se smjesa ohladi doda se 25 cm³ razrijeđene HCl (1:1), ostavi stajati 15 minuta, pa se doda tople vode. Otopina se zagrije i filtrira kroz filter papir s crnom vrpcom. Talog se prvo ispere razrijeđenom HCl da se uklone tragovi aluminijeva i željezova oksida, a nakon toga toplom vodom do negativne reakcije na klorid ione. Filtrat se čuva za određivanje aluminija, željeza i kalcija. Filter papir s talogom stavi se u odvagani platinski lončić (ako se ne isplinjava SiO₂ može se uzeti i porculanski lončić). Da bi se uklonila silikatna kiselina koja je zaostala u čaši, potrebno je njenu unutrašnju stranu i štapić prebrisati malim komadom vlažnog kvantitativnog filter papira, koji se nakon toga doda talogu u lončiću.

Filter papir se prvo osuši na laganom plamenu a nakon toga spali, pazeći da ne dođe do stvaranja plamena, i žari 1 sat na 1 000 °C tj. do stalne mase. Lončić se izvadi iz peći i ostavi jednu minutu na metalnoj ploči da se malo ohladi, potom se prebaci u eksikator, ohladi do sobne temperature i važe.

Ovako dobivena silikatna kiselina nikad nije čista jer sadrži primjese oksida željeza, aluminijska, titanijeva itd., pa se izračunava kao SiO₂ + netopljivi ostatak.

Maseni udio SiO₂ + netopljivo u cementu, izraženo u postocima, računa se prema sljedećoj jednadžbi:

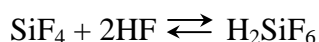
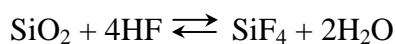
$$w_{\text{SiO}_2 + \text{netopljivo}} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

Gdje je: m₁ = masa praznog lončića (g)

m₂ = masa lončića s uzorkom (g)

m₃ = masa lončića sa SiO₂ + netopljivo (g)

Talag se navlaži vodom, doda se 1-2 kapi koncentrirane H₂SO₄ i doda 10-15 cm³ čiste 40% fluoridne kiseline. Sulfatna kiselina se dodaje da se spriječi hidroliza H₂SiF₆. HF se ne smije dodavati na suhu silikatnu kiselinu, jer masa jako prska, pa mogu nastati gubici. Lončić se stavi u pješčanu kupelj i oprezno zagrijava u digestoru dok ne ispari sav SiO₂.



Nakon toga talog se jače zagrije da se istjera H₂SO₄, žari 10–15 minuta punim plamenom, ohladi i važe kao netopljivi ostatak. Iz razlike masa prije i poslije isplinjavanja dobije se masa čiste silikatne kiseline.

Ostatak u lončiću se stavi s malo bezvodnog Na₂CO₃, otopi u HCl (1:3) i doda filtratu. Maseni udio SiO₂ u cementu, izražen u postocima, računa se prema sljedećoj jednadžbi:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{m_4 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

Gdje je: m₁ = masa praznog lončića (g)

m₂ = masa lončića s uzorkom (g)

m₄ = masa lončića sa SiO₂ (g)

4.4.6. Određivanje željezova oksida

Filtratu zaostalom nakon određivanja SiO₂ doda se 10–25 cm³ bromne vode ili vodikova peroksida (3 %) za oksidaciju Fe²⁺ u Fe³⁺, a višak oksidansa ukloni se kuhanjem. Filtrat se prebaci u odmjernu tikvicu od 500 cm³ i razrijedi do marke.

Alikvotnom dijelu filtrata (100 cm³), uz indikator bromfenol plavo, dokapava se amonijev acetat (20 %) dok boja indikatora ne prijeđe iz žute u prljavo modru. Da se spriječi taloženje željeza naglo se doda 5 cm³ koncentrirane octene kiseline (otopina mora imati pH od 2.5 do 3). Doda se na vrh noža salicilne kiseline, kao indikator, i lagano zagrije na oko 40 °C. Nakon 30 do 60 s otopina se oboji crveno-ljubičasto. Titrira se sa standard otopinom kompleksona III, c(kompleksona) = 0.01 mol/dm³, do svijetlo-žute boje, a otopina se sačuva za određivanje aluminijska.

Maseni udio Fe_2O_3 u cementu, izražen u postocima, izračunava se po sljedećoj jednadžbi:

$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot \frac{1}{2} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_{\text{uzorka}}} \cdot \frac{V_{\text{odmjernje}}}{V_{\text{pipete}}} \cdot 100$$

gdje je V_{EDTA} = volumen kompleksona utrošenog za titraciju Fe_2O_3 (dm^3)

4.4.7. Određivanje aluminijeva oksida

Nakon titracije željeza, u istoj otopini određuje se aluminij. Kako bi pH bio točno 4, polagano se dodaje amonijev acetat dok boja otopine ne prijeđe iz žute u prljavo plavu, a nakon toga se dokapava octena kiselina dok otopina ponovno ne požuti. Doda se 0.5 cm^3 PAN-indikatora (0.1 % alkoholna otopina) i 3 kapi bakrova(II) kompleksona te se otopina zagrije do vrenja. Vruća otopina titrira se standard otopinom kompleksona III, $c(\text{kompleksona}) = 0.01 \text{ mol/dm}^3$, do prijelaza iz ljubičasto-crvene u svijetlo-žutu boju.

Titracija se vrši na elektromagnetnoj miješalici s grijačom pločom. Ako se crvena boja ponovno vraća zagrijavanjem otopine do vrenja, ponovno se titrira, uz miješanje, do stalne žute boje. Ovo se ponavlja po potrebi i nekoliko puta. Važno je održavati visoku temperaturu i pH točno na 4, jer je inače, pri nižoj temperaturi i pri nižim pH vrijednostima, utrošak kompleksona znatno manji.

Maseni udio Al_2O_3 u cementu, izražen u postocima, izračunava se po sljedećoj jednadžbi:

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{(B - A) \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot \frac{1}{2} M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{m_{\text{uzorka}}} \cdot \frac{V_{\text{odmjernje}}}{V_{\text{pipete}}} \cdot 100$$

gdje je:

A = volumen kompleksona utrošenog za titraciju Fe_2O_3 (dm^3)

B = volumen kompleksona utrošenog za titraciju $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (dm^3)

4.4.8. Određivanje kalcijeva oksida

Alikvotnom dijelu filtrata (25 cm^3) doda se 5 cm^3 razrijeđenog trietanolamina (1:1), čime se maskira željezo, i jako miješa desetak sekundi. Doda se NaOH, da pH bude 12, i na vrh noža indikator mureksid. Izvrši se gruba titracija da se sazna približni utrošak kompleksona. Otpipetira se novi alikvotni dio, doda trietanolamin i dobro izmiješa. Nakon toga se doda približno $3/4$ potrebne količine standard otopine kompleksona III, $c(\text{kompleksona}) = 0.01 \text{ mol/dm}^3$, oprezno se doda NaOH, da pH bude 12, i na vrh noža indikator mureksid. Otopina se titrira do prijelaza iz crvene u ljubičastu boju.

Maseni udio CaO u cementu, izražen u postocima, izračunava se po sljedećoj jednadžbi:

$$w_{\text{CaO}} = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot c_{\text{EDTA}} \cdot M_{\text{CaO}}}{m_{\text{uzorka}}} \cdot \frac{V_{\text{odmjernje}}}{V_{\text{pipete}}} \cdot 100$$

gdje je V_{EDTA} = volumen kompleksona utrošenog za titraciju CaO (dm^3)

4.4.9. Određivanje magnezijeva oksida

Alikvotnom dijelu filtrata doda se 5 cm³ razrijeđenog trietanolamina (1:1) i dobro promiješa. Zatim se doda 15 cm³ amonijakalnog pufera (NH₄Cl + NH₄OH), da pH bude 10, onoliko kompleksona koliko je utrošeno za titraciju kalcija i na vrh noža indikatora Eriokromcrno T. Otopina se titrira standard otopinom kompleksona, $c(\text{kompleksona}) = 0.01 \text{ mol/dm}^3$, do prijelaza crvenkaste boje u izrazito plavu.

Maseni udio MgO u cementu, izražen u postocima, izračunava se po sljedećoj jednažbi:

$$w_{MgO} = \frac{(B - A) \cdot c_{EDTA} \cdot M_{MgO}}{m_{uzorka}} \cdot \frac{V_{odmjernje}}{V_{pipete}} \cdot 100$$

gdje je:

A = volumen kompleksona utrošenog za titraciju CaO (dm³)

B = volumen kompleksona utrošenog za titraciju CaO + MgO (dm³)

5. LEGURE

Legurama ili slitinama nazivaju se materijali određenih kemijskih, fizikalnih i mehaničkih svojstava dobiveni miješanjem dvaju ili više metala ili metala i nemetala u određenim omjerima. Metali se, zbog nedostatka određenih svojstava, posebno u industrijskoj primjeni obično ne koriste u kemijski čistom obliku već u obliku legura.

Svojstva metala i legura temelje se na njihovim sastavnim dijelovima. Ponekad su male razlike u sastavu legure uzrok značajnim promjenama njihove tehničke primjene. Često je dovoljna samo kemijska analiza za procjenu moguće uporabe dotične legure. Kod nekih legura samo se kemijskim putem može utvrditi kvaliteta.

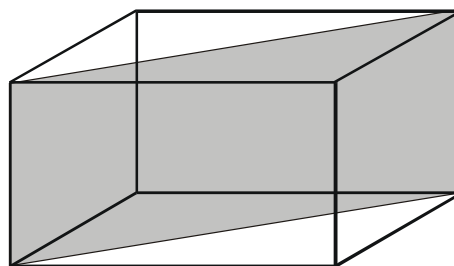
Sama analiza prilagođava se tehničkim zahtjevima. Ponekad je potrebno samo provjeriti količine glavnih sastojaka, dok u nekom drugom slučaju je potrebno odrediti samo nečistoće.

Prosječni uzorak metalnog materijala dobiva se uzimanjem određenog dijela od nekog komada. Broj komada iz kojih se uzima uzorak se kreće od 1 do 10%, pa i više

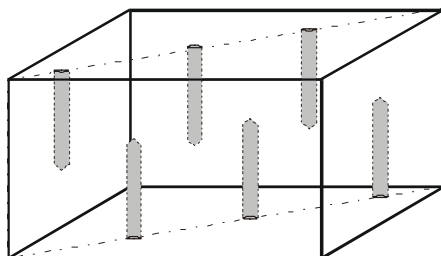
5.1. UZIMANJE UZORKA LEGURE ZA ANALIZU

Za metale i legure, kao što su bakar, olovo, kositar, cink, bronca, mjed, bijela kovina i slično vrijedi pravilo da uzorak za analizu mora biti uzet s cijelog presjeka komada. Najbolje je da komad raspilimo po dijagonalnom presjeku, kako je prikazano na slici 4.1. a piljevinu analiziramo.

Ako to nije moguće, ili ako nije zgodno piliti, onda uzmemo uzorak bušenjem s gornje i donje strane, do sredine komada, na nekoliko mjesta u dijagonalnom smjeru (slika 4.2.).



Slika 4.1. Uzimanje uzorka legura piljenjem po dijagonalnom presjeku



Slika 4.2. Uzimanje uzorka legura bušenjem u dijagonalnom smjeru

U nekim slučajevima, na primjer kod cijevi, zgodno je uzeti uzorak za analizu turpijanjem po cijelom presjeku. Od bijele kovine i, općenito, od legura olova i kositra koje su jako nehomogene, ako je ikako moguće, uzimamo uzorak piljenjem po dijagonalnom presjeku. Ako je količina strugotina dobivenih iz uzorka prevelika, smanjimo je četvrtanjem.

Količina materijala iz kojeg uzimamo uzorak treba iznositi 2 do 10 % čitave pošiljke, a još veći postotak uzimamo kad imamo izrazito nehomogen materijal.

Ako se traži prosječna analiza iz mnogo komada dosta različita sastava, možemo uzeti uzorak na dva načina. Kod *postupka proporcionalne odvage*, od strugotine svakog komada uzmemo količinu proporcionalnu masi komada, dobro je pomiješamo i tek onda uzmemo uzorak za analizu. *Postupkom taljenja* količinu strugotine proporcionalnu masi komada pomiješamo i rastalimo u šamotnom ili grafitnom loncu. Strugotinu kod taljenja pokrijemo slojem drvenog ugljena ili boraksa i sode, da ne dođe do oksidacije kisikom iz zraka. Kad je sve rastaljeno, pomiješamo sadržaj lonca, željeznom žlicom izvadimo talinu i izlijemo je na čistu željeznu ploču. Iz skrutnutog komada, koji je dosta homogen, uzimamo uzorak piljenjem, bušenjem ili turpijanjem po cijelom presjeku.

5.2. BIJELE LEŽAJNE KOVINE

Od bijelih ležajnih kovina prave se ležajevi za one dijelove stroja koji se vrte, a od takve se kovine traže sljedeća svojstva:

- mora biti toliko tvrda da trenje bude razmjerno malo; ako je pretvrda, izgrela bi osovinu;
- mora biti plastična, tako da se priljubi uz osovinu i na taj način automatski regulira jednoličnu razdiobu tlaka.

Kako su tvrdoća i plastičnost dva oprečna svojstva, ne možemo ih naći kod homogenih metala. Međutim oba svojstva možemo u izrazitoj mjeri naći kod homogenih legura i baš se od takvih legura i prave ležajevi. One, u osnovnoj masi koja je plastična, imaju niz tvrdih dijelova u obliku kristala, koji ležajnoj kovini daju potrebnu čvrstoću. Ako, pak, na jednom mjestu nastane preveliko trenje i time se povisi tlak, neće se osovina izribiti, jer će se tvrdi kristali moći ugnuti u plastičniju masu. Jasno je da, uz posjedovanje potrebnih tehničkih svojstava, ležajne kovine ne smiju biti preskupe.

Najbolje se bijele kovine prave iz kositra, antimona i bakra, s velikim postotkom kositra (70–85 % Sn). U njima tvrde dijelove čine kristalni spojevi $SbSn$ i Cu_3Sn , a oni plivaju u eutektiumu, koji je bogat na kositru. Ovakve legure mogu izdržati velike tlakove, pa se upotrebljavaju npr. za izradu ležajeva osovina teretnih vagona. Željezničke uprave pojedinih država propisale su sastave takvih bijelih ležajnih kovina: francuske, talijanske i njemačke željeznice: 82–84 % Sn, 11–12 % Sb i 5–6 % Cu; engleska ležajna kovina 76.7 % Sn, 15.5 % Sb, 7.8 % Cu; Britanija-metal: 90–92 % Sn, 8–9 % Sb i do 3 % Cu.

Legure kositra i antimona, sa sastavom oko 75 % Sn i 25 % Sb, imaju također svojstva dobre ležajne kovine: u njima tvrde dijelove tvori spoj $SbSn$. Naravno, da su sve ovakve bijele kovine jako skupe zbog velikog postotka skupog kostira. Njihova se cijena može sniziti, ako im dodamo 7–8 % olova, koji povećava plastičnost eutektikuma. Možemo, međutim, napraviti još znatno jeftinije ležajne kovine sa samo tri osnovna elementa Pb, Sn i Sb, od kojih je olovo u suvišku. Razne željezničke ležajne kovine sadrže 10–12 % Sn, 8–16 % Sb i 70–80 % Pb. Jednostavne su ležajne kovine sastavljene od olova i antimona sa sastavom od 13–25 % Sb i 75–87 % Pb. U njima su tvrdi dijelovi kristali antimona, koji plivaju u olovu. Kako antimon nema veliku čvrstoću, već se lako drobi, ove legure ne mogu izdržati velike napore, ali su inače jeftine. Olovne bronce (bronce s 4–12 % Pb) također su dobre ležajne kovine, a u novije se vrijeme prave ležajne kovine sa kalcijem i natrijem.

5.2.1. Određivanje antimona (Sb)

Otopi se 1 g legure u visokoj čaši u 20 cm³ koncentrirane H₂SO₄, uz oprezno grijanje, pri čemu treba držati čašu pokrivenu satnim staklom. Kad se ohladi, doda se oprezno ali brzo, držeći satno staklo iznad čaše, 100 cm³ destilirane vode i 5 cm³ koncentrirane HCl da se spriječi hidroliza.

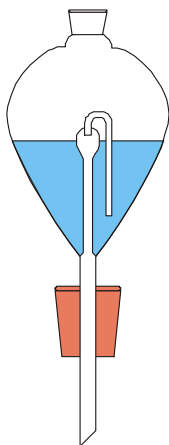
Otopini, zagrijanoj na 60 °C, doda se 2–3 kapi metiloranža i titrira standard otopinom KBrO₃, $c(\text{KBrO}_3) = 0.0167 \text{ mol/dm}^3$, dok ne nestane crvena boja (suvišni bromat uništava metiloranž). Pri kraju reakcije doda se još jedna do dvije kapi metiloranža.

Kositar se otapa u H₂SO₄ odmah u stani-obliku, pa ne reagira s KBrO. Ako je pristupno željezo, i ono troši oksidansa, pa se rezultat mora korigirati.

5.2.2. Određivanje olova (Pb)

Nakon titracije antimona, otopina se digerira 2 sata, a onda filtrira izlučeni PbSO₄ kroz filtar papir (bijela vrpca) ili Goochov lončić, ispere s hladnom razrijeđenom H₂SO₄ (1:20), suši kod 110 °C ili žari u električnoj peći ili na plamenu pri 300–400 °C, kod žarenja na plamenu stavi se u obični porculanski lončić, te važe kao PbSO₄.

5.2.3. Određivanje kositra (Sn)



Slika 4.3. Contat-Gockelov ventil

Filtrat se kvantitativno prenese u odmjernu tikvicu od 250 ili 500 cm³, ovisno o količini kositra, i razrijedi do oznake s razrijeđenom HCl ili sulfatnom kiselinom (1:50), da ne dođe do hidrolize.

Iz odmjerne tikvice se pipetom prenese 100 cm³ u Erlenmeyerovu tikvicu od 1 dm³, i ova zatvori gumenim čepom s Contat-Gockelovim ventilom (slika 4.3.). U ventil se stavi otopina NaHCO₃, a doda se i malo krutog NaHCO₃. U Erlenmeyerovu tikvicu se doda 8 g cinka (granuliranog ili u sitnim komadićima lima) i 20 cm³ konc. HCl te zatvori brzo čepom s ventilom. Erlenmeyerovu tikvicu s ventilom ostavi se da stoji kod sobne temperature, a ako se tikvica jače zagrije ohladi se vodom. Kad se dodani cink otopi, doda se još 4 g cinka i ponovno zatvori tikvicu. Sada se cink otapa sporije. Kroz 20–25 minuta doda se još 70–80 cm³ konc. HCl.

Kada sje otopi sav dodani cink, stavi se tikvica na mrežicu i počne grijati malim plamenom. Djelovanjem cinka izlučili su se iz otopine, u spužvastom obliku, kositar, antimon i bakar, a grijanjem se otopio samo kositar, kao Sn²⁺. Otapanje je gotovo, kad iz spužvastog metala više ne izlaze mjehurići vodika u obliku sitnih niti. Tikvica se skine s mrežice i naglo ohladi pod vodom, pri čemu ona povuče gotovo svu otopinu hidrogenkarbonata koja se nalazi u ventilu, pa je stoga treba još dodati.

Kad se tekućina ohladi, skine se ventil i ispere grlo tikvice unaprijed priređenom otopinom, pripremljenom otapanjem 0.2 g KJ u 100 cm³ vode, kojoj se doda 5 cm³ svježe otopine škroba i 10 cm³ razrijeđene HCl. poželjno je ubaciti i malo krutog NaHCO₃, kako

bi atmosfera bila puna ugljične kiseline, da prisutni zrak ne oksidira Sn^{2+} u Sn^{4+} . Titrira se naglo standard otopinom KBrO_3 , $c(\text{KBrO}_3) = 0.0167 \text{ mol/dm}^3$, dok se ne pojavi modra boja, koja brzo nestane zbog prisutnosti metalnog antimona u otopini koji ipak reagira s jodom.

Maseni udio kositra u leguri, izražen u %, iznosi

$$w_{\text{Sn}} = \frac{3 \cdot V_{\text{KBrO}_3} \cdot c_{\text{KBrO}_3} \cdot M_{\text{Sn}}}{m_{\text{uzorka}}} \cdot \frac{V_{\text{odmjerne}}}{V_{\text{pipete}}} \cdot 100$$

5.2.4. Određivanje željeza (Fe)

Željezo se određuje u alikvotnom dijelu otopine legure (100 cm^3) tako da se najprije s H_2S istalože elementi II skupine, a nakon kuhanja i oksidacije filtrata s HNO_3 , istaloži se željezo kao $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

5.2.5. Određivanje bakra (Cu)

Bakar se odredi u drugom alikvotnom dijelu od 100 cm^3 kojemu se doda 5 g fino samljevene vinske kiseline, da se spriječi taloženje kositrene kiseline, pa amonijak, dok tekućina ne pomodri. Nakon toga doda se $3\text{--}4 \text{ cm}^3$ otopine kalijeva ksantogenata (10 %) snažno miješajući za vrijeme dodavanja da se talog ne zgruša. Žuti bakreni ksantogenat se ofiltrira i ispere vrućom vodom, do negativne reakcija na NH_4^+ -ion (provjera s Nesslerovim reagensom), suši, spali, žari i važe kao CuO .

Za određivanje bakra u bijeloj ležajnoj kovini može se upotrijebiti i sljedeća metoda: $0.5\text{--}1 \text{ g}$ legure otopi se u 30 cm^3 zlatotopke, razrijedi s 30 cm^3 vode, doda 1 g vinske kiseline, neutralizira s NaOH , zakuha i prelije u vruću otopinu pripremljenu od 20 g NaOH i $1\text{--}2 \text{ g}$ hidrazin hidroklorida ili sulfata u $250\text{--}300 \text{ cm}^3$ vode, te kuha uz dobro miješanje oko pola sata. Hidrazin hidrokolorid izluči elementarni Cu , a kad se ovaj slegne redukcija je gotova; filtrira se i dobro ispere vrućom vodom. Filtar papir s talogom se spali u čistom porculanskom lončiću, prenese u malu čašicu i otopi se u HNO_3 (1:1). Po potrebi se filtrira a u filtratu se elektrogravimetrijski odredi bakar. Otopina za elektrolizu ne smije sadržavati više od $2\text{--}3 \text{ cm}^3$ konc. HNO_3 na $150\text{--}200 \text{ cm}^3$ otopine.

Pripremanje otopina

Standardna otopina KBrO_3 , $c(\text{KBrO}_3) = 0.0167 \text{ mol/dm}^3$: Odvaže se točno 2.7833 g KBrO_3 prethodno osušenog na $180 \text{ }^\circ\text{C}$ do konstantne mase, pažljivo prenese u odmjernu tikvicu od $1\,000 \text{ cm}^3$ i nadopuni do oznake.

Ksantogenat.otopina, 10 %: 6 g KOH otopi se u 30 cm^3 alkohola (96 %) u Erlenmeyerovoj tikvici. Otopini se doda malo po malo uz mućkanje CS_2 dok se ne izluče kristali ksantogenata. Talog se filtrira i suši između dva lista filter papira. Otopi se 10 g ksantogenata u 90 cm^3 vode.

6. RUDAČE

Rudače su prirodni minerali iz kojih se može na rentabilan način dobiti jedan ili više metala. Izraz rentabilno je od presudne važnosti jer je on parametar koji odlučuje da li će se neki prirodni materijal smatrati rudom ili samo prirodnim mineralom. Tako možemo imati ležišta izvrsnih željeznih minerala koji su bezvrijedni, odnosno nisu rude u tehnološkom smislu iz jednostavnog razloga što se nalaze na tehnološki nedostupnim područjima. Drugo pak ležište može sadržavati velik postotak nekog metala (npr. Al u glini), ali je ipak kao ruda beskoristan jer ne postoji ekonomičan proces dobivanja navedenog metala iz tog minerala. Dakle, često je ekonomski parametar važniji od samog tehnološkog procesa i mogućnosti izvedbe određenog procesa.

6.1. UZIMANJE UZORKA RUDE ZA ANALIZU

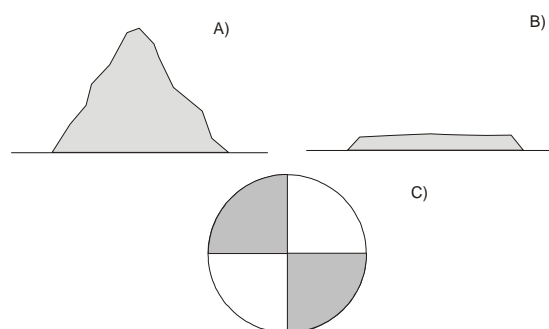
Kod ruda nailazimo zaista na svakojake mogućnosti. Ruda može biti krupna, onako kako se kopa i kako dolazi u trgovinu ili u tvornicu na prerađu, ili može biti sitna, jer je na primjer fino samljevena radi flotacije, itd. Što je ruda sitnija, bit će lakše uzeti srednji uzorak i on će biti manji. Količina uzorka koju uzimamo iznosi obično od 1 do 2 ‰, tj. od 1 do 2 kg na jednu tonu rude. Količina uzorka ovisi i o vrijednosti rude; što je ruda vrjednija, količina uzorka treba da je veća.

Uzorak možemo uzeti iz vagona, s hrpe ili s pomične prijenosne trake u rudnicima ili uređajima za oplemenjivanje ruda. Budući da je iz velike hrpe vrlo teško uzeti vjeran uzorak, radije ga uzimamo iz vagona. Najprije ocijenimo približan sadržaj krupnih, srednjih i sitnih komada rude, pa takav odnos nastojimo zadržati i u uzorku. Ako smo procijenili da je bilo po veličini zrna 50 % krupnih dijelova, 40 % srednjih i 10 % sitnih, onda ćemo s raznih mjesta u vagonu, s površine i s dna vagona, uzeti po pet lopata krupnog, četiri lopate srednjeg i jednu lopatu sitnog uzorka, sve zajedno u količini od 10 do 20 kg (što odgovara od 1 do 2 ‰ za vagone od 10 t). Uzorak uzet na taj način, iz jednog ili više vagona, pomiješamo u tzv. sirovi uzorak.

Ako moramo uzeti uzorak iz hrpe, onda hrpu najprije izravnamo na visinu od 40 do 60 cm. Tada na raznim mjestima iz hrpe uzmemo lopatom uzorke kao i kod vagnskih pošiljki, u količini od 1 do 2 ‰.

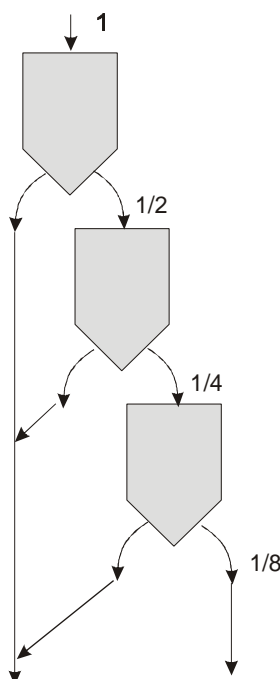
Sirovi uzorak usitnimo najprije drobilicama, a zatim mlinovima ili avanima na veličinu zrna od 100 mm, te ga smanjimo tzv. *četvrtanjem*. U tu svrhu, iz usitnjenog i vrlo dobro pomiješanog uzorka, načinimo žlicom stožastu hrpu na čistoj podlozi, hrpu zatim spljoštimo na visinu od najviše 20 cm, te je žlicom ili željeznim križem razdijelimo na četiri dijela (slika 5.1.).

Sada odbacimo dva nasuprotna dijela (na slici 5.1.C osjenčeno), a ostatak dobro pomiješamo i usitnimo na veličinu zrna od 5 mm, te ponovnim miješanjem i četvrtanjem smanjimo. To smanjivanje sitnjenjem, miješanjem i četvrtanjem ponavljamo do veličine zrna od 2 mm i



Slika 5.1. Uzimanje uzorka četvrtanjem

mase uzorka do 1 kg. Ukoliko se radi o sitnoj rudi, postupak je u načelu isti, samo otpada drobljenje. U tom je slučaju uzimanje srednjeg uzorka mnogo olakšano, a vjerojatnost da će uzorak biti vjeran je veća.



Slika 5.2 Smanjivanje uzorka upotrebom većeg broja aparata za polovljenje uzorka

Ako je na taj način dobiveni uzorak mokar, sušimo ga na temperaturi od najviše 100 °C. Gubitak mase predstavlja "grubu vlagu". Osušenu rudu zatim usitnimo, tako da sva prođe kroz sita od 2500 oka na cm^2 (širina oka 0.12 mm ili mesh 115 Tylerove serije sita). Sad uzorak dobro pomiješamo, načinimo od njega stožastu hrpu, spljoštimo je i križem razdijelimo na četiri jednaka dijela kao prije. Jedan dio šaljemo u laboratorij kao uzorak za analizu, drugi dio može ići kupcu, treći prodavaču, a četvrti, ako želimo, možemo spremati zapečaćen, za slučaj eventualnog spora, za arbitražnu analizu. Uzorke čuvamo u staklenim bocama s brušenim čepom, a otpremamo ih u limenim kutijama.

Ako ruda nije imala vlage i nije osjetljiva na vlagu, može se spremati i u papirnatim ili PVC vrećicama.

Kod uzoraka koji nisu pregrubi, možemo se umjesto četvrtanja poslužiti vrlo zgodnim aparatom za polovljenje uzorka prema Jonesu, tzv. *Riffle Samplerom*. Na slici 5.2. prikazano je kako veću količinu sirovog uzorka prikladne veličine možemo reducirati, pomoću nekoliko takvih aparata za polovljenje.

Najlakše i najtočnije može se uzeti srednji uzorak rude koja prolazi preko prijenosne trake, osobito ako ruda nije krupna. Konstruirano je mnogo uređaja koji automatski, s vremena na vrijeme, uzimaju uzorak što prolazi trakom. Koliko često će se uzimati uzorci stvar je kompromisa između troškova i idealnog srednjeg uzorka.

6.2. ALUMINIJEVA RUDAČA - BOKSIT

Iako je aluminij jedan od najraširenijih elemenata u prirodi nema mnogo rudača iz kojih bi se on praktično i ekonomično dobivao. Takve rudače su boksit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), koji je široko rasprostranjen, i kriolit ($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$), koji se u većim količinama nalazi isključivo na Grönlandu.

Boksit je smjesa minerala nastala u prirodi vremenskim trošenjem primarnih eruptivnih ili sedimentnih stijena (granita, bazalta, glinastih vapnenaca, itd.) koje su sadržavale prosječno oko 15 % Al_2O_3 , u obliku aluminosilikata. Dugotrajnim klimatskim trošenjem gubili su se spojevi magnezija, natrija i kalija, ostavljajući ostatak bogatiji oksidima aluminija, željeza, titanija. Kemijski i mineraloški sastav takvih ostataka je dosta raznolik, ovisno o sastavu primarnih stijena. Općenito, boksit se dijeli na crveni, s mnogo željezova oksida (18–25 %) i bijeli s manje željezova oksida a više silikatne kiseline. Sadržaj Al_2O_3 u boksitu kreće se od 35–50 %.

Aluminijev oksid se u boksitu pojavljuje u tri hidratizirane mineralne vrste: hidragilit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bemit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i diaspor ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Ove hidratizirane oblike aluminijeva oksida u boksitima prate različite količine primjesa (oksidi željeza,

titanija, silicija, kalcija, itd.). Silicijev dioksid se pojavljuje u boksitu slobodan, kao kremen, ili vezan u kaolinitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Željezo se pojavljuje u boksitu u obliku limonita ($\text{FeO} \cdot \text{OH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), siderita (FeCO_3) i hematita (Fe_2O_3). Titanij se pojavljuje općenito u obliku rutila TiO_2 , a u manjim količinama kao ilmenit $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$.

Kod tehničke prerade boksita po Bayerovoj metodi, samljeveni i žareni boksit izlužuje se otopinom NaOH , kod čega aluminij prelazi u otopinu kao natrijev aluminat. U talogu ostaju netopljivi $\text{Fe}(\text{OH})_3$, natrijev aluminijev silikat i natrijev titanat. Iz otopine se natrijev aluminat taloži razrjeđenjem i hidrolizom, kao čisti $\text{Al}(\text{OH})_3$. Kako u boksitu prisutna silikatna kiselina troši lužinu a osim toga veže i aluminij u netopljivi aluminijev silikat, to su boksiti s većim postotkom SiO_2 (većim od 5 %) neprikladni za tehničku upotrebu, jer se ne daju rentabilno iskoristiti.

6.2.1. Vlaga

Suši se 1 g fino samljevenog boksita kod 105°C do stalne težine i tako osušena rudača koristi se za daljnju analizu.

6.2.2. Gubitak žarenjem

Odvažuje se 1 g suhog boksita i žari jedan sat u peći pri 900°C . Tijekom žarenja boksit gubi kemijski vezanu vodu kao i eventualno prisutne organske tvari.

6.2.3. Određivanje silicijeva dioksida

a) Boksit se otapa u koncentriranoj H_2SO_4

Odvažuje se 2 g fino samljevene i prosijane rudače i otopi dodatkom 20 cm^3 koncentrirane H_2SO_4 u porculanskoj zdjelici pokrivenoj satnim staklom. Oprezno se grije i miješa, pri čemu se razvijaju pare SO_3 . Kada se boksit otopi, opaža se promjena boje. Ohladi se smjesa i naglo doda oko 200 cm^3 hladne vode, držeći pri tome satno staklo iznad zdjelice. Talog se filtrira preko filter papira (bijela vrpca), spali, žari na 1000°C i važe kao nečisti SiO_2 .

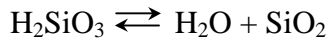
Filtrat se kvantitativno prebaci u odmjernu tikvicu od 500 cm^3 , nadopuni do oznake destiliranom vodom i dobro promućka.

a) Boksit se ne otapa u koncentriranoj H_2SO_4

Odvažuje se 2 g rudače, s točnošću od 0.0001 g , i raščini s 10 g NaKCO_3 pola sata u platinskom lončiću pri temperaturi crvenog žara. Umjesto s NaKCO_3 , rudaču se može raščiniti taljenjem s KHSO_4 u platinskom lončiću ili s NaOH u niklenom lončiću.

Talinu (alkalijske aluminate i silikate) izluži se s 25 cm^3 vruće vode i 25 cm^3 koncentrirane HCl ($\rho = 1.19$) u čašu od 400 cm^3 . Otopina se zagrijava uz povremeno miješanje dok se boksit ne otopi. Otopina se na vodenoj kupelji ispari do suha. Posebnu pozornost treba obratiti pri kraju isparavanja jer gusta smjesa taloga i otopine vrlo lako isprsnje iz čaše čime mogu nastati gubici.

Suhi talog se ovlaži koncentriranom HCl i ponovno upari do suha. Ovo se ponovi još jednom, a nakon toga se prebaci u sušionik, gdje se suhi ostatak u čaši grije 1 sat pri temperaturi od 135°C pri čemu se izluči sva silikatna kiselina (H_2SiO_3).



Kada se smjesa ohladi doda se 25 cm³ razrijeđene HCl (1:1), ostavi stajati 15 minuta, pa se doda tople vode. Otopina se zagrije i filtrira kroz filtar papir s bijelom vrpcom. Talog se prvo ispere razrijeđenom HCl, da se uklone tragovi aluminijeva i željezova oksida, a nakon toga toplom vodom do negativne reakcije na kloride. Filtrat se čuva za određivanje aluminijska, željeza i kalcija.

Filtar papir s talogom stavi se u odvagani platinski lončić (ako se ne isplinjava SiO₂ može se uzeti i porculanski lončić). Silikatna kiselina, zaostala na stijenkama čaše, uklanja se brisanjem unutrašnjosti čaše i štapića malim komadom vlažnog kvantitativnog filter papira, koji se nakon toga dodaje talogu u lončiću.

Filtar papir se prvo osuši na slabom plamenu a nakon toga spali, pazeći da ne dođe do stvaranja plamena, i žari pri 1 000 °C jedan sat tj. do stalne mase. Lončić se izvadi iz peći i stavi na metalnu ploču da se malo ohladi, nakon čega se u eksikatoru ohladi na sobnu temperaturu i potom važe.

Ovako dobivena silikatna kiselina nikad nije čista, jer sadrži primjese oksida željeza, aluminijska, titanijuma i dr., pa se izračunava kao nečisti SiO₂.

Maseni udio SiO₂ + netopljivo u boksitu, izraženo u postocima, računa se prema sljedećoj jednadžbi:

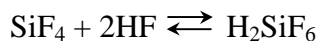
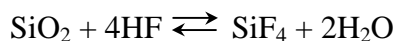
$$w_{\text{SiO}_2 + \text{netopljivo}} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

Gdje je: m₁ = masa praznog lončića

m₂ = masa lončića s uzorkom

m₃ = masa lončića sa SiO₂ + netopljivo

Talog se navlaži vodom i doda se 1–2 kapi koncentrirane H₂SO₄. Sulfatna kiselina se dodaje da se spriječi hidroliza H₂SiF₆, a voda zbog toga što se fluoridna kiselina se ne smije dodavati na suhu silikatnu kiselinu, jer masa jako prska što uzrokuje gubitke. Doda 10–15 cm³ fluoridne kiseline (40 %), lončić se stavi u pješčanu kupelj i oprezno zagrijava u digestoru, dok ne ispari sav SiO₂.



Nakon toga talog se jače zagrije da se istjera H₂SO₄, žari 10–15 minuta punim plamenom, ohladi i važe kao netopljivi ostatak. Iz razlike masa prije i poslije isplinjavanja dobije se masa čiste silikatne kiseline.

Ostatak u lončiću se stali s malo bezvodnog Na₂CO₃, otopi u HCl (1:3) i doda filtratu. Maseni udio SiO₂ u boksitu, izražen u postocima, računa se prema sljedećoj jednadžbi:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{m_4 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

Gdje je: m₁ = masa praznog lončića

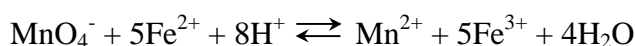
m₂ = masa lončića s uzorkom

m₄ = masa lončića sa SiO₂

Nakon izdvajanja silicijeve kiseline, filtrat se kvantitativno prebaci u odmjernu tikvicu od 500 cm³, napuni do oznake destiliranom vodom i dobro promućka.

6.2.4. Određivanje željeza metodom Zimmermann-Reinhardta

Iz odmjerne tikvice se otpipetira 100 cm³ otopine u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 cm³ i upari na manji volumen (oko 30 cm³). Doda se 10 cm³ HCl (1+1), ponovno zagrije do ključanja i dokapava otopina SnCl₂ do obezbojenja, a zatim još jedna ili dvije kapi u suvišku. Otopina se ohladi, razrijedi na oko 200 cm³ destiliranom vodom i doda odjednom 10 cm³ zasićene otopine HgCl₂, pri čemu se poslije stajanja javlja svilenkasti talog Hg₂Cl₂. Otopini se zatim doda 10 cm³ Zimmermann-Reinhardt otopine i titrira standardom otopinom KMnO₄, c(KMnO₄) = 0.02 mol/dm³, do pojave slabo ljubičaste boje, koja se zadržava 20–30 s. Količina Fe₂O₃, u postotcima, izračunava se po slijedećoj jednadžbi:



$$w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{5 \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} \cdot M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2 \cdot m_{\text{uzorka}}} \cdot \frac{V_u}{V_a} \cdot 100$$

6.2.5. Određivanje smjese oksida željeza i aluminija (R₂O₃)

Otpipetira se 100 cm³ otopine u čašu od 400 cm³, doda 2–3 g NH₄Cl, nekoliko kapi metiloranž indikatora, razrijedi s oko 100 cm³ destilirane vode i oprezno zagrijava do vrenja. Vreloj otopini dodaje se kap po kap, uz neprekidno miješanje, amonijeva hidroksida (1+1), dok boja indikatora ne bude jasno žuta (ili u nedostatku indikatora, dok se mirisom ne ustanovi suvišak amonijaka). Zagrijava se još nekoliko minuta, ostavi malo da se talog slegne, pa se prvo tekućina iznad taloga filtrira kroz filter papir (crna vrpca). Talog se ispere 4–5 puta vrućom 2 % otopinom NH₄NO₃.

Filtrat se čuva za određivanje kalcija i magnezija.

Talog se otapa toplom kloridnom kiselinom (1+1) i to tako što se filter papir, na kojem je talog, probuši staklenim štapićem, a topla kiselina preljeva preko taloga. Na ovaj način se sav talog otopi, a filter papir se ispere vrućom vodom dok ne postane potpuno bijel. Otopina u čaši se razrijedi do 200 cm³ destiliranom vodom te se željezo i aluminij ponovno talože amonij-hidroksidom. Dvostruko taloženje je potrebno zbog koprecipitacije Ca, Mg, i Na. Talog se filtrira i ispere vrelom otopinom NH₄NO₃ (2 %) do negativne reakcije na kloride.

Filtrat se pripoji filtratu dobivenom poslije prvog taloženja, a filter papir s talogom se presavije i stavi u odvagani porculanski lončić. Lončić se prebaci na keramički trokut, malo se iskosi i zagrijava blagim plamenom da papir i talog izgore. Zatim se prenese u peć za žarenje i žari pri 1 000 °C do konstantne mase, hladi i važe.

Iz razlike u masi dobije se suma oksida R₂O₃ (Fe₂O₃ + Al₂O₃); u odvaganom uzorku maseni postotak R₂O₃ je:

$$w_{\text{R}_2\text{O}_3} = \frac{m_{\text{taloga}}}{m_{\text{uzorka}}} \cdot \frac{V_u}{V_a} \cdot 100$$

gdje je: m_{taloga} = masa taloga poslije žarenja (g)

m_{uzorka} = masa odvaganog uzorka (g)

V_u = volumen uzorka (dm^3)

V_a = volumen alikvota (dm^3)

6.2.6. Određivanje aluminija

Maseni udio aluminija se odredi iz razlike masenih udjela smjese oksida i željezova oksida.

$$w_{\text{Al}_2\text{O}_3} = w_{\text{R}_2\text{O}_3} - w_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$$

7. VITAMINI

Vitamini su neophodno potrebni za normalan razvoj svakog živog organizma. To su biokatalizatori koje životinjski organizam prima hranom, jer ih sam nije u stanju sintetizirati.

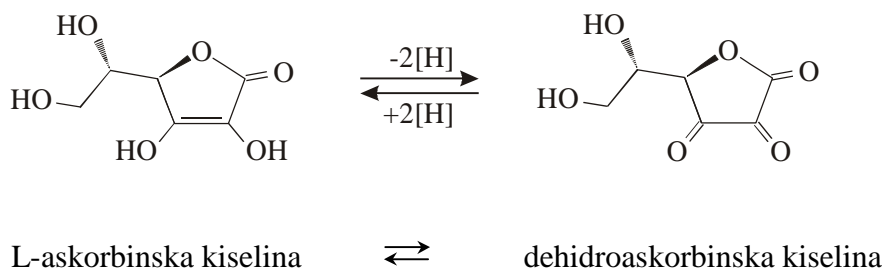
7.1. ODREĐIVANJE VITAMINA C

Vitamin C je važan faktor prehrane i njegovo pomanjkanje u hrani uzrokuje skorbut, bolest poznatu od davnina. Ona je najčešće vladala među mornarima koji na dugim putovanjima nisu imali svježe hrane. Znak bolesti je sklonost krvarenju, nenormalne promjene na hrskavici, kostima i zubima. Izvori askorbinske kiseline su voće i povrće a u namirnicama životinjskog porijekla ima ga samo u malim količinama. U većim količinama se nalazi u paprici, svježem špinatu, svježem i kiselom kupusu, rajčici, šipku, bananama, limunu, narančama i jabukama.

Tablica 1. Askorbinska kiselina u hrani

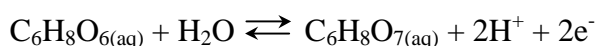
< 10 mg/100g	repa, mrkva, jaja, mlijeko
10 - 25 mg/100g	šparoga, krastavci, zeleni grah, ananas, salata
25-100 mg/100g	čimule, limun, rajčica, špinat
100-350 mg/100g	sušena paprika, slatka paprika, bijela repa

U svježem biljnom materijalu prevladava L-askorbinska kiselina. Nosilac vitaminske aktivnosti u prirodnom materijalu je sustav:



L-askorbinska kiselina se zbog odgovarajućih fizioloških i fizičko-kemijskih osobina široko primjenjuje u prehrambenoj industriji, te je mnogi proizvodi sadrže i kao dodatak. Dodaje se ili u cilju povećanja sadržaja vitamina C ili u cilju održivosti boje, arome i opće stabilnosti prehrambenih proizvoda.

Ravnotežna reakcija za oksidaciju askorbinske kiseline je:



7.1.1. Metode određivanja vitamina C

U literaturi su opisane različite metode za određivanje pojedinačnih sadržaja L-askorbinske kiseline, dehidroaskorbinske kiseline i njihovog ukupnog sadržaja (vitamina C).

Metode određivanja L-askorbinske kiseline, odnosno dehidroaskorbinske kiseline temelje se na njihovim fizičko-kemijskim i fiziološkim osobinama (biološke metode), a sve metode određivanja ukupnog vitamina C na reverzibilnosti sustava.

Metode određivanja L-askorbinske kiseline (u daljem tekstu: askorbinska kiselina) i dehidroaskorbinske kiseline, mogu se podijeliti u dvije osnovne grupe: oksidimetrijske titracije i kolorimetrijski postupci.

Kolorimetrijski postupci

Postoji čitav niz reagensa koji daju obojene spojeve s askorbinskom kiselinom, a na osnovu intenziteta nastalog obojenja određuje se sadržaj askorbinske kiseline. Najkarakterističnija kolorimetrijska metoda određivanja askorbinske kiseline je metoda u kojoj se askorbinska kiselina oksidira u dehidroaskorbinsku kiselinu i kao takva određuje se 2,4-dinitrofenilhidrazinom: dehidroaskorbinska kiselina, kao karbonilni spoj daje se ovim reagensom crveno obojeni proizvod. Reakciju ometaju šećeri i drugi karbonilni spojevi.

Osim navedenih metoda, za određivanje L-askorbinske kiseline predložene su i metode koje se temelje na njenom karakterističnom UV-apsorpcijskom spektru pri odgovarajućoj vrijednosti pH-otopine. Ove metode, međutim, nisu strogo specifične (mnogi faktori utječu na apsorpciju), te se rijetko koriste (kod čistih preparata).

Pri određivanju sadržaja vitamina C, primjenom bilo koje metode moraju se poduzeti sve mjere predostrožnosti kako, u tijeku pripremanja uzorka za analizu, pri ekstrakciji, kao i pri izvođenju postupka određivanja, ne bi došlo do razgradnje vitamina C. U prirodnom materijalu se, uz vitamin C, nalaze i mnogi spojevi koji reagiraju na sličan način kao askorbinska ili dehidroaskorbinska kiselina. Da bi se uklonio utjecaj tvari koje ometaju određivanje, primjenjuju se razni postupci prečišćavanja ekstrakta vitamina C.

Oksidimetrijske titracije

Oksidimetrijske titracije askorbinske kiseline se zasnivaju na jakim redukcijskim osobinama endiolne grupe, odnosno na redukciji primijenjenog reagensa i oksidaciji askorbinske kiseline u dehidroaskorbinsku kiselinu. Kao oksidacijska sredstva se koriste: 2,6-diklorfenolindofenol, kloramin, metilensko plavo i dr.

Oksidometrijske titracije su brze i jednostavne, ali nisu strogo specifične, jer s navedenim reagensima reagiraju, pored askorbinske kiseline, i mnogi drugi prirodni spojevi koji posjeduju redukcijske osobine (cistein, glutation, glukoreduktion, željezo(II), kositar(II) i bakar(I), sulfiti, sulfidi, tanini i slični spojevi). Stoga se ove metode praktično koriste za određivanje askorbinske kiseline u čistim otopinama, npr. pri analizi farmaceutskih proizvoda.

U analitici prehrambenih proizvoda se od oksidimetrijskih titracija koriste jedino titracija s 2,6-diklorfenolindofenolom (najstarija metoda određivanja vitamina C, koju je prvi uveo J. Tillmans, 1927. g.), prvenstveno za određivanje vitamina C u voću, povrću i njihovim proizvodima.

Metode određivanja dehidroaskorbinske kiseline temelje se na redukciji dehidroaskorbinske kiseline u askorbinsku kiselinu i određivanje kao takve. Iz ove grupe najpoznatija metoda, koja se danas najčešće upotrebljava, je metoda po Emmerie i V.

Eckelen-u, po kojoj se dehidroaskorbinska kiselina reducira u askorbinsku kiselinu pomoću vodik-sulfida, a nakon uklanjanja H_2S s ugljik-dioksidom, određuje se askorbinska kiselina.

Dehidroaskorbinska kiselina može se reducirati i pomoću nascentnog vodika, natrijevog sulfida, tioacetamida, itd.

7.1.2. Određivanje askorbinske kiseline u tabletama vitamina C s kalijevim bromatom

Askorbinska kiselina, $C_6H_8O_6$, oksidira se bromom u dehidroaskorbinsku kiselinu - suvišak kalijeva bromida dodaje se u zakiseljenu otopinu uzorka:

Otopina se titrira standardnom otopinom kalijeva bromata do prve stalne pojave suviška broma. Taj suvišak se tada određuje jodometrijski pomoću standardne otopine natrijeva tiosulfata. Cijela se titracija mora izvesti vrlo brzo zbog mogućnosti oksidacije askorbinske kiseline zrakom.

Postupak:

Izvažite 3 do 5 tableta vitamina C, smrvite u tarioniku i prenesite prašak u suhu posudicu za vaganje. Izvažite pojedinačne uzorke od 0.40 g do 0.50 g s točnošću od 0.1 mg u suhe Erlenmayerove tikvice od 250 mL.

Otopite uzorke u po 50 mL sumporne kiseline, $c(H_2SO_4) = 1.5 \text{ mol dm}^{-3}$, i dodajte otprilike 5 g KBr. Svaki uzorak odmah titrirajte standardnom otopinom $KBrO_3$ do pojave prve žute boje, koja je pokazatelj suviška Br_2 .

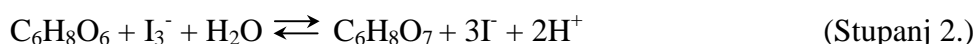
Zapišite upotrebljeni volumen otopine kalijeva bromata. Zatim dodajte 3 g KI i 5 mL škroba kao indikatora. Retitrirajte uzorak standardnom otopinom natrijevog tiosulfata, $c(Na_2S_2O_3) = 0.05 \text{ mol dm}^{-3}$, i izračunajte prosječnu masu askorbinske kiseline u svakoj tableti.

7.1.3. Određivanje vitamina C u vitaminskim tabletama, svježem voću i povrću

Uzorak koji sadrži askorbinsku kiselinu se otapa u vodi i tretira s kiselim otopinom jodida, I^- ; i točno izmjerenom količinom otopine jodata, IO_3^- , (treba biti viška jodida); nastaje crveno-smeđi trijodid, I_3^- , (blaži oksidirajući agens nego je jodat, IO_3^-):



Kod analize, askorbinska kiselina iz uzorka reducira dio od poznate količine I_3^- nastale u otopini u Stupnju 1.



Prisjetimo se da se I_3^- (odnosno višak - označimo s "vš") može titrirati sa standardnom otopinom tiosulfata, $S_2O_3^{2-}$, i da kod toga nastaje I^- i $S_4O_6^{2-}$:



Razlika između I_3^- nastalog iz IO_3^- (Stupanj 1.) i onog koji je određen kao višak (Stupanj 3.) odgovara sadržaju askorbinske kiseline u uzorku.

Stehiometrijska točka je određena korištenjem škroba kao indikatora. (Potrebno je izvesti bar tri pokusa u analizi uzorka za askorbinsku kiselinu.)

Priprema uzoraka za analizu:

1. Vitamin C - tablete: za odrediti približnu količinu vitamina C u svakoj tableti potrebno je pročitati natpis na omotnici, a zatim se izvaže dio tablete ($\pm 0,0001$ g) koja odgovara približno 100 mg askorbinske kiseline. Uzorak se otopi u Elermayerovoj tikvici od 250 mL s 40 mL 0,5 M H_2SO_4 (iz razloga što vitaminske tablete sadržavaju i druge tvari koje su često netopljive u vodi). Zatim se doda oko 0,5 g NaHCO_3 (u reakciji s askorbinskom kiselinom nastaje $\text{CO}_2(\text{g})$, stvarajući inertnu atmosferu iznad otopine i minimalizirajući eventualnu oksidaciju askorbinske kiseline sa zrakom).

2. Svježe voće: filtrira se 125-130 mL svježe iscijeđenog soka kroz nekoliko slojeva gaze (ili tanke pamučne tkanine). Masa čiste i suhe Elermayer tikvice izmjeri se s točnošću $\pm 0,01$ g. Zatim se u tikvicu doda oko 100 mL filtriranog soka i ponovno odredi masa, doda 40 mL 0,5 M H_2SO_4 i 0,5 g NaHCO_3 . (Koncentrirani voćni sok se može također koristiti kao uzorak).

3. Svježe povrće: izmjeri se oko 100 g ($\pm 0,01$ g) svježeg povrća. Uzorak se prenese u tarionik i usitni. Doda se 5 mL 0,5 M H_2SO_4 i nastavi usitnjavanje uzorka. Zatim se doda novih 15 mL 0,5 M H_2SO_4 , izmiješa i filtrira kroz nekoliko slojeva tanke pamučne tkanine (gaze). Zatim se doda 20 mL 0,5 M H_2SO_4 u tarionik, dobro promiješa i prelije kroz isti filter. Pranje tarionika se ponovi s 20 mL svježe prokuhane deionizirane vode. Kompletna otopina od ispiranja sakupi se u Elermayer tikvici od 250 mL u koju se doda 0,5 g NaHCO_3

Pipetira se 25 mL standardne otopine KIO_3 u pripremljenu otopinu uzorka pod 1, 2. i/ili 3., doda 1 g KI a zatim oko 5 mL 0,5 M otopine H_2SO_4 i 0,1 g NaHCO_3 . Višak I_3^- u uzorku se titrira sa standardnom otopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Analizu ponoviti (najmanje tri puta); sadržaj askorbinske kiseline treba biti u granicama $\pm 1\%$.

Zadatak

Izračunati:

- molove KIO_3 koji su dodani u uzorak
- molove I^{3-} koji su oslobođeni u reakciji jodatota i jodida
- molove I^{3-} koji su reagirali s tiosulfatom kod titracije
- molove I^{3-} koji su reagirali s vitaminom C u uzorku
- molove i grame vitamina C u uzorku
- maseni udio vitamina C u uzorku

Priprema standardnih otopina

KIO_3 , 0,01 M:

Izmjeri se oko 0,2g ($\pm 0,001$ g) KIO_3 sušen na 110°C 1 sat na prethodno izvaganom papiru, prenese u odmjernu tikvicu od 100 mL, otopi i razrijedi do oznake.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0,1 M:

Otopina se priprema jednom tjedno zbog razlaganja natrijeva tiosulfata. Otopi se 6g ($\pm 0,01$ g) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ sa svježe prokuhanom, deioniziranom vodom i razrijedi do 250 mL (potresati dok se ne otopi).

Pripremiti čistu, 50 mL, biretu za titraciju i napuniti je s otopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, laganim kuckanjem osloboditi otopinu zračnih mjehurića i nakon 30 s očitati i zabilježiti volumen ($\pm 0,02$ mL).

Pipetirati 25 mL standard otopine KIO_3 u Elenmayer tikvicu od 125 mL, dodati oko 1 g ($\pm 0,01$ g) krutog KI. Zatim se doda oko 5 mL 0,5 M H_2SO_4 i 0,1 g NaHCO_3 .

Odmah započeti titraciju s otopinom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Kad se crveno – smeđa otopina (od I_3^-) promijeni u svijetlo žutu, dodati 2 mL otopine škroba. Neprekidno miješajući, polagano nastaviti titriranje dok ne nestane plava boja.

Ponoviti titraciju (dva puta) brzim dodavanjem otopine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ do 1 mL prije završne točke. Tada dodati otopinu škroba i nastaviti titriranje dok se otopina ne obezboji (ponovljene analize trebaju biti unutar $\pm 1\%$).

8. LITERATURA

1. Vogel, A. I., *Quantitative Inorganic Analysis*, Longman, London, 1975
2. Eškinja, I.; Šoljić, Z., *Kvalitativna anorganska analiza*, Tehnološki fakultet Zagreb, 1992.
3. Šoljić, Z., *Osnove kvantitativne kemijske analize*, Tehnološki fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 1991.
4. Princhard, F. E., *Quality in the Analytical Chemistry Laboratory*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
5. Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J.: *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
6. Filipović, I., Sabioncello, P., *Laboratorijski priručnik*, Tehnička knjiga, Zagreb, 1988.
7. Pavić, I., *Statistička teorija i primjena*, Tehnička knjiga, Zagreb, 1985.