Metode odjeljivanja u analitičkoj kemiji

Dujmović, Tea

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:431005

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

METODE ODJELJIVANJA U ANALITIČKOJ KEMIJI

ZAVRŠNI RAD

TEA DUJMOVIĆ

Matični broj : 355

Split , rujan 2019

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

KEMIJA

METODE ODJELJIVANJA U ANALITIČKOJ KEMIJI

ZAVRŠNI RAD

TEA DUJMOVIĆ

Matični broj: 355

Split, rujan 2019

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMISTRY

CHEMISTRY

SEPARATION METHODS IN ANALYTICAL CHEMISTRY

BACHELOR THESIS

TEA DUJMOVIĆ

Parent number: 355

Split, September 2019

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij Kemije, smjer: Kemija

Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta
Mentor: doc. dr. sc. Lea Kukoč - Modun
Pomoć pri izradi: dr. sc. Maja Biočić

METODE ODJELJIVANJA U ANALITIČKOJ KEMIJI

Tea Dujmović, 355

Sažetak: Cilj ovoga rada je sustavni pregled metoda odjeljivanja koje se koriste u klasičnoj analitičkoj kemiji. Metode se temelje na heterogenim ravnotežama nastajanja slabo topljivog taloga: ekstrakciji, kromatografiji, ionskoj izmjeni te ravnoteži nastajanja slabo topljivog taloga. Potom su eksperimentalno izvedeni svi postupci odjeljivanja te su izloženi i raspravljeni rezultati mjerenja.

Ključne riječi: heterogena ravnoteža, metode odjeljivanja, kromatografija, ekstrakcija, ionska izmjena, anioni, kationi

Rad sadrži: : 53 stranice, 19 slika, 3 tablice, 7 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Franko Burčul – predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Škugor Rončević – član
3. Doc. dr. sc. Lea Kukoč Modun – mentor

Datum obrane: 26. rujna. 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Undergraduated study in Chemistry, orientation: Chemistry

Scientific area: Natural sciences
Scientific field: Analitical chemistry
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no.19

Mentor: doc. dr. sc. Lea Kukoč- Modun
Technical assistance: dr.sc. Maja Biočić

SEPARATION METHODS IN ANALITYCAL CHEMISTRY

Tea Dujmović, 355

Abstract: The aim of this work is a systematic review of separation methods that are used in the classical analytical chemistry. The methods are based on heterogeneous equilibrium of formation of slightly soluble precipitates: extraction, chromatography, ion-exchange and the quilibrium of formation of slightly soluble precipitate. All the separation processes were performed expermentally and the results are given and discussed herein.

Keywords: heterogeneous equilibrium, methods of separation, chromatography, extraction, ion exchange, anions, cations

Thesis contains: 53 pages, 19 figures, 3 tables, 7 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Franko Burčul, PhD, assistant prof. - chair person
2. Ivana Škugor Rončević, PhD, assistant prof. - member
3. Lea Kukoč Modun, PhD, assistant prof. - supervisor

Defence date: September 26th, 2019.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Lee Kukoč Modun, u razdoblju od svibnja do lipnja 2019. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Lei Kukoč Modun i asistentici dr. sc. *Maji Biočić, na strpljenju i susretljivosti, te obitelji i prijateljima na pruženoj potpori tijekom pisanja ovog rada.*

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Obraditi metode odjeljivanja koje se koriste u klasičnoj analitičkoj kemiji, temeljene na heterogenim ravnotežama: ekstrakciji, kromatografiji, ionskoj izmjeni te ravnoteži nastajanja slabo topljivog taloga, teorijski i eksperimentalno.

SAŽETAK

Cilj ovoga rada je sustavni pregled metoda odjeljivanja koje se koriste u klasičnoj analitičkoj kemiji. Metode se temelje na heterogenim ravnotežama nastajanja slabo topljivog taloga: ekstrakciji, kromatografiji, ionskoj izmjeni te ravnoteži nastajanja slabo topljivog taloga. Potom su eksperimentalno izvedeni svi postupci odjeljivanja te su izloženi i raspravljeni rezultati mjerenja.

Ključne riječi:

Heterogena ravnoteža, metode odjeljivanja, kromatografija, ekstrakcija, ionska izmjena, slijedno razdvajanje aniona, slijedno razdvajanje kationa

SUMMARY

The aim of this work is a systematic review of separation methods that are used in the classical analytical chemistry. The methods are based on heterogeneous equilibrium of formation of slightly soluble precipitates: extraction, chromatography, ion-exchange and the quilibrium of formation of slightly soluble precipitate. All the separation processes were performed expermentally and the results are given and discussed herein.

Keywords: Heterogeneous equilibrium, methods of separation, chromatography, extraction, ion exchange, sequential separation of anions, sequential separation of cations

Sadržaj

1. UVOD 1

2. OPĆI DIO 4

2.1. Ravnoteža analita između otapala koja se ne miješaju (EKSTRAKCIJA) 5

2.1.1. Jednostavna ekstrakcija 6

2.1.2. Uspješnost odjeljivanja iona metala ekstrakcijom 7

2.2. Kromatografsko odjeljivanje 8

2.2.1. Plošna kromatografija 9

2.2.2. Razvijanje kromatograma 9

2.2.3. Određivanje odijeljenih komponenti 11

2.2.4. Kromatogram kod plošne kromatografije 12

2.3. Ionski izmjenjivači 13

2.3.1. Priprava izmjenjivača iona 14

2.4. Slijedno razdjeljivanje kationa i aniona 15

3. EKSPERIMENTALNI DIO 17

3.1. Odjeljivanje iona željeza i molibdena ekstrakcijom s organskim otapalom 17

3.1.1. Postupak odjeljivanja 18

3.1.2. Dokazivanje molibdena i željeza 20

3.2. Kromatografsko razdvajanje smjese kationa željeza i bakra kromatografijom na papiru 21

3.3. Ionski izmjenjivač, odjeljivanje i dokazivanje iona nikla i kobalta 22

3.3.1. Priprema ionskog izmjenjivača za upotrebu 23

3.3.2. Odjeljivanje i dokazivanje iona nikla i kobalta 24

3.4. Slijedno razdjeljivanje kationa i aniona 26

4. Rezultati i rasprava 33

4.1. Ekstrakcijsko odjeljivanje molibdena i željeza 33

4.2. Kromatografsko razdvajanje smjese kationa željeza i bakra kromatografijom na papiru 34
4.3. Odjeljivanje i dokazivanje iona nikla i kobalta metodom ionske izmjene 36
4.4. Slijedno dokazivanje kationa i aniona 39
5. ZAKLJUČCI 50
6. LITERATURA 52
7. PRILOZI 53

1. UVOD

Postupci odjeljivanja u analitičkoj kemiji temelje se na heterogenim ravnotežama koje su opisane npr. produktom topljivosti K_{sp} (sustavi čvrsto-tekuće), Nernstovim zakonom razdjeljivanja (sustavi tekuće-tekuće), Henry-evim zakonom, izotermom ionske izmjene (ionska izmjena u kemijskoj analizi) i adsorpcijskim izotermama.

U ovom radu za primijenjene metode najvažnija je konstanta produkta topljivosti. Ravnoteža između čvrste, slabo topljive tvari i njenih iona može se prikazati heterogenom ravnotežom i pripadajućom konstantom ravnoteže:

$$MA_{(s)} \rightleftarrows M^{+}_{(aq)} + A^{-}_{(aq)} \qquad (1.1.)$$

$$K^{0} = \frac{\alpha_{M^{+}} \times \alpha_{A^{-}}}{\alpha_{MA_{(s)}}} \qquad (1.2.)$$

Otopina sadržava neotopljenu čvrstu tvar u ravnoteži sa disociranim ionima. U izrazu za konstantu ravnoteže u nazivniku se nalazi aktivitet tvari MA koja je u čvrstom stanju. Tvari koje se nalaze u čvrstom stanju, nalaze se u svojem standardnom stanju te im je aktivitet jednak 1 i on se uvrštava u izraz za konstantu ravnoteže i tako dolazimo do konačnog oblika konstante ravnoteže koji se naziva **termodinamičkom konstantom produkta topljivosti**:

$$K^{0}_{sp} = \alpha_{M^{+}} \times \alpha_{A^{-}} \qquad (1.3.)$$

Važno je napomenuti da prethodni oblik jednadžbe postoji samo ako u otopini postoji neotopljena čvrsta tvar koja je u ravnoteži s disociranim ionima, bez obzira na to što njen aktivitet iznosi 1.

Termodinamička konstantna produkta topljivosti može se izraziti preko množinskih koncentracija i koeficijenata aktiviteta te slijedom toga doći do izraza koji povezuje termodinamičku konstantu produkta topljivosti, $K^{0}_{sp,}$ s češće rabljenom koncentracijskom konstantom produkta topljivosti, K_{sp}.[1]

$$K_{sp} = \frac{K^{0}_{sp}}{f_{M^{+}} \times f_{A^{-}}} \qquad (1.4.)$$

U posljednjoj jednadžbi K_{sp} označuje **koncentracijsku konstantu produkta topljivosti** ili samo **produkt topljivosti**. Zbog male topljivosti čvrste faze u čistoj vodi ionska jakost vrlo je mala ($\mu \rightarrow 0$), zbog čega koeficijenti aktiviteta teže vrijednostima 1 pa u takvim uvjetima vrijedi:

$$K_{sp} \cong K^{0}_{sp} \tag{1.5.}$$

Ravnoteža otopljene tvari (Z) između dviju tekućih faza koje se ne miješaju (vodena faza i organska faza) može se prikazati:

$$Z_{(aq)} \rightleftarrows Z_{(org)} \tag{1.6.}$$

Dvije osnovne konstante ravnoteže upotrebljavaju se za opisivanje raspodjele otopljene tvari između dvaju otapala koja se međusobno ne miješaju: **koeficijent odjeljivanja i raspodjela koncentracija**.

Koeficijent odjeljivanja koncentracijska je konstanta ravnoteže koja opisuje raspodjelu otopljene tvari između dvaju otapala koja se međusobno ne miješaju:

$$k^{0} = \frac{[Z]_{org}}{[Z]_{aq}} \tag{1.7.}$$

Raspodjela koncentracija definira se kao omjer analitičkih koncentracija analita u dvama otapalima koja se međusobno ne miješaju:

$$Rc = \frac{c_{org}}{c_{aq}} \tag{1.8.}$$

Kod kromatografskih metoda raspodjela otopljenog između pokretne i nepokretne faze prikazuje se sljedećom ravnotežom:

$$Z(\text{pokretna}) \xrightleftarrows{k_R} Z(\text{nepokretna}) \tag{1.9.}$$

Prethodnu ravnotežu kontrolira **termodinamički koeficijent raspodjele** ili, u zadanim uvjetima, **koncentracijski koeficijent raspodjele**.

$$k^{0}_{\mathrm{R}} = \frac{(\alpha_Z)_{\mathrm{N}}}{(\alpha_Z)_{\mathrm{P}}} \tag{1.10.}$$

$$k_{\mathrm{R}} = \frac{(c_Z)_{\mathrm{N}}}{(c_Z)_{\mathrm{P}}} = \frac{c_N}{c_P} \tag{1.11.}$$

2. OPĆI DIO

METODE ODJELJIVANJA

Heterogena ravnoteža jest ravnoteža u kojoj sve vrste u ravnoteži nisu u istoj fazi. Pri tome su moguće bilo koje od kombinacija faza: čvrsta faza, tekuća faza, plinovita faza te otopine. Pri razmatranju heterogenih ravnoteža bitno je znati da aktiviteti čistih tvari u čvrstom i tekućem stanju, kao i aktiviteti otapala iznose 1 te ne ulaze u izraze za konstantu ravnoteže, odnosno reakcijski kvocijent. Kod heterogenih ravnoteža mogu nastati kemijske i fizičke promjene ili samo promjene faze.[1]

Najvažnije heterogene ravnoteže jesu: ravnoteža između čvrste, slabo topljive tvari i njezinih iona (otapanje, taloženje), ravnoteža analita između otapala koja se ne miješaju te između čvrste i tekuće faze (ekstrakcija), ravnoteža analita između pokretne i nepokretne faze (kromatografija), ravnoteža analita između čvrste i tekuće faze (ionska izmjena). Detaljnije će navedene ravnoteže biti opisane u nastavku rada.

Heterogene ravnoteže između plinovite i kapljevite (tekuće) faze nemaju veliku analitičku iskoristivost, ali su bitne za razumijevanje procesa otapanja plinova, prelaska iz tekućeg u plinovito stanje (isparavanje) te prelaska iz plinovitog u kapljevito stanje (kondezacija).

2.1. Ravnoteža analita između otapala koja se ne miješaju (EKSTRAKCIJA)

Uspostavljanje ravnotežnog stanja otopljene tvari između dvaju otapala koja se međusobno ne miješaju prisutno je kod triju vrsta ekstrakcija: jednostavne, iscrpne i protustrujne. Postupak odjeljivanja analita iz uzorka može se zasnivati na diskretnom ili kontinuiranom procesu.

Kod diskretnog procesa, kao što je jednostavna ekstrakcija, vrste koje se učinkovito razdvajaju imaju značajno različite koeficijente odjeljivanja. Možemo reći da je odjeljivanje jedne vrste od druge uspješno ako imaju naglašeno različitu topljivost u dotičnom otapalu.

Proces kontinuirane ekstrakcije omogućuje odjeljivanje i onih vrsta čiji se koeficijenti odjeljivanja znatno ne razlikuju.[1]

Ravnoteža otopljene tvari (vrsta Z) između dviju tekućih faza koje se ne miješaju (vodena faza i organska faza) može se prikazati na uobičajeni način:

$$Z_{(aq)} \rightleftarrows Z_{(org)} \qquad (2.1.)$$

Dvije osnovne konstante ravnoteže upotrebljavaju se za opisivanje raspodjele otopljene tvari između dvaju otapala koja se međusobno ne miješaju: **koeficijent odjeljivanja**, k_0, i **raspodjela koncentracija**, R_c.

Koeficijent odjeljivanja koncentracijska je konstanta ravnoteže koja opisuje raspodjelu otopljene tvari između dvaju otapala koja se ne miješaju:

$$k_0 = \frac{[Z]_{org}}{[Z]_{aq}} \qquad (2.2.)$$

Raspodjela koncentracija definira se kao omjer analitičkih koncentracija analita u dvama otapalima koja se međusobno ne miješaju:

$$R_c = \frac{c_{org}}{c_{aq}} \qquad (2.3.)$$

2.1.1. Jednostavna ekstrakcija

Dvije kemijske tvari A i B izvorno se nalaze u vodenoj otopini. Nakon dodatka organskog otapala vrste se raspodjeljuju između vodene i organske faze u skladu sa svojom prirodom, odnosno razlikom između koeficijenata odjeljivanja.

Veličine *p* i *q* označuju udjele kemijskih vrsta koji su prešli u organsku fazu (*p*), odnosno zaostali u vodenoj fazi (*q*).[1]

Uspostavljeno ravnotežno stanje kod procesa ekstrakcije definirano je jednadžbom:

$$k_0 = \frac{\alpha_z(\text{faza 2})}{\alpha_z(\text{faza 1})} \qquad (2.4.)$$

Termodinamički koeficijent odjeljivanja, k_0, konstanta je ravnoteže koja opisuje raspodjelu otopljene tvari između dvaju otapala koja se ne miješaju, a određena je odnosom aktiviteta vrste Z.

Otopljene vrste koje se raspodjeljuju između dvaju otapala nemaju naboj, pa se njihovi koeficijenti aktiviteta kod relativno niskih koncentracija mogu smatrati jediničnim.[1]

Stoga vrijedi:

$$k_0 = \frac{[Z]_{\text{nepolarno}}}{[\text{Z}]_{\text{polarno}}} = \frac{[Z]_{\text{org}}}{[Z]_{\text{aq}}} \qquad (2.5.)$$

Pri ekstrakciji vrste Z iz vodene u organsku fazu obje se faze pomiješaju u lijevku za odjeljivanje te snažno promućkaju kako bi se ostvarila što veća kontaktna površina između faza te brzo uspostavljanje ravnotežnog stanja.

Ako se volumeni organske i vodene faze označe s V_{org} i V_{aq}, moguće je, poznajući volumene faza i koeficijent odjeljivanja, računati udjel vrste Z koji je prešao u organsku fazu (*p*), odnosno udjel koji je zaostao u vodenoj fazi (*q*):

$$p = \frac{[\text{Z}]_{\text{org}} \times V_{\text{org}}}{[\text{Z}]_{\text{aq}} \times V_{\text{aq}} + [\text{Z}]_{\text{org}} \times V_{\text{org}}} = \frac{k_0 \times \left(V_{\text{org}} / V_{\text{aq}} \right)}{1 + k_0 \times \left(V_{\text{org}} / \text{V}_{\text{aq}} \right)} \qquad (2.6.)$$

$$q = \frac{[\mathrm{Z}]_{\mathrm{aq}} \times V_{\mathrm{aq}}}{[\mathrm{Z}]_{\mathrm{aq}} \times V_{\mathrm{aq}} + [\mathrm{Z}]_{\mathrm{org}} \times V_{\mathrm{org}}} = \frac{1}{1 + k_0 \times \left(V_{\mathrm{org}} / V_{\mathrm{aq}} \right)} \qquad (2.7.)$$

$$p + q = 1,0$$

$$p \times 100 = \% \text{ ekstrahiranog}$$

Iz izraza za računanje *p* i *q* vrijednosti uočavamo da porastom koeficijenta odjeljivanja i volumena organske faze raste uspješnost ekstrakcije.

Ako se koeficijent odjeljivanja za dvije komponente dovoljno razlikuje, moguće je njihovo odjeljivanje jednostavnom ekstrakcijom (jednokratnom ili višekratnom).[1]

2.1.2. Uspješnost odjeljivanja iona metala ekstrakcijom

Uspješnost odjeljivanja iona metala, osim određenim konstantnim veličinama, određena je i pH vrijednošću vodene faze i koncentracijom liganda izvorno dodanog u organsku ili vodenu fazu.

Izborom odgovarajuće pH-vrijednosti mogu se ostvariti uvjeti pri kojima se raspodjele analitičkih koncentracija, R_{c}, iona metala koji grade komplekse s istim ligandom znatno razlikuju pa je moguće njihovo ekstrakcijsko razlučivanje.

2.2. Kromatografsko odjeljivanje

Kromatografija je fizikalna metoda odjeljivanja komponenata smjese na temelju različite raspodjele komponenata između dviju faza, nepokretne (stacionarne) i pokretne (mobilne).

Komponente iz smjese razdvajaju se na temelju njihovog većeg ili manjeg afiniteta prema nepokretnoj fazi.

Raspodjela otopljenog između nepokretne i pokretne faze može se ilustrirati sljedećom ravnotežom:[1]

$$\mathrm{Z(pokretna,P)} \underset{\longleftarrow}{\overset{k_R}{\longrightarrow}} \mathrm{Z(nepokretna,N)} \qquad (2.8.)$$

koju kontrolira termodinamički koeficijent raspodjele, k^0_{R}, ili, u zadanim uvjetima, koncentracijski koeficijent raspodjele, k_{R} .[2]

$$k^0_{\mathrm{R}} = \frac{(\alpha_Z)_{\mathrm{N}}}{(\alpha_Z)_{\mathrm{P}}}$$
$$k_{\mathrm{R}} = \frac{(c_Z)_{\mathrm{N}}}{(c_Z)_{\mathrm{P}}} = \frac{c_N}{c_P} \qquad (2.9.)$$

Ne postoji nijedna uspješnija analitička tehnika za odjeljivanje pojedinih vrsta iz složenih smjesa. Upravo je kromatografija temelj današnjih analitičkih tehnika odjeljivanja.

Jedna od osnovnih podjela jest s obzirom na način ostvarivanja kontakta između pokretne i nepokretne faze, prema kojemu razlikujemo kolonsku i plošnu kromatografiju.

U kolonskoj kromatografiji nepokretna se faza nalazi u uskoj cjevčici (koloni) kroz koju prolazi pokretna faza djelovanjem gravitacije ili pod utjecajem primijenjenog tlaka.

Nepokretna faza u kolonskoj kromatografiji jesu čvrste čestice, odnosno tanak sloj tekućine nanesen na stjenku kolone ili pak na čvrste čestice.

Uzorak se dodaje na vrh kolone, a može biti u čvrstom ili tekućem stanju. Ako je uzorak u čvrstom stanju, mora biti topljiv u pokretnoj fazi.

Pri plošnoj kromatografiji nepokretna je faza kromatografski papir ili sloj sorbensa nanesen na čvrst nosač (staklenu, metalnu ili plastičnu pločicu).

S obzirom na prirodu ravnoteže između pokretne i nepokretne faze, kromatografske se tehnike mogu podijeliti na: razdjelnu kromatografiju, adsorpcijsku kromatografiju, afinitetnu kromatografiju i kromatografiju isključenjem te kromatografiju ionskom izmjenom.[2]

2.2.1. Plošna kromatografija

Postoje dvije vrste plošne kromatografije, papirna i tankoslojna kromatografija. Kod papirne kromatografije nepokretna faza je celuloza koja je sadržana u papiru, dok je kod tankoslojne kromatografije nepokretna faza nanesena kao tanki homogeni sloj sorbensa na inertnu podlogu.

Nepokretna faza se sastoji od fino usitnjenog praha (dimenzija čestica od 5 do 50 μm). To može biti adsorbens, ionska smola, molekulsko sito ili pak može služiti kao podloga za tekući film.

2.2.2. Razvijanje kromatograma

Za praktičnu izvedbu kromatografskog postupka potrebna je sljedeća oprema:

- Kromatografske ploče
- Komore za razvijanje kromatograma
- Prskalice za vizualizaciju kromatograma
- Uređaj za nanošenje uzorka na kromatografsku podlogu
- UV svjetiljka za tankoslojnu kromatografiju
- Sušilo
- Instrument za kvantifikaciju

Nužno je da laboratorij za kromatografsku analizu ima digestor u kojemu se, zbog otrovnosti aerosola otapala, preporučuje razvijanje kromatograma i vizualizacija mrlja prskanjem. U nekim je slučajevima važno da se u laboratoriju mogu razvijati kromatogrami u inertnoj atmosferi ili pak zaštićeni od svjetlosti.

Izvedba kromatografskog postupka odvija se u tri faze:

- Faza priprave
- Razvijanje kromatograma
- Završna faza

U pripremnoj se fazi priređuju slojevi na pločama ili izabiru tvornički pripravljene ploče. U ovu je fazu uključena i priprava kromatografskog uzorka te priređivanje razvijača i zasićivanje komore za razvijanje.

Razvijanje kromatograma glavni je dio postupka u kojemu dolazi do razlučivanja sastojaka.

U završnoj se fazi kromatografski sloj suši, poslije čega slijedi detekcija, odnosno kvantifikacija te obrada podataka.

Nanošenje uzorka:

Vrlo mali volumen uzorka čije se komponente žele odijeliti nanosi se na nepokretnu fazu, na točno označenu mjestu, oblikom točke ili vrlo uske linije (vrpce) kako bi se zadovoljili zahtjevi za minimalnom količinom i homogenom razdiobom uzorka na početku. Pločica ili papir uroni se u komoru za razvijanje kromatograma na čijem se dnu nalazi pogodno otapalo (**razina otapala mora biti ispod točke/linije na koju je nanesen uzorak**). Otapalo (pokretna faza) pod djelovanjem kapilarnih sila putuje poroznim sorbensom noseći sa sobom različitim brzinama sve komponente uzorka. Dobro je da otapalo, u kojemu uzorak mora biti dobro topljiv, bude male viskoznosti i lako hlapljiv nakon nanošenja. Zbog boljeg raspoređivanja uzorka, otapalo mora imati i moć prodiranja u sloj sorbensa.

Kada pokretna faza dosegne vrh pločice (što se označuje kao fronta pokretne faze), kromatografska ploča se vadi iz otapala i suši.

2.2.3. Određivanje odijeljenih komponenti

Većina tvari koje se odjeljuju plošnom kromatografijom nije obojena te je nakon završenog kromatografskog procesa odijeljene slojeve na kromatogramu nužno detektirati. To možemo vizualno: promatranje kromatograma uz bijelu ili UV svjetlost, ali može se primijeniti i instrumentalna detekcija. Često se vizualizacija može postići djelovanjem reagensa na odijeljenu vrstu, pri čemu se pojavljuju novi, obojeni spojevi ili spoj koji se može vidjeti djelovanjem UV zračenja.[2]

Vizualna detekcija:

Obojene tvari apsorbiraju dio bijele (polikromatske) svjetlosti u vidljivom području. Zaostalo komplementarno zračenje reflektira se i može se vidjeti prostim okom. Bezbojne tvari apsorbiraju kraće valne duljine pa se detektiraju UV osjetljivim detektorom.[3]

Postkromatografska kemijska pretvorba (derivatizacija):

Postupak koji se koristi za prevođenje bezbojnih sastojaka u obojeni oblik. Cilj kemijske reakcije nakon kromatografiranja:

- Vizualizacija odijeljenih sastojaka
- Porast selektivnosti
- Poboljšanje detekcije

Jedan od načina izazivanja kemijske reakcije jest prskanje.

Prskanje:

Najčešće se mrlje izazivaju prskanjem kromatograma fino raspršenom otopinom reagensa ili indikatora koji reagiraju s analitom. U tu se svrhu koriste prskalice različitih konstrukcija. Neke se reakcije zbivaju u hladnom, a neke zahtijevaju zagrijavanje.

Pri prskanju s agresivnim reagensima treba paziti da sorbens ne sadržava vezivo organskog podrijetla. Reagencije mogu biti specifične ili selektivne.

Prilikom prskanja kromatograma treba se držati ovih pravila:[2]

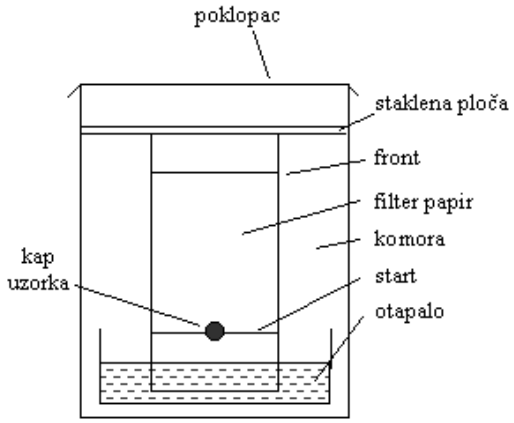
- Prskati treba cijelu površinu jednolično, a ne samo područje gdje se očekuje mrlja
- Prskati valja u digestorima ili posebnim komorama
- Udaljenost prskalice od ploče treba biti oko 30 cm
- Prskanje treba obustaviti kada se sloj na ploči navlaži i ponoviti tek kada se ploča osuši

2.2.4. Kromatogram kod plošne kromatografije

U plošnoj kromatografiji pojam kromatogram može se odnositi na papir ili tanki sloj na kojemu su razdvojene zone.

Veličine koje se mogu iščitati iz plošnog kromatograma jesu pomak pokretne faze (udaljenost od startne linije do fronta pokretne faze) i pomak pojedine komponente (udaljenost od startne linije do sredine mrlje ispitivane komponente). Omjer puta koji je prošla ispitivana komponenta uzorka i puta otapala iskazuje se faktorom zaostajanja R_F.

R_F je temeljni parametar koji se upotrebljava za karakterizaciju položaja komponente uzorka. Vrijednost faktora zaostajanja, R_F, kreće se od 0 do 1. Ako je vrijednost 0, onda komponenta uzorka uopće ne putuje od startne linije, a ako je 1, onda se tijekom razvijanja kromatograma komponenta ne veže za nepokretnu fazu, odnosno putuje brzinom pokretne faze.[3]



Slika 2.1. Prikaz razvijanja kromatograma kod plošne kromatografije

2.3. Ionski izmjenjivači

Izmjenjivači iona u laboratorijskom radu i industrijskoj praksi služe za potrebe omekšavanja, demineralizacije i deionizacije vode. U analitičkom se laboratoriju mogu koristiti za odjeljivanje (razdvajanje) iona metala iz otopine uzorka kao i za povećanje koncentracije analita prije određivanja. Izmjenjivač iona jest u vodi netopljiva tvar, prirodna ili sintetizirana, a ima sposobnost izmjene iona iz vlastite strukture s ionima iz otopine.[1]

Izmjenjivači iona polimerni su organski spojevi velike molekulske mase koji posjeduju karakteristične funkcijske skupine.

Često su to kopolimeri stirena i divinilbenezna netopljivi u vodi i u određenom broju organskih otapala. Ionizirajuće funkcijske skupine (kationske ili anionske $-SO_3H$, -COOH, $-N(CH_3)OH$ i druge) smještene su na skeletu izmjenjivača iona. Funkcijske skupine vezane za polimerni lanac u ioniziranom su obliku. Dio ionizirane funkcijske skupine trajno se drži polimernog skeleta, a protuioni su u kontaktnoj tekućoj fazi spremni za reverzibilnu izmjenu s ionima iz otopine.

U procesu izmjene iona uspostavlja se heterogena ravnoteža. Ovisno o obilježjima funkcijske skupine i vrsti ion-izmjenjivačkoga procesa izmjenjivači iona u osnovi se označuju kao kationski ili anionski. Kada gledamo s obzirom na prirodu i jakost funkcijske skupine, odnosno stupanj ionizacije, izmjenjivači iona uobičajeno se označuju kao jako kiseli, slabo kiseli, jako bazni ili slabo bazni.

Ioni izmjenjivača mogu uspostaviti sljedeće ravnoteže na granici čvrsto – tekuće:

$$RSO_3H+NaCl \rightleftarrows RSO_3Na+HCl \quad (2.10.)$$

$$2RSO_3Na+CaCl_2 \rightleftarrows (RSO_3)_2Ca+2NaCl \quad (2.11.)$$

$$RN(CH_3)_3OH+HCl \rightleftarrows RN(CH_3)_3Cl+H_2O \quad (2.12.)$$

$$RN(CH_3)_3Cl+NaNO_3 \rightleftarrows RN(CH_3)_3NO_3+NaCl \quad (2.13.)$$

U gornjim ravnotežama R označuje dio polimera koji ne sudjeluje u procesu izmjene iona.[1]

2.3.1. Priprava izmjenjivača iona

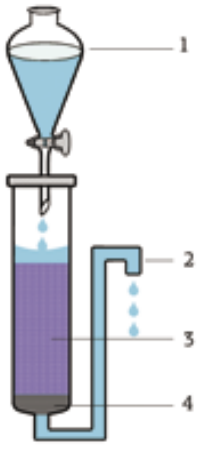
Komercijalno dostupan izmjenjivač iona pripremi se u čaši ili u koloni. Kolona je opremljena preljevnom cjevčicom pa je na taj način omogućeno trajno močenje i bubrenje izmjenjivača, što osigurava njegovu spremnost za analitičku primjenu.

U prvom se koraku izmjenjivač iona potpuno prevede u kiseli oblik, što praktički znači da je kod svih funkcijskih skupina protuion H^+. Za određivanje kapaciteta izmjenjivača u sljedećem koraku iz lijevka za odjeljivanje kroz kolonu s izmjenjivačem propusti se veliki volumen otopine natrijevog klorida. Otopina će na izlasku iz kolone uz natrijev klorid sadržavati i H^+ koji su posljedica izmjene iona.

Kapacitet izmjenjivača se izražava kao množina hidronijevih iona po jedinici mase izmjenjivača (mmol g^{-1}). Postupak određivanja kapaciteta može se prikazati preko sljedećih ravnoteža:[1]

Izmjena iona: $RSO_3H+NaCl \rightleftarrows RSO_3Na+HCl$ (2.14.)

Titracija: $HCl+NaOH \rightarrow NaCl+H_2O$ (2.15.)



Slika 2.2. Prikaz izmjenjivača iona. S dopuštenjem autora, Nj. Radić, L. Kukoč Modun , *Uvod u analitičku kemiju*, Školska knjiga,d.d., Zagreb, 2016

2.4. Slijedno razdjeljivanje kationa i aniona

ANALIZA KATIONA

Kationi su podijeljeni u 6 analitičkih skupina prema tzv. hidrogen-sulfidnoj metodi. Svaka skupina kationa (osim VI.) ima zajednički reagens (anion) koji sa kationima odgovarajuće skupine daje teško topljivi talog. Time se kationi pojedine skupine razdvajaju prije dokazivanja.[4]

Tablica 2.1. Analitičke skupine kationa

Skupina	Zajednički reagens	Kationi
I.	HCl / Cl^-	Pb^{2+}, Hg_2^{2+}, Ag^+
II.	H_2S (u HCl 3M) /S^{2-}	a) Cu^{2+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} b) Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}
III.	$NH_4OH + NH_4Cl$ / OH^-	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Al^{3+}
IV.	$(NH_4)_2S/S^{2-}$	Ni^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}
V.	$(NH_4)_2CO_3/CO_3^{2-}$	Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, (Mg^{2+})
VI.	Nema	Na^+, K^+, NH_4^+, Mg^{2+}

ANALIZA ANIONA

Kod sustavnog razdjeljivanja aniona najčešće primjenjujemo podjelu aniona u pet analitičkih skupina. Podjela je zasnovana na taloženju aniona pomoću grupnih reagensa. Kao reagense koristimo soli octene ili dušične kiseline. Shodno tome, acetatni ili nitratni anioni dokazuju se prije dodavanja zajedničkih reagensa.[5]

Tablica 4.2. Analitičke skupine aniona

Skupina	Zajednički reagens	Anioni
I.	$Ca(NO_3)_2$ ili $Ca(Ac)_2$	$C_2O_4^{2-}$, F^-, $C_4H_4O_6^{2-}$, BO_3^{3-}, SO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}
II.	$Ba(NO_3)_2$ ili $Ba(Ac)_2$	SO_4^{2-}, IO_3^-, CrO_4^{2-}
III.	$Cd(NO_3)_2$ ili $Cd(Ac)_2$	S^{2-}, CN^-, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$
IV.	$AgNO_3$ ili $Ag(Ac)_2$	SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, Cl^-, Br^-, I^-
V.	Nema	NO_2^-, NO_3^-, CH_3COO^-, BrO_3^-, ClO_3^-

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Odjeljivanje iona željeza i molibdena ekstrakcijom s organskim otapalom



Slika 3.1. Prikaz aparature i kemikalija potrebnih za odjeljivanje iona željeza i molibdena postupkom ekstrakcije

Potreban pribor:

- Lijevak za odjeljivanje
- Menzura
- Čaša
- Stalak s prstenom

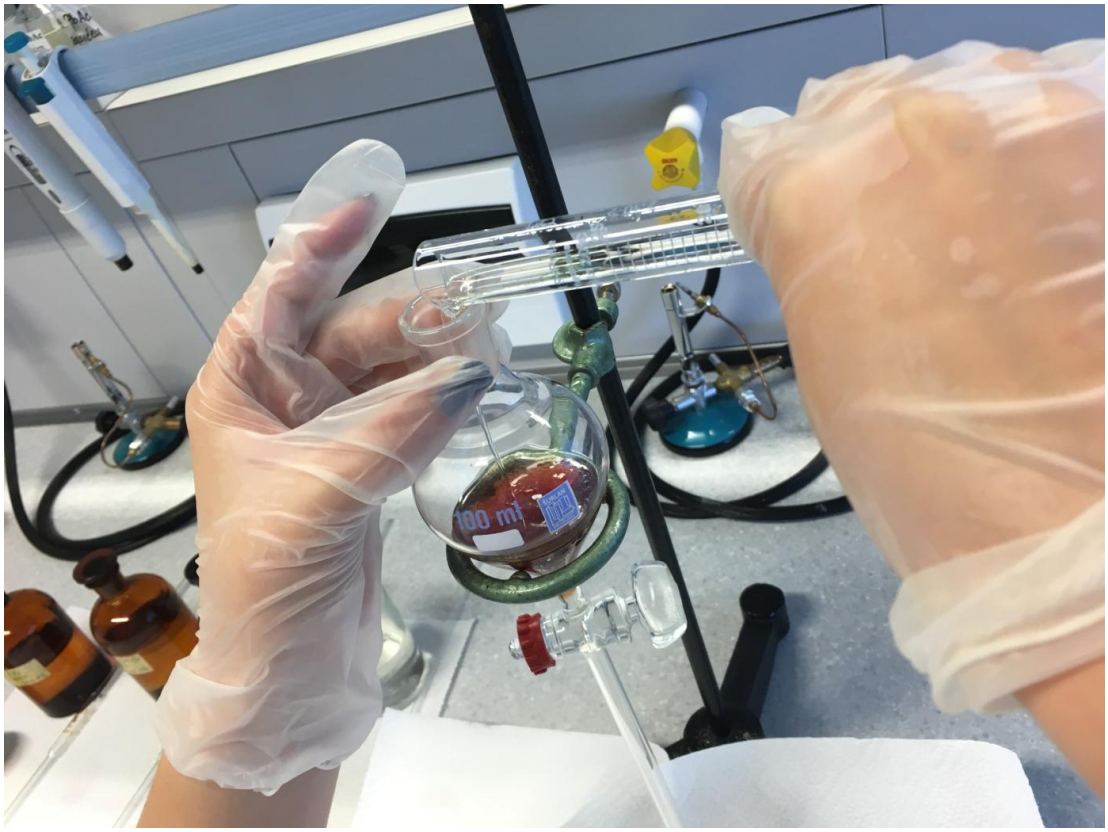
Kemikalije:

- Željezov(III) klorid heksahidrat ($FeCl_3 \times 6H_2O$)
- Amonijev molbidat tetrahidrat ($(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \times 4H_2O$)
- Kositrov(II) klorid ($SnCl_2$)
- Kalijev heksacijanoferat(III) ($K_3[Fe(CN)_6]$)
- Amonijev tiocijanat (NH_4SCN)
- Amilni alkohol

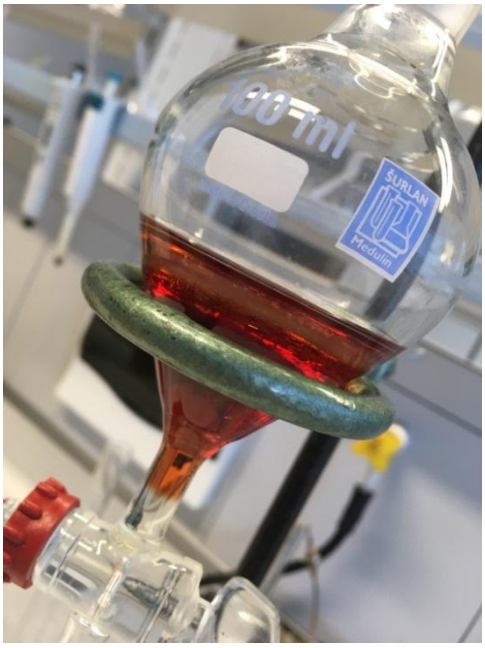
3.1.1. Postupak odjeljivanja

U lijevak za odjeljivanje menzurom se odmjeri 5 mL 0,002 mol L^{-1} $FeCl_3 \times 6H_2O$ i 5 mL 0,002 mol L^{-1} $(NH_4)_6 Mo_7O_{24} \times 4H_2O$. U lijevak se doda i 10 mL 0,25 mol L^{-1} $SnCl_2$ i 3 mL 1 mol L^{-1} NH_4SCN te se ostavi odstajati 5 minuta.

Potom se u lijevak za odjeljivanje ulije 10 mL koncentriranog amilnog alkohola. Lijevak se začepi i mučka 30 sekundi te se odloži na prsten na stalku kako bi se organska i vodena faza jasno odijelile. Donji vodeni sloj se ispusti u čisti lijevak za odjeljivanje te se doda svježih 10 mL amilnog alkohola i ponovno mućka 30 sekundi. Lijevak se odloži na prsten i pričeka da se slojevi odijele. Vodeni sloj druge ekstrakcije se ispusti u čisti lijevak za odjeljivanje te se provodi treća ekstrakcija istim postupkom dodatkom amilnog alkohola. Vodeni bezbojni sloj se ispusti u čašu, a organski slojevi se nakon svake ekstrakcije skupljaju u drugoj čaši. Potrebno je napraviti tri ekstrakcije. U posljednjem vodenom sloju, odnosno združenim organskim slojevima se dokazuju ioni molibdena, odnosno ioni željeza iz smjese uzorka.



Slika 3.2. Dodavanje amlinog alkohola pripremljenoj smjesi



Slika 3.3. Prikaz razdvajanja organskog od vodenog sloja

3.1.2. Dokazivanje molibdena i željeza

Molibden se dokazuje na način da se pomiješaju tri kapi bezbojnog vodenog sloja, jedna do dvije kapi 0,25 mol L^{-1} $SnCl_2$ te jedna do dvije kapi 1 mol L^{-1} NH_4SCN pri čemu u vodenom sloju nema reakcije odnosno ne bi je trebalo biti ako smo sve dobro odradili, a u organskom sloju dolazi do crvenog obojenja.

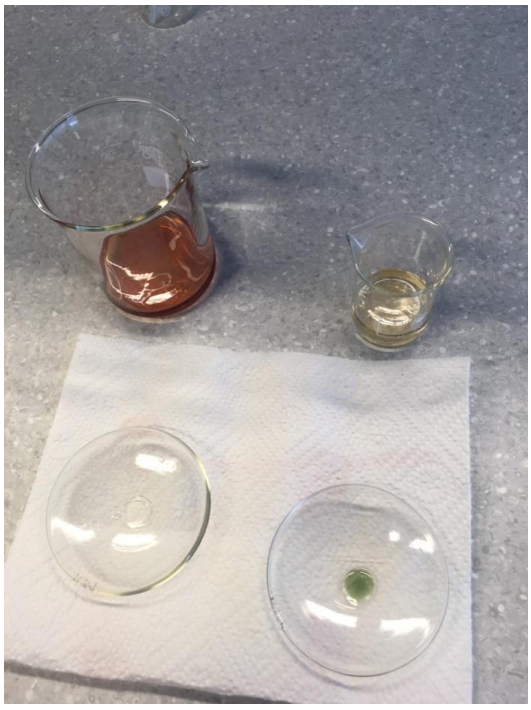
$$Mo(VI) + Sn(II) \rightleftarrows Mo(IV) + Sn(IV) \quad (3.1.)$$

$$Mo(IV) \rightleftarrows Mo(III) + Mo(V) \quad (3.2.)$$

$$Mo(III) + SCN^- \rightleftarrows Mo(SCN)_6^{3-} \text{ , crveno obojenje}^7 \quad (3.3.)$$

Željezo se dokazuje miješanjem tri kapi bezbojnog vodenog sloja i dvije kapi 0,25 mol L^{-1} $K_3[Fe(CN)_6]$ što dovodi do željene reakcije, odnosno modrog obojenja (taloga) u vodenom sloju čime je željezo dokazano.

$$Fe^{3+} + K_3[Fe(CN)_6] \rightleftarrows Fe[Fe(CN)_6] + 3K^+ \quad (3.4.)$$



Slika 3.4. Dokazani molibden i željezo

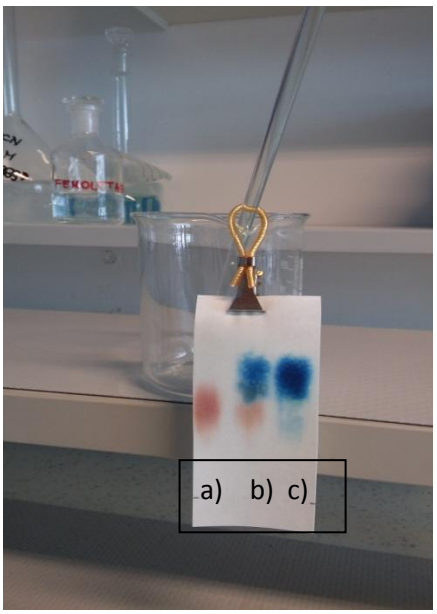
3.2. Kromatografsko razdvajanje smjese kationa željeza i bakra kromatografijom na papiru

Postupak:

Na kromatografski papir se kapilarom nanese uzorak koji sadrži bakrov(II) klorid i željezov(III) klorid, te standardnu otopinu koja sadrži $CuCl_2$ i $FeCl_3$. Uzorak i standard se nanesu 2 cm iznad donjeg ruba papira i ostave da se osuše. Zatim se kromatografski papir uroni u smjesu otapala u čaši **pazeći da je otapalo ispod mjesta nanošenja uzorka**. Otapalo je smjesa etanola, C_2H_5OH i 5 mol L^{-1} HCl u omjeru 9:1. Prati se kretanje otapala i kada fronta otapala dosegne visinu otprilike 2 cm od gornjeg ruba kromatografskog papira, razvijanje se prekida te se označi fronta otapala. Kromatogram se izvadi, osuši i poprska otopinom kalijevog heksacijanoferata(II). Kromatogram se ponovo osuši te se izmjere udaljenosti središta obojenih mrlja od označenog mjesta na kojem je nanesen uzorak. Mrlja crvene boje predstavlja razdvojenu Cu^{2+}, a mrlja modre boje predstavlja razdvojeni ion Fe^{3+}.

$$2Cu^{2+} + \left[Fe(CN)_6\right]^{4-} \rightleftarrows Cu_2\left[Fe(CN)_6\right]_{(s)} \text{ , crvena boja} \qquad (3.5.)$$

$$Fe^{3+} + K^{+} + \left[Fe(CN)_6\right]^{4-} \rightleftarrows K\left\{Fe\left[Fe(CN)_6\right]\right\}_{(s)} \text{ , modra boja} \qquad (3.6.)$$



Slika 3.5. Kromatografska ploča nakon vizualizacije, a) odijeljeni ion bakra, b) smjesa iona bakra i željeza, c) odijeljeni ion željeza

3.3. Ionski izmjenjivač, odjeljivanje i dokazivanje iona nikla i kobalta



Slika 3.6. Kemikalije i aparatura za odjeljivanje i dokazivanje iona nikla i kobalta

Potreban pribor:

- Čaša
- Stakleni štapić
- Menzura
- Kolona
- Filter papir (naborani)
- Satno stakalce

Kemikalije :

- Smola (Amberlite 400)
- Destilirana voda
- Klorovodična kiselina, HCl 3 mol L^{-1}
- Natrijev klorid, NaCl 1 mol L^{-1}
- *c* (Ni^{2+}) = 0,002 mol L^{-1}
- *c* (Co^{2+}) = 0,004 mol L^{-1}
- *c* (HCl) = 9 mol L^{-1}
- Amonijak, NH_3
- Dimetil-glioxim
- Kristalići (NH_4CNS)
- Aceton

3.3.1. Priprema ionskog izmjenjivača za upotrebu

Prije korištenja anionsku smolu treba izbubriti – namočiti u destiliranoj vodi. Tako namočena smola u destiliranoj vodi odstoji 24 sata. Na dan izvođenja eksperimenta odlije se voda iz čaše u kojoj se nalazi smola, a zatim se na izmjenjivač umjesto vode dolije 3 mol L^{-1} HCl. Izmjenjivač se miješa u čaši s 3 mol L^{-1} HCl kroz jedan sat. Kiselina se dekantira, a smola se ispire destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride. Zatim se u izmjenjivač doda 1 mol L^{-1} NaCl i miješa u čaši jedan sat. NaCl se dekantira, a smola ponovno ispire destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride. Prije punjenja kolone u kolonu se ulije 5 mL destilirane vode, a zatim se pomoću staklenog štapića ugura malo vate sasvim do pipca tako da je taj čep vate sasvim prekriven vodom. Prilikom namještanja vate ona se ne smije previše nabiti kako otopina ne bi teško kapala. Isprana smola se prelije destiliranom vodom, promiješa i zajedno s vodom prenese u kolonu. Nakon što je kolona ispunjena smolom do 1 cm ispod proširenja, ispusti se tekući dio (destilirana voda) do kraja kolone. U kolonu se zatim ulije 9 mol L^{-1} HCl tako da razina kiseline bude 3-4 cm iznad smole. Otopina se miješa staklenim štapićem u koloni desetak minuta, a zatim se doda još 10 ml 9 mol L^{-1} HCl. Razina eluensa (9 mol L^{-1} HCl) se ispusti do 1 cm iznad razine smole maksimalnom brzinom protoka nakon čega je kolona spremna za upotrebu.

3.3.2. Odjeljivanje i dokazivanje iona nikla i kobalta

Odmjeri se 30 mL smjese metalnih iona Ni^{2+}, koncentracije 0,002 mol L^{-1}, i Co^{2+}, koncentracije 0,004 mol L^{-1} te pažljivo ispusti u kolonu. Vrlo je važno da razina tekućine u koloni nikad ne padne ispod gornje površine smole, odnosno razina treba biti cca 1 cm iznad smole. Iz tog razloga po potrebi dolijevamo 9 mol L^{-1} HCl.

Sakuplja se po 5 mL otopine i u svakoj se frakciji dokazuje nikal. U 9 mol L^{-1} HCl mediju nikal prolazi kroz anionsku smolu. Uzima se ukupno 12 frakcija, a reakcije na nikal su u prvim frakcijama negativne.



Slika 3.7. Negativna reakcija na kloride



Slika 3.8. Pozitivna reakcija na kloride

Kao što je već rečeno, izmjenjivač se miješa u čaši s 3 mol L^{-1} HCl kroz jedan sat nakon čega se kiselina dekantira, a smola ispire destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride. Zatim se u izmjenjivač doda 1 mol L^{-1} NaCl i miješa u čaši jedan sat. NaCl se dekantira, a smola ponovno ispire destiliranom vodom do negativne reakcije na kloride. Tek nakon što je postignuta negativna reakcija na kloride kolonu možemo puniti i nastaviti nesmetano sa odijeljivanjem nikla i kobalta.

Dokazivanje nikla:

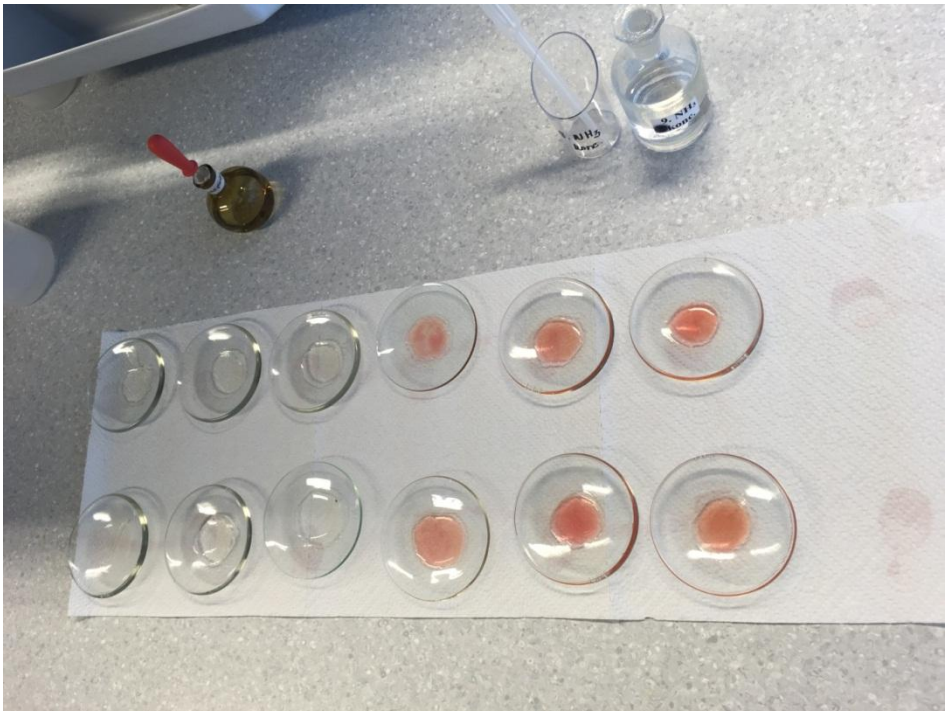
Četiri kapi frakcije + 8 kapi koncentriranog NH_3 + dvije kapi dimetil-glioxima $\rightarrow$ ružičasto-crveni talog na stanom stakalcu.

$$2DMG + Ni^{2+} \xrightarrow{NH_3} Ni(DMG)_2(s) + 2H^+ \qquad (3.7.)$$

Da bi nikal potpuno isprali s kolone potrebno je menzurom odmjeriti još 20 mL 9 mol L^{-1} HCl, a zatim se kiselina ispusti do 1 cm iznad razine smole. Kada je sav nikal ispran započinjemo s eluacijom kobalta.

U kolonu se iznad 9 mol L^{-1} HCl ulije cca 40 mL 3 mol L^{-1} HCl pri čemu smola malo pozeleni. Kroz kolonu se ispusti 9 mol L^{-1} HCl pazeći da ne isteče 3 mol L^{-1} HCl (vidljivo prema boji; žuto-zelena) kako se ne bi izgubio kobalt. Razina 3 mol L^{-1} HCl treba biti najmanje 1 cm iznad smole. Sakupljaju se frakcije po 5 mL u kojima se prati intenzitet reakcije kobalta sa SCN^- . Uzima se ukupno 12 frakcija. Kada reakcije na kobalt postanu negativne, kobalt je ispran s kolone i odjeljivanje je završeno.

$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftarrows Co(SCN)_4^{2-} \qquad (3.8.)$$



Slika 3.9. Slijedno dokazivanje iona nikla

Dokazivanje kobalta:

Tri kapi frakcije + kristali NH_4CNS + 0,5 mL acetona $\rightarrow$ blijeda azurna plava boja

$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightleftarrows Co(SCN)_4^{2-} \quad (3.9.)$$



Slika 3.10. Slijedno dokazivanje iona kobalta

Regeneracija smole:

Smola se izvadi iz kolone u čašu od 600 mL te se ispere i namoči u destiliranoj vodi. Profiltrira se kroz naborani papir i tako na filtar papiru ostavi sušiti, a zatim se prebaci u plastične posudice.

3.4. Slijedno razdjeljivanje kationa i aniona

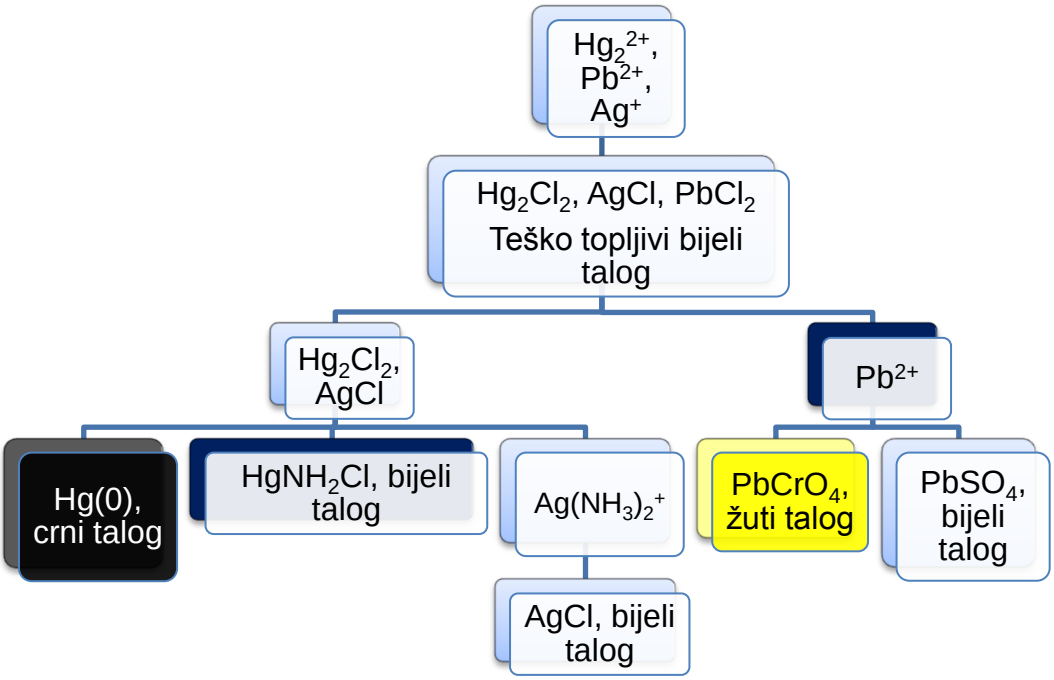
Kompletna analiza uzorka zahtijeva određivanje kvalitativnog i kvantitativnog sastava uzorka. Kruti uzorak treba prevesti u otopinu i odrediti sastav. Nije moguće izravno, u izvornoj otopini, dokazati prisutnost različitih aniona ili kationa, bez prethodnog razdvajanja, jer prisutne vrste jedne drugima smetaju. S nekim reagensom može reagirati više aniona (kationa) na jednak ili sličan način, pa je teško ili nemoguće analizirati takav uzorak iz izvorne otopine bez prethodnog razdvajanja. Iz tog razloga su kationi podijeljeni u manje skupine na temelju taloženja sa zajedničkim taložnim reagensom koji kationе izdvaja iz otopine u obliku teško

topljivog taloga. Na ovaj način kationi su podijeljeni u šest skupina, dok se anioni dijele u pet skupina.

Uz pomoć zajedničkoga, specifičnoga, taložnog reagensa (navedenog u 4. poglavlju) kationi se prvo odijele taloženjem u skupine, a potom se unutar skupine mogu dokazati uz pomoć specifičnih reakcija.

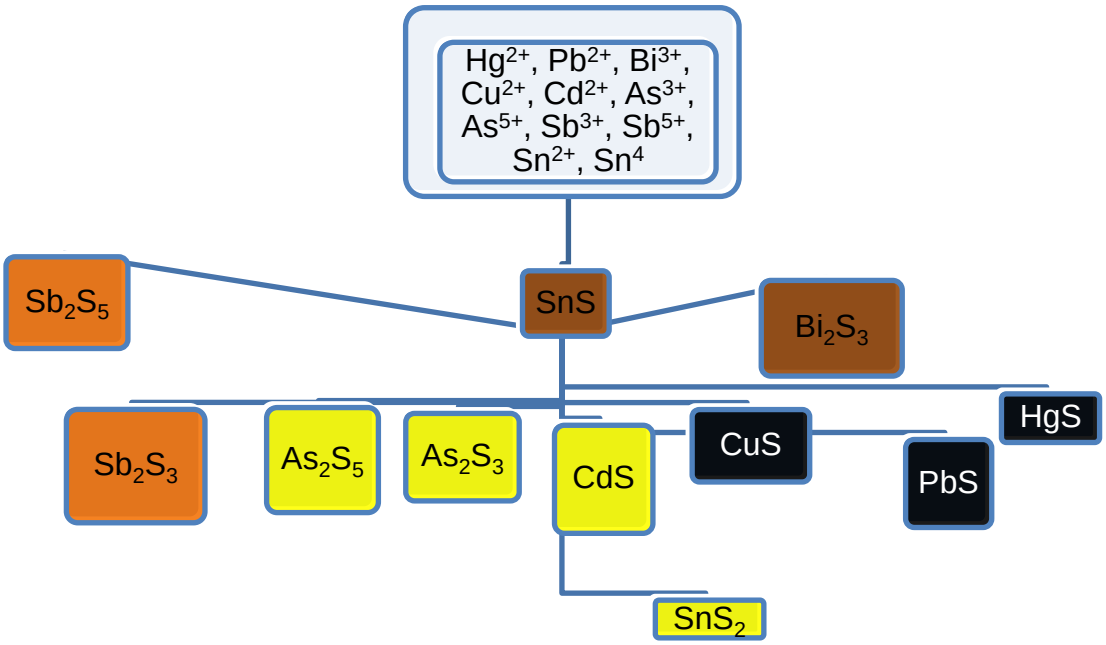
Kationi:

- Kationi I. skupine talože se u obliku teško topljivih klorida



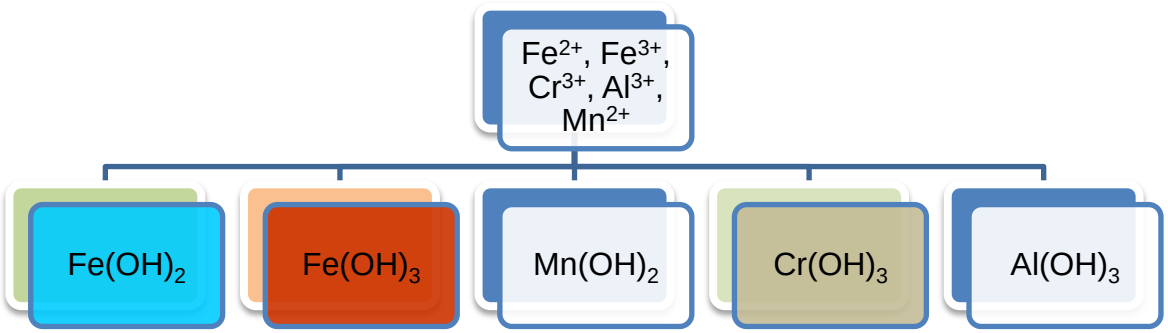
Kationi I. skupine prvo reagiraju s HCl (6 mol dm^{-3}) pri čemu daju teško topljivi bijeli talog. Dodatkom vruće H_2O u dobivene taloge, jedino dolazi do otapanja $PbCl_2$. Nadalje Pb^{2+} reagira sa kalijevim dikromatom i natrijevim acetatom pri čemu nastaje žuti talog $PbCrO_4$, a reakcijom Pb^{2+} sa H_2SO_4 (3 mol dm^{-3}) nastaje bijeli talog $PbSO_4$. S druge strane u preostala dva taloga se dodaje koncentrirani amonijak pri čemu dolazi do nastanka kompleksa koji dalje u reakciji sa koncentriranom HNO_3 daje bijeli talog $HgNH_2Cl$. Reakcijom živina(I) klorida sa koncentriranim amonijakom dolazi do disproporcioniranja žive pri čemu nastaju crni talog (elementarna živa) i bijeli talog $HgNH_2Cl$.[4]

- Kationi II. skupine talože se u obliku teško topljivih sulfida



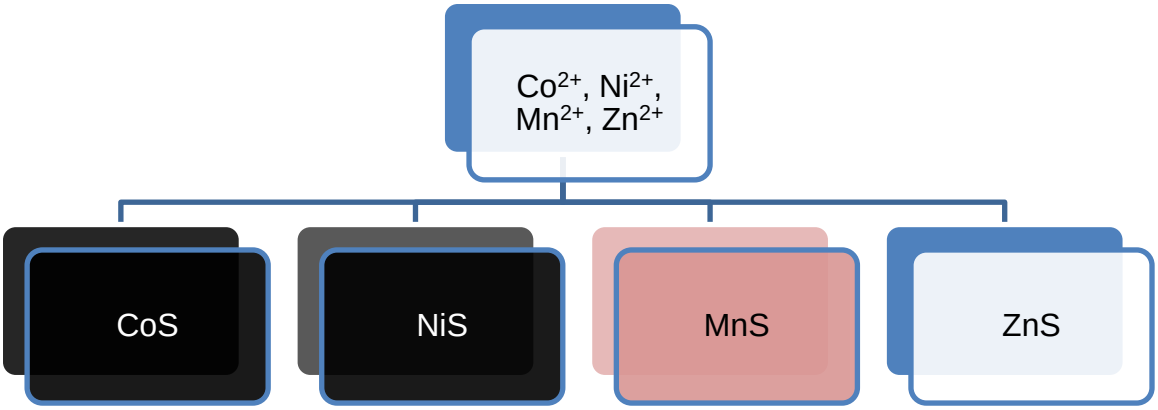
Kationi II. Skupine dodatkom $(NH_4)_2S$ daju teško topljive taloge žute, narančaste, smeđe i crne boje. Daljnjim dodatkom $(NH_4)_2S_x$ u tako dobivene taloge dolazi do podjele II. skupine na: II A skupinu, sulfobaze, koju čine HgS, PbS, Bi_2S_3, CuS i CdS te na II B skupinu, sulfokiseline, koju čine AsS^{4-}, SbS_4^{3-} te SnS_3^{2-}.

- Kationi III. skupine talože se u obliku teško topljivih hidroksida



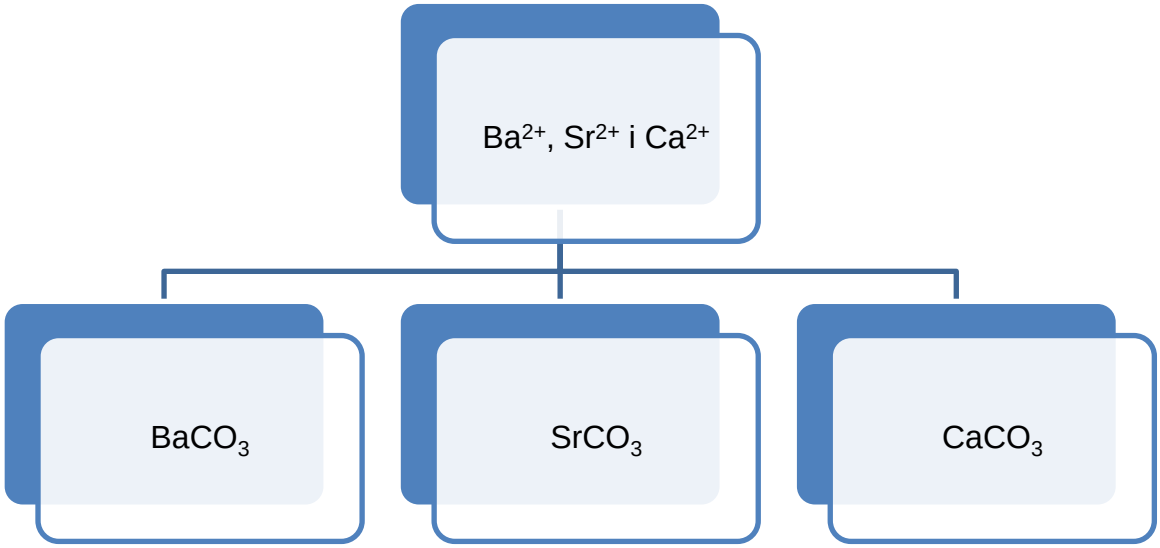
Kationi III. skupine s NH_4OH/NH_4Cl daju plavo-zeleni talog $Fe(OH)_2$, crveno-smeđi talog $Fe(OH)_3$, bijele taloge $Mn(OH)_2$ i $Al(OH)_3$ te sivo-zeleni talog $Cr(OH)_3$.

- Kationi IV. skupine talože se u obliku teško topljivih sulfida (lužnati medij)



Kationi IV. skupine dodatkom $(NH_4)_2S$ daju crne-sive taloge CoS i NiS, ružičasti talog MnS te bijeli talog ZnS.

- Kationi V. skupine talože se u obliku teško topljivih karbonata

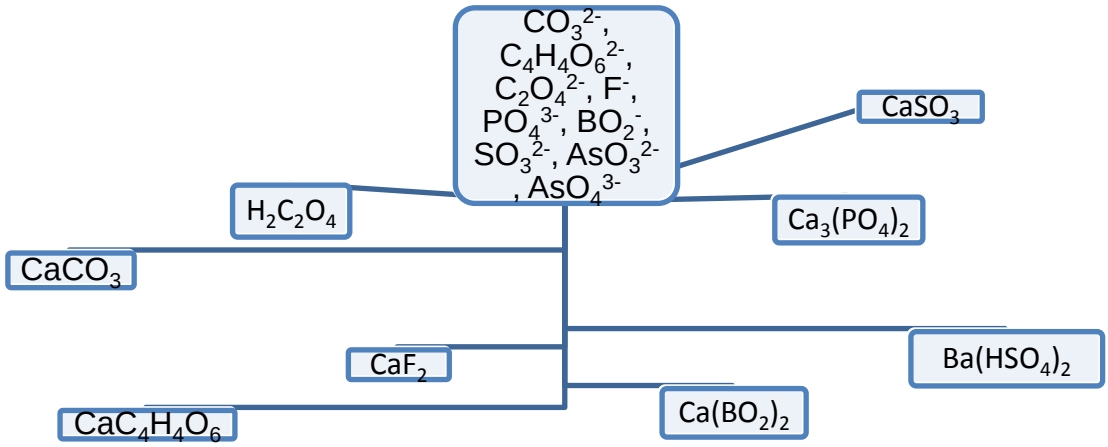


Dodatak $(NH_4)_2CO_3$, NH_3 i NH_4Cl kationima V. skupine rezultira nastajanjem bijelih taloga $BaCO_3$, $SrCO_3$ i $CaCO_3$.

- Kationi VI. skupine nemaju zajednički taložni reagens, pa se dokazuju pojedinačnim reakcijama

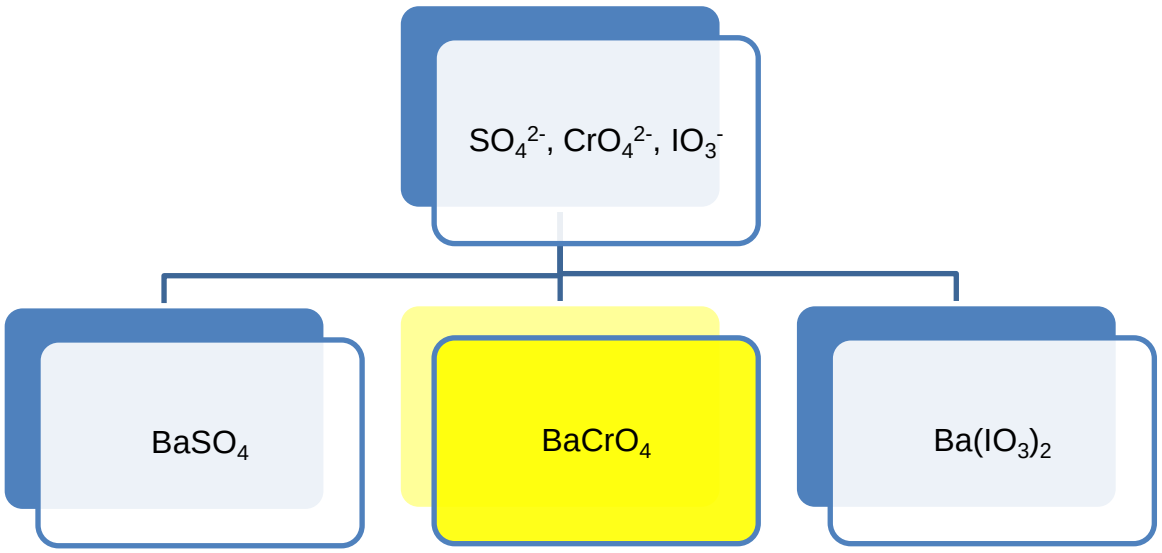
Anioni:

- Anioni I. skupine talože se u obliku teško topljivih soli kalcija

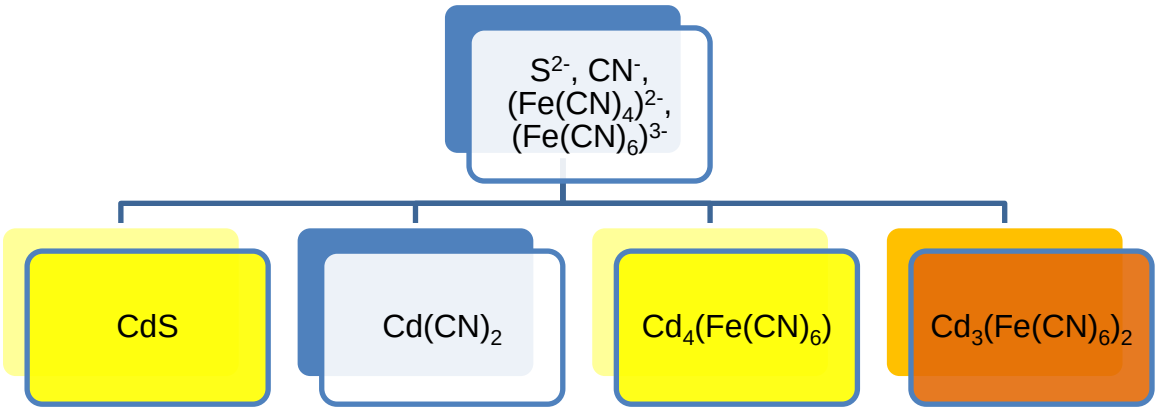


Svi daju bijeli talog.

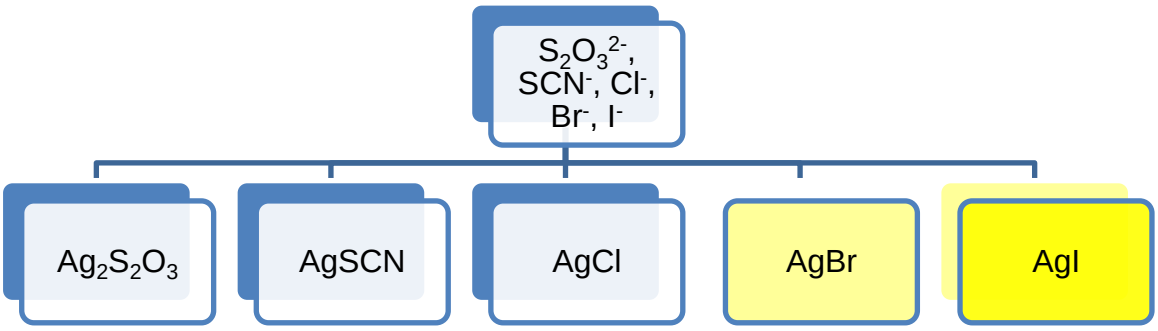
- Anioni II. skupine talože se u obliku teško topljivih soli barija



- Anioni III. skupine talože se u obliku teško topljivih soli kadmija



- Anioni IV. skupine talože se u obliku teško topljivih soli srebra



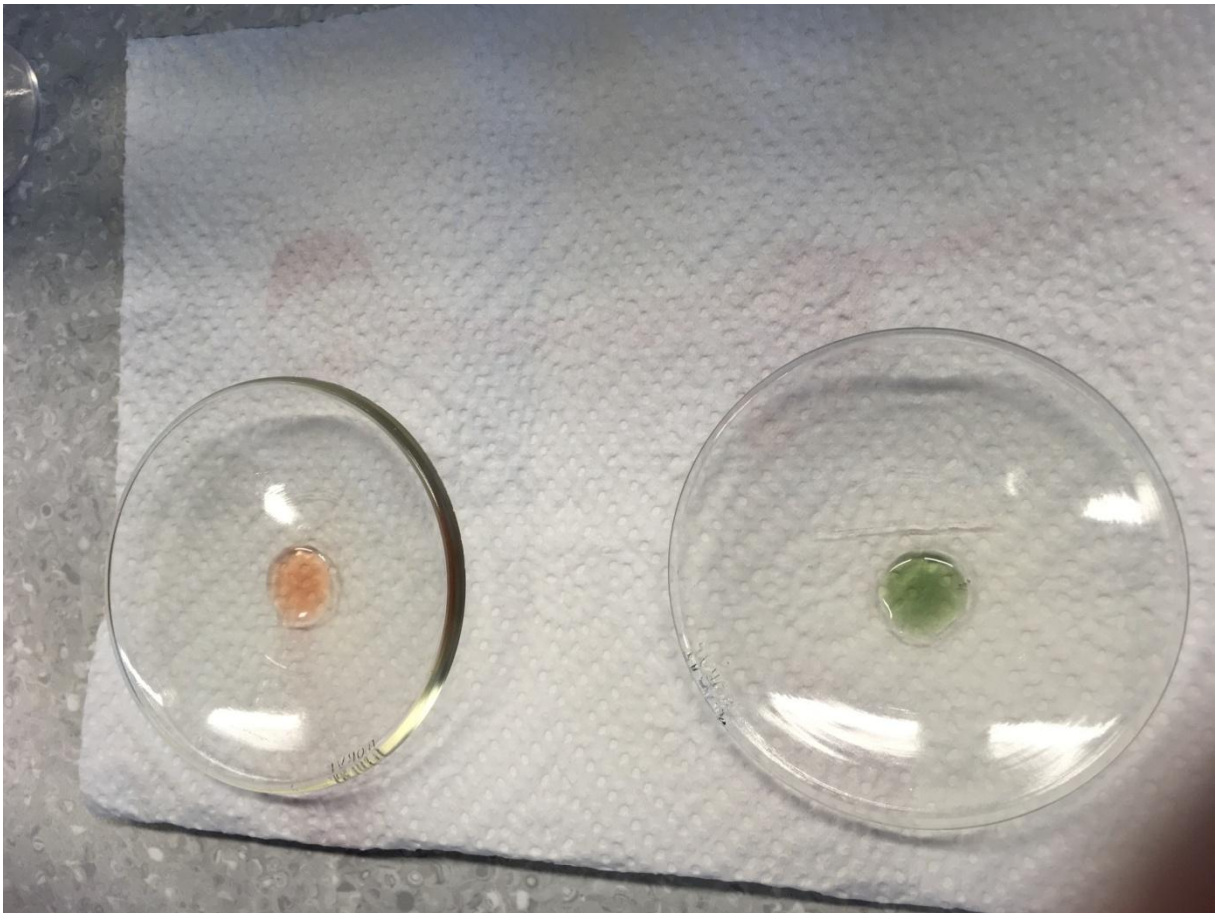
- Anioni V. skupine nemaju zajednički taložni reagens

4. Rezultati i rasprava

4.1. Ekstrakcijsko odjeljivanje molibdena i željeza

Reakcijom triju kapi bezbojnog vodenog sloja i jedne do dvije kapi 0,25 mol L^{-1} $SnCl_2$ te jedne do dvije kapi 1 mol L^{-1} NH_4SCN dolazi do crvenog obojenja u organskom sloju (dokaz prisutnosti molibdena). Dok reakcijom triju kapi vodenog sloja i dviju kapi 0,25 mol L^{-1} $K_3[Fe(CN)_6]$ dolazi do modrog obojenja (taloga) što je dokaz prisutnosti iona željeza u vodenom sloju.

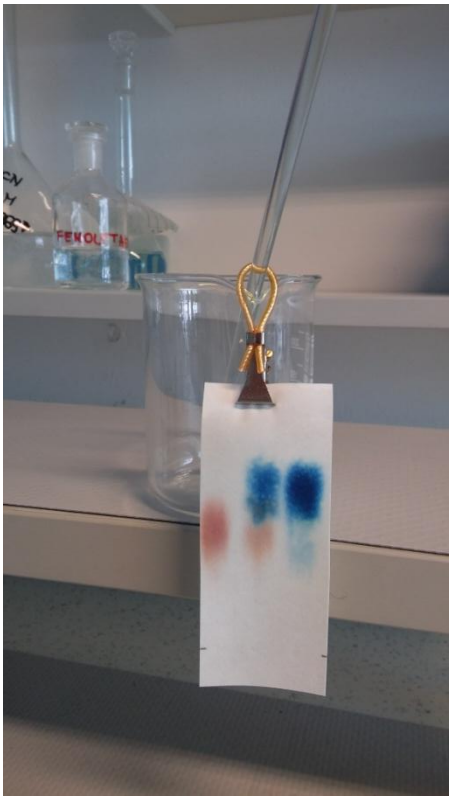
Iz sljedećih slika možemo zaključiti da je eksperiment dobro obavljen i da su rezultati potkrijepili teorijske činjenice.



Slika 4.1. Rezultat ekstrakcije; dokazani molibden, (crveno), u organskom sloju i željezo, (modro), u vodenom sloju

4.2. Kromatografsko razdvajanje smjese kationa željeza i bakra kromatografijom na papiru

Prateći postupak naveden u poglavlju 3.2. dobili smo slijedeći rezultat:



Slika 4.2. Kromatografska pločica nakon vizualizacije

Mrlja crvene boje predstavlja razdvojeni ion bakra(II), a mrlja plave boje predstavlja razdvojeni ion željeza(III).

Nakon provedene vizualizacije i sušenja kromatograma obavljeno je mjerenje udaljenosti koje su poslužile za izračunavanje R_F vrijednosti svake komponente.

R_F vrijednost računa se prema izrazu:

$$R_F = \frac{d_1}{d_2}, \text{ gdje je:} \qquad (4.1.)$$

d_1 (udaljenost od početne točke do sredine mrlje)

d_2 (udaljenost od početne točke do fronte otapala)

PRORAČUN:

d_1 (željeza) = 5,6 cm

d_1 (bakra) = 4,0 cm

d_2 = 8,4 cm

Iz čega slijedi:

$$R_F(\text{željezo}) = \frac{5{,}6\ \text{cm}}{8{,}4\ \text{cm}} = 0{,}66$$
$$R_F(\text{bakar}) = \frac{4\ \text{cm}}{8{,}4\ \text{cm}} = 0{,}47 \qquad (4.2.)$$

Ponovljivost R_F vrijednosti je teško postići zbog nekoliko razloga:

- Utjecaj veličine čestica zbog različite kvalitete sorbensa
- Debljina sloja koja varira zbog načina priprave sloja
- Aktivnost sloja koja ovisi o vremenu i temperaturi zagrijavanja te načinu čuvanja kromatografskih ploča do uporabe
- Relativna vlažnost koja utječe na aktivnost sloja pri čuvanju i nanošenju
- Količina nanesene tvari koja ne bi smjela prelaziti 10-20 μg
- Kvaliteta otapala koju treba nadzirati
- Temperatura
- Ravnoteža između razvijača i njegovih para

Ponovljivost i usporedivost R_F vrijednosti može se poboljšati ako se standardne uzorke nanosi uvijek na istu pločicu i na isti položaj kao ispitivanu supstanciju te ih se kromatografira istovremeno i pod istim uvjetima.[2]

4.3. Odjeljivanje i dokazivanje iona nikla i kobalta metodom ionske izmjene

Nakon pripreme smole na već prethodno opisan način, bilo je moguće napuniti kolonu. Nakon što smo kolonu napunili smolom do 1 cm ispod proširenja, ispustili smo tekući dio (destiliranu vodu) do kraja kolone. Nakon toga je u kolonu dodana 9 mol dm^{-3} HCl. Razina eluensa (9 mol dm^{-3} HCl) se ispustila do 1 cm iznad razine smole maksimalnom brzinom protoka nakon čega je kolona bila spremna za upotrebu.

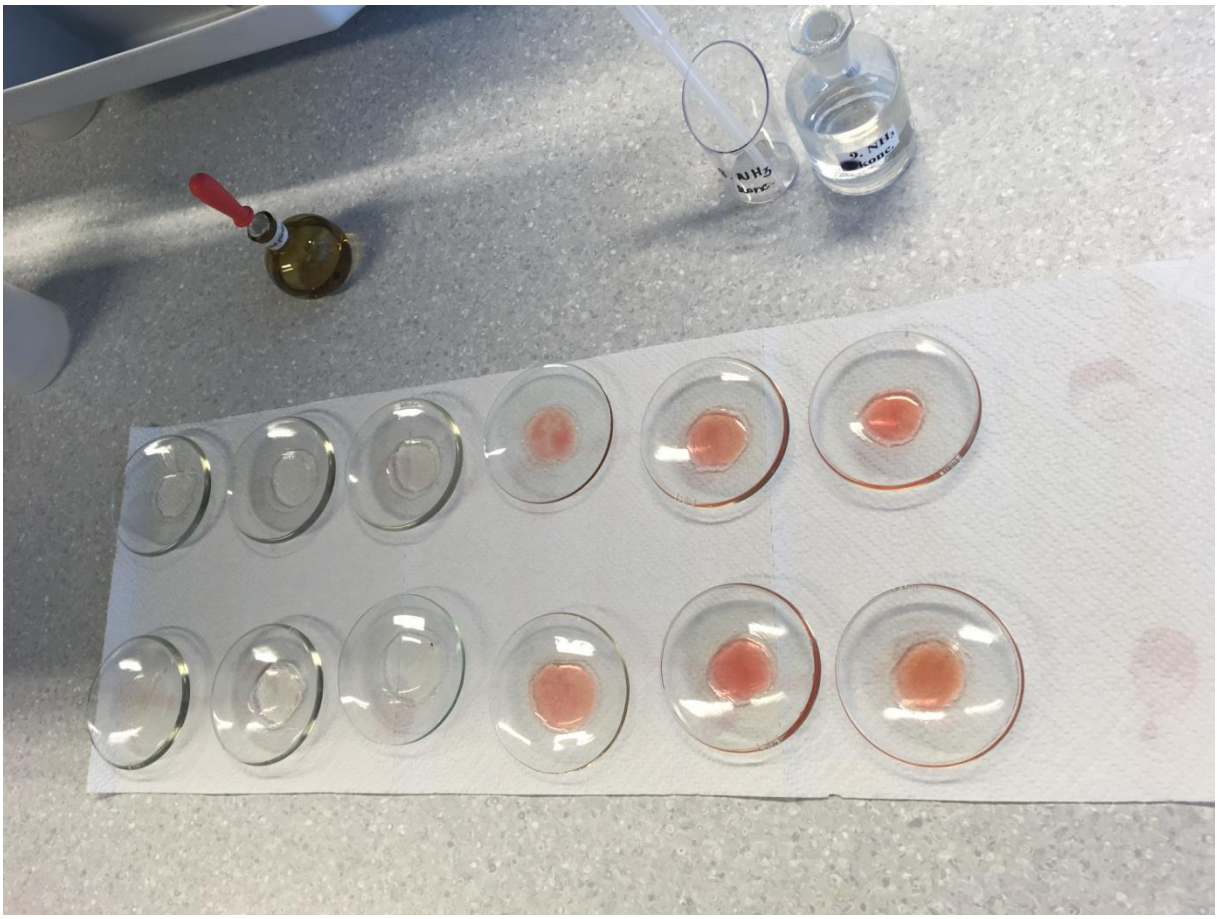
U 9 mol dm^{-3} HCl smo dokazivali nikal kroz 12 frakcija, prikupljane su po 4 kapi frakcije u koje je dodano 8 kapi koncentriranog amonijaka i 2 kapi dimetil-glioxima. Pojava ružičasto-crvenog taloga na satnom stakalcu je ukazala na prisutnost nikla.

Nakon negativne reakcije na nikal, kreće se sa ispiranjem kobalta sa kolone i njegovim dokazivanjem.

U kolonu se poviše 9 mol dm^{-3} HCl ulije cca 40 mL 3 mol dm^{-3} HCl pri čemu smola malo pozeleni. Kroz kolonu je potrebno ispustiti 9 mol dm^{-3} HCl nakon čega se sakupljaju frakcije po 5 mL u kojima se prati intenzitet reakcije kobalta sa SCN^-.

Eksperiment se provodi kroz 12 frakcija na način da se uzimaju 3 kapi frakcije kojima se dodaju kristalići NH_4CNS i 0,5 mL acetona do pojave blijedo azurne boje koja ukazuje na prisutnost kobalta.

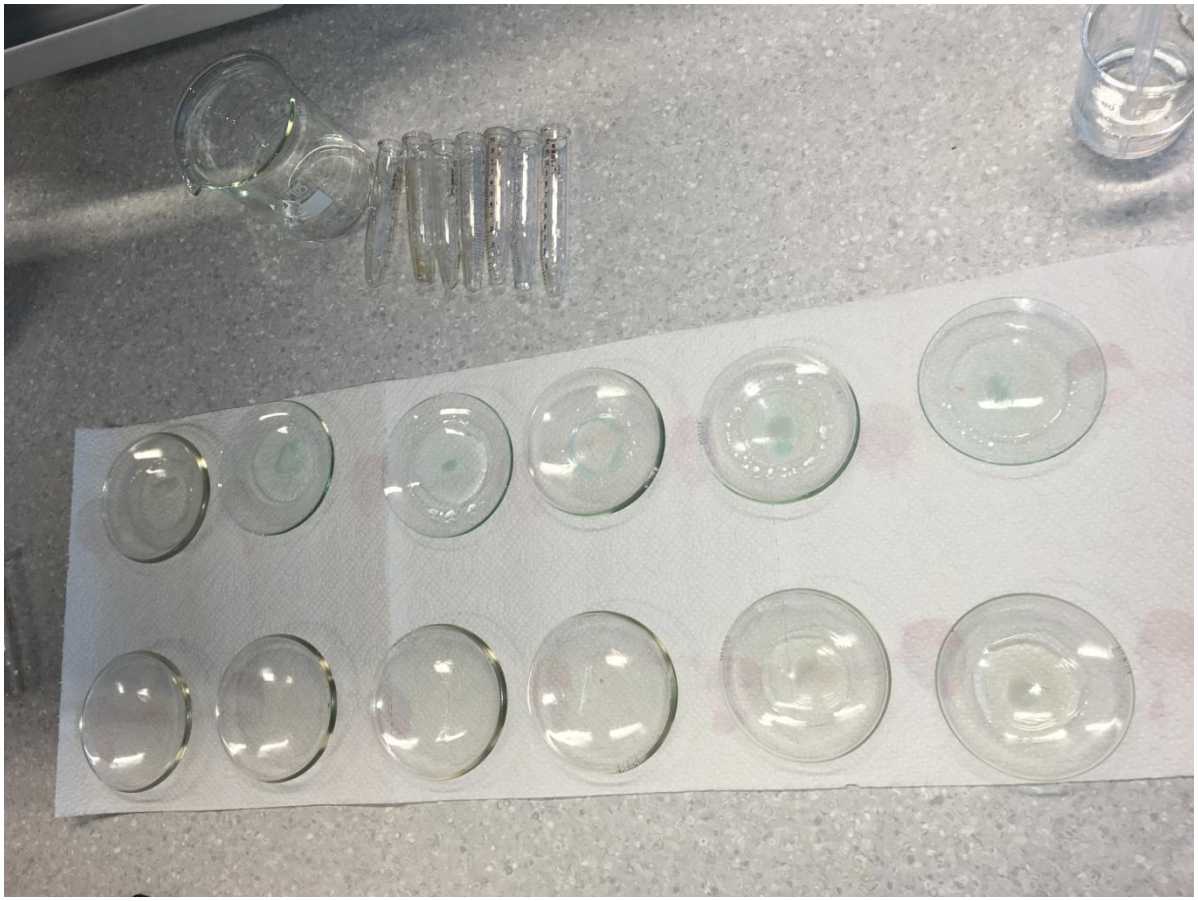
NIKAL:



Slika 4.3. Dokazivanje iona nikla

Iz slike vidimo prisutnost nikla u četvrtoj frakciji na što ukazuje pojava ružičasto-crvenoga taloga na satnom staklu. Obojenje i talog su prisutni do desete frakcije, a najjači intenzitet imamo u trećoj frakciji.

KOBALT:



Slika 4.4. Dokazivanje iona kobalta

Prisutnost kobalta imamo već u prvoj frakciji u obliku blijede azurno plave boje. Obojenje traje do osme frakcije, a najjači intenzitet prisutan je kod pete frakcije, nakon čega slabi i dolazi do negativne reakcije na kobalt (izostanak obojenja) što označava da je kobalt ispran s kolne i da je odjeljivanje završeno.

4.4. Slijedno dokazivanje kationa i aniona



Slika 4.5. Slijedno razdvajanje kationa

KATIONI:

Dodavanjem odgovarajućeg taložnog reagensa u izvornu otopinu kationa došlo je do kemijske reakcije popraćene pojavom taloga ili obojenjem otopine.

Kationi I. skupine sa taložnim reagensom (razrijeđena HCl) daju bijeli talog.

OLOVO:

$$Pb^{2+} + 2Cl^{-} \rightleftarrows PbCl_2\,(s),\ (\text{bijeli talog}) \qquad (4.3.)$$

SREBRO:

$$Ag^{+} + Cl^{-} \rightleftarrows AgCl\,(s),\ (\text{bijeli talog}) \qquad (4.4.)$$

ŽIVA:

$$Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows Hg_2Cl_2(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.5.)$$

Kationi II. skupine sa taložnim reagensom (H_2S) daju različite boje taloga (crna, smeđa, žuta).

H_2S je slaba dvoprotonska kiselina: [4]

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \qquad K_1 = 1 \times 10^{-7}$$
$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \qquad K_2 = 1{,}3 \times 10^{-13} \quad (4.6.)$$

U neutralnoj vodenoj otopini (pH=7) u kojoj je $c(H_2S)$ = 0,1 mol dm^{-3}:

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-} \quad (4.7.)$$

$$K = K_1 \times K_2 = \frac{\left[H^+\right]^2 \times \left[S^{2-}\right]}{\left[H_2S\right]} = 1{,}3 \times 10^{-20} \quad (4.8.)$$

$$\left[S^{2-}\right] = \frac{K \times \left[H_2S\right]}{\left[H^+\right]^2} = 1{,}3 \times 10^{-7} \quad (4.9.)$$

$$\left[M^{2+}\right] \times \left[S^{2-}\right] = K_{sp} \quad (4.10.)$$

$$\left[1 \times 10^{-5}\,M\right] \times \left[1{,}3 \times 10^{-7}\,M\right] = 1{,}3 \times 10^{-12} \quad (4.11.)$$

Iz proračuna vidimo da dolazi do taloženja i II. i IV. skupine.

Sulfidi I. i II. skupine kationa su slabije topljivi (manja K_{sp} vrijednost) od sulfida III. i IV. skupine kationa (veća K_{sp} vrijednost).

PRIMJER:

Tablica 4.1. K_{sp} vrijednosti pojedinih kationa

II. SKUPINA	III. SKUPINA	IV. SKUPINA
K_{sp} (HgS) = 2×10^{-53}	K_{sp} (FeS) = 8×10^{-19}	K_{sp} (MnS) = 3×10^{-11}
K_{sp} (PbS) = 3×10^{-28}		K_{sp} (CoS) = 5×10^{-22}
K_{sp} (SnS) = 1×10^{-26}		K_{sp} (ZnS) = 2×10^{-25}
K_{sp} (CdS) = 1×10^{-27}		K_{sp} (NiS) = 4×10^{-20}

Uz dodatak jake HCl kiseline:

$$H_2S \rightleftarrows 2H^+ + S^{2-} \qquad (4.12.)$$

H^+ iz HCl (c = 0,3 mol dm^{-3}), pa vrijedi da je $c(H^+) = c(HCl)$ = 0,3 mol dm^{-3}

Ako bi to uvrstili ponovno u jednadžbu (4.9.) i (4.10.) dobili bi vrijednost koja bi odgovarala činjenici da dolazi do taloženja samo II. skupine.

II. A skupina – ŽIVA:

$$Hg^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows HgS(s), \text{ (crni talog)} \qquad (4.13.)$$

OLOVO:

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows PbS(s), \text{ (crni talog)} \qquad (4.14.)$$

BIZMUT:

$$Bi^{3+} + S^{2-} \rightleftarrows Bi_2S_3(s), \text{ (smeđi talog)} \qquad (4.15.)$$

BAKAR:

$$Cu^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows CuS(s), \text{ (crni talog)} \qquad (4.16.)$$

KADMIJ:

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows CdS(s), \text{ (žuti talog)} \qquad (6.17.)$$

Kationi II. B skupine uz odgovarajući taložni reagens (H_2S) se moraju zakiseliti sa 6 mol L^{-1} HCl kako bi došlo do odgovarajuće reakcije odnosno promjene.

ANTIMON:

$$2Sb^{3+} + 3S^{2-} \rightleftarrows Sb_2S_3(s), \text{ (narančasti talog)} \quad (4.18.)$$

KOSITAR:

$$Sn^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows SnS(s), \text{ (smeđi talog)} \quad (4.19.)$$

Kationi III. skupine sa taložnim reagensom, amonijakalnim puferom (NH_4OH/NH_4Cl), daju bijeli, smeđe-crven, sivo-zelen i smeđi talog.

$K_b = 1{,}8\times10^{-5}$ što je dovoljno da se istalože hidroksidi III. i IV. skupine te Mg^{2+}.

Za ovu skupinu potrebna je manja koncentracija OH^- iona (niži pH).

$$NH_4OH \rightleftarrows NH_4^+ + OH^- \quad (4.20.)$$

NH_4^+ ioni (iz NH_4Cl) potiskuju ionizaciju otopljenog amonijaka.

Hidroksidi III. skupine kationa teže su topljivi od hidroksida viših skupina (imaju manji K_{sp}).

ŽELJEZO:

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_3(s), \text{ (crveno-smeđi talog)}$$
$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Fe(OH)_2(s), \text{ (plavo-zeleni talog)} \quad (4.21.)$$

MANGAN:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightleftarrows Mn(OH)_2(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.22.)$$

KROM:

$$Cr^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Cr(OH)_3(s), \text{ (sivo-zeleni talog)} \quad (4.23.)$$

ALUMINIJ:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightleftarrows Al(OH)_3(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.24.)$$

Kationi IV. skupine sa taložnim reagensom, $(NH_4)_2S$ daju crni, ružičasti i bijeli talog.

KOBALT:

$$Co^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows CoS(s), \text{ (crni talog)} \quad (4.25.)$$

NIKAL:

$$Ni^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows NiS(s), \text{ (crni talog)} \quad (4.26.)$$

MANGAN:

$$Mn^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows MnS(s), \text{ (ružičasti talog)} \quad (4.27.)$$

CINK:

$$Zn^{2+} + S^{2-} \rightleftarrows ZnS(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.28.)$$

Kationi V. skupine uz taložni reagens $(NH_4)_2CO_3$ daju bijeli talog.

Potrebno je podesiti koncentraciju karbonatnih iona u otopini. Prevelika koncentracija bi dovela do taloženja Mg^{2+} (VI. skupina). Karbonati V. skupine talože kod pH = 9,2 (Mg taloži između pH vrijednosti 9,3 i 12).

BARIJ:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows BaCO_3(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.29.)$$

STRONCIJ:

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows SrCO_3(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.30.)$$

KALCIJ:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.31.)$$

Kationi VI. skupine (amonijak, magnezij, kalij i natrij) nemaju zajednički taložni reagens pa se dokazuju pojedinačnim kemijskim reakcijama.

Prethodne reakcije su eksperimentalno potvrđene i odgovarale su rezultatima koje smo očekivali što je vidljivo iz sljedećih slika.



Slika 4.6. Uzorci kationa prije reakcija sa odgovarajućim taložnim reagensom



Slika 4.7. Uzorci kationa nakon dodatka odgovarajućeg taložnog reagensa

ANIONI:

Dodavanjem odgovarajućeg taložnog reagensa u izvornu otopinu aniona došlo je do kemijske reakcije popraćene pojavom taloga ili obojenjem otopine.

I. skupina aniona: odjeljuje se od ostalih skupina kao soli kalcija. Netopljivi su u neutralnom ili slabo lužnatom mediju. Zajednički taložni reagens je kalcijev nitrat ili kalcijev acetat. Dodatkom octene kiseline (3 mol L^{-1}) anioni I. skupine dijele se u dvije podskupine. CaF_2 i CaC_2O_4 ($CaC_4H_4O_6$) su ne topljivi u octenoj kiselini i zaostaju kao talog, a ostali anioni I. skupine se otapaju. [5]

KARBONATNI ION:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_3(s), \text{(bijeli talog)} \qquad (4.32.)$$

Kalcijev nitrat taloži u lužnatoj i neutralnoj otopini bijeli talog kalcijeva karbonata, topljiv u kiselinama.

TARTARATNI ION:

$$C_4H_4O_6^{2-} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaC_4H_4O_6(s), \text{(bijeli talog)} \qquad (4.33.)$$

Kalcijev nitrat taloži bijeli talog kalcijeva tartarata. Talog je topljiv u jakim mineralnim kiselinama.

OKSALATNI ION:

$$C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaC_2O_4(s), \text{(bijeli talog)}$$
$$CaC_2O_{4(s)} + 2H^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + H_2C_2O_4 \qquad (4.34.)$$

Kalcijev nitrat taloži u lužnatoj i neutralnoj otopini teško topljiv bijeli talog kalcijevog oksalata. Talog je topljiv u jakim mineralnim kiselinama pri čemu nastaje oksalna kiselina.

FLUORIDNI ION:

$$2F^- + Ca^{2+} \rightleftarrows CaF_2(s), \text{(bijeli talog)} \qquad (4.35.)$$

Talog je topljiv u sumpornoj kiselini uz zagrijavanje.

FOSFATNI ION:

$$2PO_4^{3-} + 3Ca^{2+} \rightleftarrows Ca_3(PO_4)_2(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.36.)$$

METABORATNI ION:

$$2BO_2^{-} + Ca^{2+} \rightleftarrows Ca(BO_2)_2(s) \quad (4.37.)$$

Kalcijev nitrat taloži u neutralnoj ili lužnatoj sredini teško topljiv talog kalcijeva metaborata. Talog je topljiv u octenoj kiselini.

SULFITNI ION:

$$SO_3^{2-} + Ca^{2+} \rightleftarrows CaSO_3(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.38.)$$

Talog je također topljiv u octenoj kiselini.

ARSENITNI ION:

$$2AsO_3^{3-} + 3Ca^{2+} \rightleftarrows Ca_3(AsO_3)_2(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.39.)$$

Talog topljiv u octenoj kiselini.

ARSENATNI ION:

$$2AsO_4^{3-} + 3Ca^{2+} \rightleftarrows Ca_3(AsO_4)_2(s) \quad (4.40.)$$

II. skupina aniona: zajednički taložni reagens je barijev acetat ili barijev nitrat, a talože se iz slabo lužnate otopine. Prisutnost kromatnih iona može se uočiti po žutoj boji otopine.

SULFATNI ION:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows BaSO_4(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.41.)$$

$$BaSO_4(s) + H_2SO_4 \rightleftarrows Ba(HSO_4)_2 \quad (4.42.)$$

Barijev nitrat taloži u slabo–kiseloj otopini bijeli talog barijeva sulfata. Talog je ne topljiv u jakim mineralnim kiselinama i lužinama, a topljiv u vrućoj koncentriranoj H_2SO_4 pri čemu nastaje barijev hidrogensulfat. Dodatkom vode ponovno se izlučuje talog barijeva sulfata.[6]

KROMATNI ION:

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows BaCrO_4(s), \text{ (žuti talog)} \qquad (4.43.)$$

Talog je ne topljiv u octenoj kiselini, ali je topljiv u jakim mineralnim kiselinama (HCl). Ukoliko je u otopini prisutan dikromatni ion, otopina je kisela pa je potrebno dodati acetatni pufer (NaAc / Hac) kako bi se istaložio barijev kromat, a ne barijev dikromat.

JODATNI ION:

$$2IO_3^- + Ba^{2+} \rightleftarrows Ba(IO_3)_2(s), \text{ (bijeli talog)} \qquad (4.44.)$$

Talog je topljiv u koncentriranoj HNO_3 i HCl uz nastajanje klora.

III. skupina aniona: ova skupina sadrži anione čije su kalcijeve i barijeve soli topljive, ali kadmijeve soli nisu. Odvajaju se kao kadmijeve soli taloženjem sa zajedničkim reagensom, $Cd(CH_3COO)_2$ ili $Cd(NO_3)_2$.

SULFIDNI ION:

$$S^{2-} + Cd^{2+} \rightleftarrows CdS(s), \text{ (žuti talog)}$$
$$3CdS + 2NO_3^- + 8H^+ \rightleftarrows 3Cd^{2+} + 2NO(g) + 3S(s) + 4H_2 0 \qquad (4.45.)$$

Talog je topljiv u razrijeđenoj dušičnoj i sumpornoj kiselini.

CIANIDNI ION:

$$2CN^- + Cd^{2+} \rightleftarrows Cd(CN)_2(s), \text{ (bijeli talog)}$$
$$Cd(CN)_2(s) + 2CN^- \rightleftarrows [Cd(CN)_4]^{2-} \qquad (4.46.)$$

Taloži se teško topljiv bijeli talog, topljiv u suvišku reagensa pri čemu nastaje kompleks ion $[Cd(CN)_4]^{2-}$.

HEKSACIANOFERATNI(II) ION:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2Cd^{2+} \rightleftarrows Cd_2[Fe(CN)_6] \text{ (žuti kompleks)} \qquad (4.47.)$$

HEKSACIANOFERATNI(III) ION:

$$2\left[Fe(CN)_6\right]^{3-} + 3Cd^{2+} \rightleftarrows Cd_3\left[Fe(CN)_6\right]_2 \text{ (narančasti kompleks)} \quad (4.48.)$$

IV. skupina aniona: zajednički taložni reagens je $AgCH_3COO$ ili $AgNO_3$. Taloženje se odvija iz slabo kisele otopine.

TIOSULFATNI ION:

$$\begin{aligned} &S_2O_3^{2-} + 2Ag^+ \rightleftarrows Ag_2S_2O_3(s), \text{ (bijeli talog)} \\ &Ag_2S_2O_3(s) + 3S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 2\left[Ag(S_2O_3)_2\right]^{3-} \\ &Ag_2S_2O_3(s) + H_2O \rightleftarrows Ag_2S + 2H^+ + SO_4^{2-} \end{aligned} \quad (4.49.)$$

Talog se lako otapa u suvišku tiosulfatnih iona. Talog je nestabilan i stajanjem se raspada do Ag_2S (prijelaz boje od bijele preko žute, narančaste i smeđe do crne).

TIOCIANATNI ION:

$$SCN^- + Ag^+ \rightleftarrows AgSCN(s), \text{ (bijeli talog)} \quad (4.50.)$$

Talog je ne topljiv u razrijeđenoj HNO_3, a slabo topljiv u amonijačnoj otopini.

KLORIDNI ION:

$$\begin{aligned} &Cl^- + Ag^+ \rightleftarrows AgCl(s), \text{ (bijeli talog)} \\ &AgCl(s) + 2NH_3 \rightleftarrows \left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^- \\ &\left[Ag(NH_3)_2\right]^+ + Cl^- + 2H^+ \rightleftarrows AgCl(s) + 2NH_4^+ \end{aligned} \quad (4.51.)$$

Talog je topljiv u amonijaku.

BROMIDNI ION:

$$Br^- + Ag^+ \rightleftarrows AgBr(s), \text{ (svijetlo-žuti talog)} \quad (4.52.)$$

Ne topljiv u amonijaku!

JODIDNI ION:

$$I^- + Ag^+ \rightleftarrows AgI(s), \text{ (žuti talog)} \qquad (4.53.)$$

Talog je topljiv u HCN, a ne topljiv u otopini amonijaka.

V. skupina aniona (nitratni ion, nitritni ion, acetatni ion i bromatni ion) sadrži u vodi topljivu skupinu i nema zajedničkog taložnog reagensa. Mogu se dokazati u originalnom uzorku prethodnim i specifičnim reakcijama.

5. ZAKLJUČCI

- Metoda ekstrakcije zasniva se na heterogenoj ravnoteži analita i dvaju otapala koji se međusobno ne miješaju odnosno između čvrste i tekuće faze. Metoda zasnovana na navedenoj ravnoteži korištena je za odjeljivanje molibdena i željeza. Zbog većeg afiniteta prema organskoj fazi, molibden je prešao u organski sloj, a željezo je zaostalo u vodenom sloju. Odijeljeni analiti dokazani su kemijskim reakcijama sa NH_4SCN i $SnCl_2$ u organskom sloju pri čemu je došlo do crvenog obojenja (dokaz za prisutnost molibdena) te sa $K_3[Fe(CN)_6]$ u vodenom sloju što je rezultiralo modrim obojenjem (dokaz za prisutnost željeza).

- Kromatografsko odjeljivanje zasnovano je na heterogenoj ravnoteži analita između pokretne i nepokretne faze. Nakon nanošenja uzoraka, kromatografska pločica se uronjena je u razvijač gdje je pod utjecajem kapilarnih sila došlo do podizanja otapala i razdjeljenja sastojaka smjese. Nakon završenog procesa razdjeljenja uslijedio je proces identifikacije. Pločica je poprskana kalijevim heksacijanoferatom(II), reakcije na kromatogramu vidljive su kao dvije mrlje, mrlja crvene boje (bakar) i mrlja modre boje (željezo). Željezo se zbog većeg afiniteta prema pokretnoj fazi popelo na višu udaljenost od starta, a bakar je zaostao nešto niže jer ima veći afinitet prema nepokretnoj fazi. Iz dobivenog kromatograma izmjerena je udaljenosti i izračunata R_F vrijednosti, koje su iznosile 0,66 za željezo i 0,47 za bakar.

- Kod ionske izmjene imamo prisutna je ravnoteža analita između čvrste i tekuće faze. Ova metoda korištena je za odijeljivanje nikla i kobalta. Prvi s kolone je eluiran nikal (sa 9 mol L^{-1} HCl), a potom kobalt (sa 3 mol L^{-1} HCl). Anionska smola je na samom početku zasićena sa klorovodičnom kiselinom kako bi se omogućila ionska izmjena H^+ iona. Prvo se u kolonu dodaje 9 mol L^{-1} HCl pri čemu se Co^{2+} ioni vežu za smolu i zaostaju na koloni dok se nikal eluira s nje. Kod dodatka 9 mol L^{-1} HCl u 3 mol L^{-1} HCl dolazi do promjene boje smole, pozeleni, zbog otpuštanja kobalta. Odijeljeni ioni nikla dokazani su reakcijom s koncentriranim NH_3 i dimetil–glioximom što je rezultiralo ružičasto-crvenim talogom, dok su ioni kobalta dokazani reakcijom s NH_4CNS što je rezultiralo blijedo azurno plavim obojenjem.

- Slijedno odjeljivanje kationa, odnosno aniona, zasniva se na ravnoteži nastajanja slabo topljivog taloga. Kationi se dijele u šest skupina, a anioni se dijele u pet skupina, u skladu s taložnim reagensima u uvjetima u kojima se reakcije odvijaju. Primjerice taložni reagens H_2S služi za taloženje kationa II. i IV. skupine, ali pri različitim pH - vrijednostima. Sulfidi II. skupine kationa su slabije topljivi, imaju manju vrijednost $K_{sp,}$ dok sulfidi IV. skupine kationa imaju veću vrijednost K_{sp}. Stoga je bilo potrebno stvoriti jako kiseli medij (dodati jaku klorovodičnu kiselinu) kako bi udio potpuno deprotoniranog oblika S^{2-} bio jako nizak te se time omogućava taloženje samo kationa II. skupine. Podizanjem pH- vrijednosti povećava se udio potpuno deprotoniranog oblika S^{2-} te se zadovoljavaju konstante produkta topljivosti, K_{sp}, za taloženje kationa IV.skupine.

6. LITERATURA

1. Nj. Radić, L. Kukoč Modun , *Uvod u analitičku kemiju*, Školska knjiga,d.d., Zagreb, 2016.
2. M. Kaštelan-Macan,M. Medić-Šarić, S. Turina, *Plošna kromatografija,* Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2006.
3. S. C. Moldoveanu i V. David , *Sample Preparation in Chromatography* , Elsevier, Amsterdam, 2002.
4. URL:www.fkit.unizg.hr/_download/repository/02_Predavanje_%28AK_I_2012-13%29_-_Kationi%5B1%5D.pdf (30.08.2019.)
5. URL:https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/06_Predavanje_%28AK_I_2012-13%29_-_Anioni.pdf (30.08.2019.)
6. Z. Šoljić, Kvalitativna kemijska analiza anorganskih tvari, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb,2003.
7. G. Svehla, *Vogel's textbook of macro and semimicro qualitative inorganic analysis*, Longman, London, 1979, stranice (511-513).

7. PRILOZI

- **Prilog 1** – Snimak provođenja eksperimenta: Odjeljivanje iona željeza i molibdena ekstrakcijom s organskim otapalom
- **Prilog 2** – Snimak provođenja eksperimenta: Odjeljivanje iona željeza i molibdena ekstrakcijom s organskim otapalom (2)
- **Prilog 3 –** Snimak provođenja eksperimenta: Odjeljivanje i dokazivanje iona nikla i kobalta ionskom izmjenom