Gravimetrijske metode analize

Bogdan, Antoneta

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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:167:913617

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

GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE

ZAVRŠNI RAD

ANTONETA BOGDAN

Matični broj: 406

Split, srpanj 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE

ZAVRŠNI RAD

ANTONETA BOGDAN

Matični broj: 406

Split, srpanj 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMISTRY

GRAVIMETRIC METHODS OF ANALYSIS

BACHELOR THESIS

ANTONETA BOGDAN

Parent number: 406

Split, July 2020.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemije

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

GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE

Antoneta Bogdan, 406

Sažetak:
Cilj ovog rada je teorijsko razmatranje i eksperimentalna primjena gravimetrijskih metoda analize. Koncentracija nikla je određena gravimetrijskom metodom s taložnim reagensom dimetilglioksimom. Koncentracija kalcija je određena gravimetrijskom metodom taloženja iz homogene otopine uz oksalnu kiselinu kao taložni reagens. Koncentracija bakra određena je elektrogravimetrijski.

Ključne riječi: kvantitativne metode, gravimetrija, taloženje iz homogene otopine, elektrogravimetrija

Rad sadrži: 28 stranica, 21 slika, 1 tablica

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: 23. srpnja 2020.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemisty and Technology
Undergraduate Study in Chemistry

Scientific area: Natural science
Scientific field: Chemistry
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 19

Mentor: Lea Kukoč Modun, assistant prof. PhD
Technical assistance: dr.sc. Maja Biočić

GRAVIMETRIC METHODS OF ANALISYS

Antoneta Bogdan, 406

Abstract:

The aim of this paper is the theoretical consideration and experimental verification of gravimetric methods of analysis. The nickel concentration was determined by the gravimetric precipitation method with the dimethylglyoxime as precipitating reagent. Calcium concentration was determined by gravimetric precipitation method from a homogeneous solution with oxalic acid as a precipitation reagent. The copper concentration was determined using electrogravimetric method of analysis.

Keywords: quantitative methods, gravimetry, electrogravimetry

Thesis contains: 28 pages, 21 figures, 1 table

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: July 23th, 2020.

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

Završni rad izrađen je na Zavodu za analitičku kemiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Lee Kukoč Modun uz neposredno vodstvo dr. sc. *Maje Biočić u razdoblju od studenog 2018. do rujna 2019. godine.*

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

1. Gravimetrijskom metodom analize odrediti koncentraciju nikla uz taložni reagens dimetilglioksim
2. Gravimetrijskom metodom analize taloženjem iz homogene otopine odrediti koncentraciju kalcija uz oksalnu kiselinu kao taložni reagens
3. Elektrogravimetrijskom metodom analize odrediti koncentraciju bakra

SAŽETAK:

Cilj ovog rada je teorijsko razmatranje i eksperimentalna provjera gravimetrijskih metoda analize. Koncentracija nikla je određena gravimetrijskom metodom taloženja s taložnim reagensom dimetilglioksimom. Koncentracija kalcija je određena gravimetrijskom metodom taloženjem iz homogene otopine uz oksalnu kiselinu kao taložni reagens. Koncentracija bakra određena je elektrogravimetrijski.

Ključne riječi: kvantitativne metode, gravimetrija, taloženje iz homogene otopine, elektrogravimetrija

SUMMARY:

The aim of this paper is the theoretical consideration and experimental verification of gravimetric methods of analysis. The nickel concentration was determined by the gravimetric precipitation method with the dimethylglyoxime as precipitating reagent. Calcium concentration was determined by gravimetric precipitation method from a homogeneous solution with oxalic acid as a precipitation reagent. The copper concentration was determined using electrogravimetric method of analysis.

Keywords: quantitative methods, gravimetry, precipitation from a homogeneous solution, electrogravimetry

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. Gravimetrijska analiza, mjerenje mase produkta gravimetrijske analize 2

1.1.1. Priprema i predobrada otopine uzorka 2

1.1.2. Taloženje 3

1.1.2.1. Eksperimentalne pogodnosti pri procesu taloženja 4

1.1.2.2. Taloženje iz homogene otopine ili homogeno taloženje 4

1.1.3. Digeriranje 5

1.1.4. Filtriranje i ispiranje taloga 5

1.1.5. Sušenje i (ili) žarenje 6

1.1.6. Vaganje taloga 6

1.1.7. Računanje 6

1.1.8. Analitička iskoristivost gravimetrijske metode 7

1.1.8.1. Područje primjene 7

1.1.8.2. Točnost 7

1.1.8.3. Preciznost 8

1.1.8.4. Osjetljivost 8

1.1.8.5. Selektivnost 9

1.1.8.6. Oprema i cijena 9

1.2. Elektrogravimetrijske metode analize 9

1.2.1. Elektrogravimetrija pri konstantnom katodnom potencijalu 10

1.2.1.1. Uređaji 10

1.2.1.2. Članci i elektrode 10

1.2.1.3. Fizikalna svojstva elektrolitičkih taloga 11

1.2.1.4. Primjene 11

2. EKSPERIMENTALNI DIO 13

2.1. Priprava otopina 13

2.1.1. Gravimetrijsko određivanje koncentracije nikla 13

2.1.2. Gravimetrijsko određivanje koncentracije kalcija taloženjem iz homogene otopine 13

2.1.3. Elektrogravimetrijsko određivanje koncentracije bakra 14

2.2. Instrumenti 15

2.3. Gravimetrijsko određivanje koncentracije nikla 15

2.4. Gravimetrijsko određivanje koncentracije kalcija taloženjem iz homogene otopine ... 17

2.5. Elektrogravimetrijsko određivanje koncentracije bakra 20
3. REZULTATI I RASPRAVA 23
3.1. Gravimetrijsko određivanje koncentracije nikla 23
3.2. Gravimetrijsko određivanje koncentracije kalcija taloženjem iz homogene otopine ... 23
3.3. Elektrogravimetrijsko određivanje koncentracije bakra 25
4. ZAKLJUČAK 26
5. LITERATURA 27
6. PRILOZI 28

UVOD

Gravimetrijska analiza ili gravimetrija uobičajeni je pojam koji obuhvaća sve analitičke metode kvantitativnog određivanja kojima je analitički signal masa ili pak promjena mase. Masa je osnova mjerenja, a gravimetrija je nedvojbeno najstariji analitički postupak.[1]

Gravimetrijska analiza jedna je od najpreciznijih i najtočnijih metoda makrokvantitativne kemijske analize. U postupku se analit prevodi u netopljivu formu, uz poznati stehiometrijski odnos. Izdvojeni se talog potom ispire, suši ili (i) žari. Nakon te faze postupka, u kojoj talog ponekad mijenja i sastav, mjeri se masa taloga. Iz mase dobivenog taloga, poznavajući njegov kemijski sastav, računa se masa analita. Uvjet za uspješnu primjenu gravimetrijske metode analize jest minimalan udio analita u uzorku od 1 % i neograničena količina uzorka.[1]

Elektrogravimetrija je elektroanalitička tehnika kojom se određuje koncentracija tvari u otopini na temelju mase taloga, najčešće metala ili njegovog oksida koji nastaje na elektrodi kao produkt elektrokemijske rekacije.

U ovom radu eksperimentalno je određena koncentracija nikla gravimetrijskom metodom analize uz taložni reagens dimetilglioksim, koncentracija kalcija određena je gravimetrijskom metodom analize taloženjem iz homogene otopine uz oksalnu kiselinu kao taložni reagens, dok je elektrogravimetrijskom metodom analize određena koncentracija bakra.

1. OPĆI DIO

1.1. Gravimetrijska analiza

Gravimetrijska analiza zasniva se na mjerenju mase tvari koja se tijekom analize izdvaja u obliku teško topljivog taloga poznatog kemijskog sastava. Iz mase taloga i poznate stehiometrije kemijske reakcije dobije se masa tražene komponente. Masa taloga koja nastaje reakcijom analita i taložnog reagensa je analitički signal.

Temelj uspješne gravimetrijske analize su uzastopne faze kojima je osnovni cilj dobivanje što čišćeg taloga pogodnog za filtriranje, ispiranje i vaganje :

1. priprava i predobrada otopine uzorka (optimiziranje uvjeta za proces taloženja),
2. taloženje,
3. digeriranje,
4. filtriranje i ispiranje taloga,
5. sušenje i (ili) žarenje taloga,
6. mjerenje mase taloga,
7. računanje.[1]

1.1.1. Priprava i predobrada otopine uzorka

Prvi korak gravimetrijske analize je priprema otopine uzorka. Temeljna mjerenja u gravimetriji su mjerenje uzorka (najčešće njegova masa) i mjerenje mase produkta. Skup i osjetljiv instrument za precizno određivanje mase tvari je analitička vaga o čijoj preciznosti ovisi točnost rezultata analize. Zatvorena je u staklenom ormariću koji štiti vagu od prašine i zračnih struja te ima mogućnost otvaranja sprijeda i s bočnih strana. Analitička vaga mjeri s točnošću od ± 0,0001g.



Slika 1-1 Analitička vaga

[https://www.conrad.hr/kern-abj-220-4nm-analiticka-vaga-s-odobrenjem-umjeravanja-0%2C0001-g-%3A-220-g]

Nakon vaganja uzorak se prevodi u homogenu otopinu iz koje se interferirajuće vrste uklanjaju odvajanjem ili se maskiranjem onemogući njihov utjecaj. Kako bi se ostvarila što manja topljivost taloga i dobio pogodan oblik taloga za filtriranje potrebno je prilagoditi uvjete u reakcijskoj otopini. Parametri koji se promatraju su volumen otopine za taloženje, koncentracijsko područje analita, prisutnost i koncentracija ostalih tvari u matici uzorka te pH vrijednost, koja je važna za selektivnost postupka taloženja i smanjenje topljivosti taloga.[1]

1.1.2. Taloženje

Nakon priprave otopine, taloženje je sljedeći korak, a provodi se poštujući tri zahtjeva:

1. nastali talog treba biti dovoljno netopljiv kako bi gubitak analita zbog topljivosti taloga bio zanemariv,
2. talog mora biti u obliku što krupnijih čestica, što olakšava njegovo filtriranje i ispiranje,
3. nastali talog više ili manje povlači iz otopine druge sastojke, što pridonosi njegovu onečišćenju (manje izraženo kod krupnozrnatih taloga).

Da bi se utvrdili uvjeti potrebni za uspješno taloženje, potrebno je razmotriti proces taloženja koji se temelji na heterogenoj ravnoteži. Ona se uspostavlja relativno sporo, a određena je

produktom topljivosti. Dodavanjem taložnog reagensa u otopinu s analitom, otopina sadržava više otopljenih tvari nego što slijedi iz ravnotežnog stanja odnosno, dolazi do prezasićenosti.

Ruski kemičar Peter Petrovich von Weymarn utvrdio je da u vrijeme procesa taloženja veličina čestica taloga pada s porastom relativne prezasićenosti (RP) u otopini:

$$RP = \frac{q - S}{S}$$

gdje je q oznaka za koncentraciju reagirajućih vrsta prije početka taloženja odnosno pokazatelj stupanja prezasićenosti, a S je oznaka za topljivost taloga. Odnos prikazan ovom jednadžbom naziva se Weymarnovim omjerom, tj. relativnom prezasićenošću. Kako bi se dobio talog sa što krupnijim česticama potrebno je održavati q što manjim, a S što većim.[1]

1.1.2.1. Eksperimentalne pogodnosti pri procesu taloženja

Relativna prezasićenost taloga može se smanjiti sljedećim eksperimentalnim pogodnostima:

1. Taloženje iz razrijeđene otopine. Smanjuje se q.
2. Postupno dodavanje taložnog reagensa uz učinkovito miješanje otopine. Smanjuje se q, a miješanjem se onemogućuje lokalno prezasićenje otopine.
3. Taloženje iz zagrijane otopine, povećava se S
4. Zakiseljavanje otopine, povećava se S kod taloga čiji je anionski dio konjugirana baza slabe kiseline. Kvantitativnost taloženja postiže se neutralizacijom otopine do optimalne pH-vrijednosti.

Korištenjem opisanih eksperimentalih pogodnosti smanjena je količina nečistoća te je povećana topljivost, a manjom brzinom rasta kristala taloga umanjuje se mogućnost ugrađivanja nečistoća u kristal. Što su kristali taloga veći, to je površina manja te će se manje nečistoća ugrađivati.[1]

1.1.2.2. Taloženje iz homogene otopine ili homogeno taloženje

Pri taloženju iz homogene otopine u otopini analita stvara se taložni reagens pomoću neke spore kemijske reakcije. Taložni reagens se pojavljuje postupno i homogeno u cijeloj otopini te odmah reagira s analitom pa su izbjegnuta lokalna prezasićenja u otopini. Jedna od metoda

taloženja iz homogene otopine odnosi se na taloženje taloga koji su ovisni o promjeni pH-vrijednosti reakcijske otopine. Pri homogenom taloženju reakcija taloženja i dalje je heterogena. Analit i taložni reagens se mogu dodati u reakcijsku otopinu u kojoj postoje uvjeti koji ne omogućuju taloženje. pH-vrijednost podešava se generiranjem H_3O^+ ili pak OH^- u reakcijskoj otopini. Hidroliza uree se primjenjuje za homogeno stvaranje hidroksilnog iona.

Druga metoda taloženja iz homogene otopine je kada se taložni reagens stvara nekom kemijskom reakcijom. Homogeno taloženje znatno smanjuje nedostatke izazvane lokalnim prezasićenjem (stvaranje sitnih kristala, spori rast kristala te onečišćenje taloga). Taloženje iz homogenih otopina vremenski je zahtjevnije. Talozi se hvataju u tankom sloju na stijenke posude, a to može otežati rukovanje talogom.[1]

1.1.3. Digeriranje

Postupak u kojemu se talog ostavi stajati u prisutnosti matične otopine je digeriranje ili Ostwaldovo zrenje. Spontano se otapaju manje čestice i ponovo talože na površini većih kristala pri čemu dolazi do rasta kristala. Nepravilnosti u kristalu nestaju, a adsorbirane ili zarobljene nečistoće otpuštaju se natrag u otopinu. Čistoća taloga i povoljnost filtriranja se poboljšavaju.[1]

1.1.4. Filtriranje i ispiranje taloga

Postupkom filtracije talog se odvaja od matične otopine. Za filtriranje se uporabljuje filtrirni papir koji se klasificira ovisno o brzini prolaska otopine, dimenziji i sadržaju pepela pri spaljivanju. Kvantitativno se prenese sav talog na filtrirni papir, potom se spaljuje potpuno u lončiću ostavljajući samo konačni produkt. Lončić služi samo kao posuda te je nužno da zadržava stalnu masu u granicama eksperimentalne pogreške. Lončići se izrađuju od porculana, kvarca, aluminijeva oksida i platine.

Koriste se i lončići za filtriranje s određenom dimenzijom pora. Vakuum služi za ubrzavanje filtriranja. Uporabom lončića izrađenih od sinter-stakla, kvarca ili neglaziranog porculana filtriranje je mnogo brže nego upotrebom filtrirnog papira. Materijal lončića ovisi o temperaturama kojima će biti izloženi tijekom postupka sušenja i žarenja.[1]

Nakon filtriranja potrebno je talog isprati kako bi se uklonile nečistoće koje se nalaze na površini taloga, odnosno kako bi se uklonili zaostaci matične otopine te prisutne nečistoće. Otopina koja se koristi za ispiranje ne smije otopiti talog niti reagirati s talogom. Talozi se mogu ispirati i organskim otapalima, kao što je na primjer etanol. Većina taloga se ne može isprati vodom. Na filtrirnom papiru talog se ispire mlazom otopine iz boce štrcaljke tako da je mlaz tangencijalno usmjeren prema papiru. Ispiranje se vrši nekoliko puta pri čemu se koriste male količine otopine. Talog se ispire do negativne reakcije na ion koji se uklanja. Opisani postupak se koristi za kristalične taloge.[1]

Dodatkom otopine u čašu s talogom ispiru se koloidni talozi. Talog se ispere nekoliko puta manjom količinom otopine, a bistra otopina dekantira. Zatim se talog suši u peći. Masa taloga je razlika mase praznog lončića i lončića s talogom. Koloidni talozi se ne mogu odijeliti filtracijom zbog premale veličine čestica, te je kod njih slučaj da se povećanjem temperature ili koncentracije elektrolita udružuju u veće agregate, to jest koaguliraju. Takav se talog ispire otopinom neisparljivog elektrolita kao što je primjerice amonijev nitrat.

1.1.5. Sušenje i (ili) žarenje

Kada se talog nalazi u obliku koji je prikladan za vaganje, dovoljno ga je sušiti na temperaturi od 110 do 120 °C do konstantne mase kako bi se uklonila voda i adsorbirani elektrolit koji je dospio iz otopine za ispiranje. Ako se talog mora prevesti u oblik pogodniji za vaganje potrebno je žarenje na višim temperaturama.[1]

1.1.6. Vaganje taloga

Gravimetrijske metode analize svoju izvanrednu točnost duguju upravo činjenici da je moguće vrlo točno izvagati masu tvari uporabom analitičke vage.[1]

1.1.7. Računanje

Stehiometrija reakcije nastajanja teško topljivog taloga daje matematičku povezanost mase analita i mase taloga. Postupak taloženja ponekad nije posve jednostavan, sastoji se od više kemijskih reakcija i teško je pratiti slijed. Primjenom zakona o održanju mase može se utvrditi

matematička povezanost između mase analita i produkta gravimetrijske analize u složenim slučajevima. Potrebno je poznavati gravimetrijski postupak na kojem se analiza temelji te u kojem se obliku analit taloži i važe.

Gravimetrijski faktor (GF) je omjer molarne mase tvari čiju masu želimo izračunati (analita) i molarne mase tvari čiju masu mjerimo (izvaganog taloga), pomnoženo omjerom broja molova analita i broja molova taloga.

$$\text{gravimetrijski faktor: } \mathrm{GF} = \frac{\mathrm{a}}{\mathrm{b}} \cdot \frac{M(\text{analita}) / \mathrm{g\ mol^{-1}}}{M(\text{vaganog oblika tvari} / \mathrm{g\ mol^{-1}}}$$

Stehiometrijski odnos između analita i produkta gravimetrijske analize čija se masa važe označava se malim brojevima a i b.

Množenjem vrijednosti mase vaganog taloga s gravimetrijskim faktorom izračuna se masa tvari:[1]

$$m(\text{analita}) / \mathrm{g} = \left\{ m\left(\text{vaganog oblika tvari}\right) / \mathrm{g} \right\} \cdot \mathrm{GF}$$

Maseni udio analita u uzorku računa se prema jednadžbi:

$$w(\text{analita}) / \% = \frac{m(\text{vaganog oblika tvari}) \cdot \mathrm{GF}}{m(\text{uzorka})} \cdot 100$$

1.1.8. Analitička iskoristivost gravimetrijske analize

1.1.8.1. Područje primjene

Područje primjene u gravimetrijskoj analizi ovisi o osjetljivosti primijenjene analitičke vage i dostupne količine uzorka. Masa vaganog taloga mora biti veća od 100 mg. Da bi se ostvarila točnost rezultata od ± 0,1 % uporabom vage s osjetljivošću ± 0,1 mg, udio analita u analiziranom uzorku mora biti znatan (> 1 %), a količina uzorka nekoliko grama. Manje količine uzorka s manjim udjelima analita moguće je analizirati uporabom mikroanalitičkih vaga.[1]

1.1.8.2. Točnost

Primjenom gravimetrijske analize može se postići relativna pogreška manja od 0, 2 %, kada raspoloživa količina uzorka nije ograničavajući faktor, a udio analita u uzorku veći je od 1 %. Pri ovoj metodi ograničenja točnosti određivanja posljedica su gubitka analita zbog topljivosti taloga, gubitka taloga i analita, u postupku obrade taloga prije vaganja te zadržanih nečistoća u talogu.[1]

1.1.8.3. Preciznost

O količini uzorka i masi produkta gravimetrijske analize ovisi preciznost mjerenja. Kada se rukuje s velikom količinom uzorka i taloga, dosegne se relativna preciznost od nekoliko ppm, što je karakteristika malog broja kvantitativnih metoda.[1]

1.1.8.4. Osjetljivost

Osjetljivost metode, *k*, izražava se kao recipročna vrijednost gravimetrijskog faktora, GF

$$m(\text{vaganog oblika tvari}) = \frac{1}{\text{GF}} \cdot m(\text{analita})$$

$$m(\text{vaganog oblika tvari}) = k \cdot m(\text{analita})$$

može se iskazati za bilo koju gravimetrijsku metodu jednadžbom:

$$m(\text{analita}) / \text{g} = \left\{ m\left(\text{vaganog oblika tvari}\right) / \text{g} \right\} \cdot \text{GF}$$

Primjerice, u prvoj polovici devetnaestog stoljeća razvijena je metoda selektivnog taloženja Ni^{2+} i Pb^{2+} pomoću taložnog reagensa dimetilglioksima (DMG). Kod određivanja nikla u rudi ili čeliku primjenom ove metode nikal se važe u obliku: $[Ni(C_4H_7O_2N_2)_2]$, $[Ni(DMG)_2]$.

Navedena metoda ima mnogo veću osjetljivost od metode pri kojoj se nikal važe u obliku oksida ili kao čist metal, što je vidljivo iz sljedećega prikaza.

a) Vagani oblik NiO:

$$\text{GF} = \frac{1}{1} \cdot \frac{M(\text{Ni})}{M(\text{NiO})} = \frac{1}{1} \cdot \frac{58,71}{74,70} = 0,786; k = \frac{1}{\text{GF}} = \frac{1}{0,786} = 1,272$$

b) Vagani oblik **[**$Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$]:

$$GF = \frac{1}{1} \cdot \frac{M(\text{Ni})}{M\left[\ \text{Ni}\left(C_4H_7O_2N_2\right)_2\ \right]} = \frac{1}{1} \cdot \frac{58,71}{288,94} = 0,203; k = \frac{1}{GF} = \frac{1}{0,203} = 4,926$$

Osjetljivost metode gravimetrijskog određivanja povećana je za gotovo četiri puta, korištenjem dimetilglioksima kao taložnog reagensa.[1]

1.1.8.5. Selektivnost

Gravimetrijske metode određivanja nisu selektivne, jer različiti analiti s istim taložnim reagensom mogu stvarati talog. Kod pojedinačnog određivanja, može se povećati selektivnost primjenom odgovarajućih prilagodbi u postupku taloženja.[1]

1.1.8.6. Oprema i cijena

Za gravimetrijsko određivanje potrebno je različito stakleno posuđe: čaše i pribor za filtriranje. Nadalje, potrebno je koristiti: sušionik, peć za žarenje i analitičku vagu za daljnje mjerenje i obradu podataka analize. Gravimetrijska analiza je dugotrajna metoda, stoga nije pogodna za velik broj uzoraka. Budući da se koristi uobičajena oprema koja je prisutna u gotovo svakom laboratoriju, koja ne zahtjeva skupo održavanje, cijena analize nije velika ako se analizira nekoliko uzoraka.[1]

1.2. Elektrogravimetrijske metode analize

Elektrogravimetrija je najstarija elektroanalitička metoda kvantitativne analize. Pri elektrogravimetrijskim analizama produkt koji nastaje na jednoj od elektroda važe se kao talog. Elektrogravimetrija se ubraja u najtočnije metode dostupne kemičaru. Ne zahtjeva umjeravanje standardnom otopinom, zbog funkcionalnih odnosa između izmjerene veličine i koncentracije analita te se mogu izračunati primjenom teorijskog odnosa i podataka o atomskoj masi. Elektrolitičko taloženje se primjenjuje za određivanje kovina dulje od jednog stoljeća. Kod elektrolitičkog taloženja dolazi do taloženja kovine na izvaganoj platinskoj elektrodi nakon čega se mjeri povećanje mase elektrode. Iznimke su taloženje olova na

platinskoj elektrodi, u obliku olovljeva (II) oksida te klorida kao srebrovog (I) klorida na srebrovoj anodi.[2]

Postoje dvije vrste elektrogravimetrije. Kod elektrogravimetrije uz kontrolu potencijala kontrolira se potencijal radne elektrode, a priključni napon članka održava se uglavnom konstantnim, tako da stvara dovoljno veliku struju potrebnu za završetak elektrolize u razumnom vremenu. Druga vrsta je potenciostatički postupak uz kontrolu potencijala katode ili potencijala anode, ovisno o tome da li je radna elektroda katoda ili anoda.[2]

1.2.1. Elektrogravimetrija pri konstantnom katodnom potencijalu

Elektrogravimetrija pri konstantnom katodnom potencijalu je elektroanalitički postupak pri kojem je potencijal radne elektrode konstantan u odnosu na referentnu elektrodu.[2]

1.2.1.1. Uređaji

Uređaj za analitičko taloženje pomoću električne struje uz kontrolu potencijala katode sastoji se od prikladnog članka i izvora istosmjerne struje. Izvor istosmjerne struje uglavnom se sastoji od ispravljača izmjenične struje, premda se može koristit i akumulator. Ampermetar i voltmetar pokazuju približnu struju i priključni napon. Kada se tim uređajem izvodi analitička elektroliza, priključni napon ugodi se reostatom tako da nastala struja iznosi nekoliko desetinki ampera. Napon se tada održava oko početne vrijednosti dok se ne prosudi da je taloženje gotovo.[2]

1.2.1.2. Članci i elektrode

Elektroliza se provodi u visokoj čaši, a anoda često služi kao mehaničko miješalo. U elektrogravimetriji metalna mrežica u obliku cilindra predstavlja radnu elektrodu. Elektrode se najčešće izrađuju od platine, a ponekad se koriste bakar i druge kovine. Platinske elektrode imaju prednost zbog toga što nisu reaktivne i sa njih se mogu lako odstraniti masnoće. Neke kovine ne mogu se taložiti na platinskoj elektrodi jer uzrokuju trajno oštećenje elektrode pa se često prevlače zaštitnim slojem bakra.[2]

1.2.1.3. Fizikalna svojstva elektrolitičkih taloga

Kako bi se izbjegli mehanički gubici potrebno je da talog ima određena fizikalna svojstva. Poželjno je da dobro prijanja uz elektrodu, da bude glatke i guste strukture. Poželjni su sitnozrnati metalni talozi s metalnim sjajem. Talozi koji su praškaste i ljuskaste strukture, uglavnom su manje čisti i slabije prijanjaju uz elektrodu. Osnovni čimbenici koji utječu na fizikalna svojstva taloga su: gustoća struje, temperatura i prisutnost reagensa koji stvaraju komplekse. Optimalni talozi najčešće nastaju pri gustoćama struje manjima od 0,1 A/cm^2. Optimalnu kakvoću taloga postižemo miješanjem. Djelovanje temperature je nepredvidivo i najčešće se određuje empirijski. Mnoge kovine tvore bolje taloge, koji su glađi i bolje prijanjaju uz elektrodu kad se istalože iz otopina u kojima se njihovi ioni kompleksirani. Kompleksi cijanida i amonijaka često stvaraju najbolje taloge.[2]

1.2.1.4. Primjene

Elektroanaliza uz kontrolu potencijala primjenjuje se za odjeljivanje i kvantitativno određivanje metalnih iona. Primjerice postupno taloženje bakra, bizmuta, olova, kadmija, cinka i kositra u smjesi na platinskoj eletrodi koja se važe nakon taloženja pojedine kovine. Prvo se reducira bakar, tako da se potencijal katode održava a -0,2 V u odnosu prema zasićenoj kalomel elektrodi. Potom se važe, tako bakrom presvučena katoda vrati se u otopinu i na potencijalu od -0,4 V izluči se bizmut. Nakon toga ponovo se važe. Povećavanjem potencijala katode na -0,6 V dolazi do kvantitativnog taloženja olova. U rasponu potencijala od -1,2 V do -1,5 V dolazi do postupnog taloženja kadmija i cinka. Nakon toga se zakiseli otopina kako bi došlo do raspada kompleksa kositra što rezultira taloženjem kositra na potencijalu katode od -0,65 V. Na kraju je potrebno upotrijebiti novu katodu jer pri tim uvjetima dolazi do ponovnog otapanja cinka.[2]

Tablica 1. Neke primjene elektrolize uz kontrolu potencijala katode

Elementi koji se određuju	Elementi koji mogu biti prisutni
Ag	Cu i teške kovine
Cu	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	Cu,Pb, Zn, Sb,Cd, Sn
Sb	Pb, Sn
Sn	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe
Cd	Zn
Ni	Zn, Al, Fe

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Priprava otopina

2.1.1. Gravimetrijsko određivanje nikla

Otopina analita razrijedi se točno do oznake volumena odmjerne tikvice od 100,0 mL, promiješa, a zatim se alikvot od 20,0 mL trbušastom pipetom prenese u čašu od 400 mL. Otopina se zakiseli sa 1 mL otopine klorovodične kiseline, c(HCl) = 2,000 mol L^{-1} i razrijedi do volumena od 120 mL. Polagano se doda 20 mL alkoholne otopine dimetilglioksima, w(DMG) = 1 % uz miješanje.



Slika 2-1 Pripremljena otopina za gravimetrijsko određivanje nikla

2.1.2. Gravimetrijsko određivanje kalcija taloženjem iz homogene otopine

Kalcijev ion može se analizirati taloženjem s oksalatnim ionom u bazičnoj otopini pri čemu nastaje talog $CaC_2O_4 \times H_2O$. Za određivanje kalcija na ovaj način priprema se najprije otopina analita. Homogena otopina analita zakiseli se sa 38 mL otopine klorodovične kiseline, c(HCl) = 12 mol L^{-1}. Daljnji postupak taloženja opisan je u poglavlju 2.4. Osim toga, pripravljena je i otopina amonijevog oksalata koji se koristio prilikom taloženja. Pripravi se otopina volumena 500 mL koja sadrži 20 g $(NH_4)_2C_2O_4$ i 12,5 mL otopine klorodovične kiseline, c(HCl) = 12 mol L^{-1} .





Slike 2-2a,2-2b Pripremljene otopine za gravimetrijsko određivanje kalcija taloženjem iz homogene otopine

2.1.3. Elektrogravimetrijsko određivanje koncentracije bakra

Otopina za elektrogravimetrijsko određivanje bakra se priprema na način da se u graduiranu čašu od 400 mL otpipetira alikvot od 25 mL otopine $CuSO_4$ x $5H_2O$. Nakon toga se u čašu dodaje alikvot od 15 mL 20% otopine H_2SO_4. Na kraju se u čašu dolije destilirana voda do volumena od 250 mL.

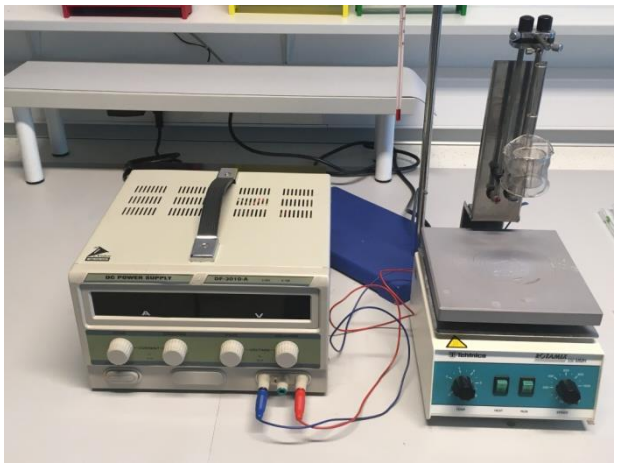


Slika 2-3 Pripremljena otopina te posuđe za elektrogravimetrijsko određivanje bakra

2.2. Instrumenti

Kod gravimetrijske analize nikla, te gravimetrijske analize kalcija iz homogene otopine koristi se standardno laboratorijsko posuđe kao što su odmjerne tikvice, čaše, pipete, posudice za vaganje, satno stakalce, lijevci za filtraciju, eksikator te sinterirani lončići.

Kod elektrogravimetrijske analize bakra koristi se izvor istosmjerne struje, platinska katoda i anoda koje su uronjene u čašu sa elektrolitom te miješalica. Uređaj se sastoji od dva strujna kruga: elektrolitički krug i referentni krug. Ta dva kruga dijele zajedničku elektrodu. Elektrolitni otpor je jako velik i uzrokuje da krug daje svu struju koja je potrebna za taloženje.[2]



Slika 2-4 Uređaj za elektrogravimetrijsku analizu

2.3. Gravimetrijsko određivanje koncentracije nikla

Postupak određivanja:

Posudice za vaganje zajedno s filter papirom potrebno je sušiti u sušioniku na 120 °C dva sata.

U čašu s pripremljenom otopinom, stavi se stakleni štapić i pokrije se satnim stakalcem te zagrije do temperature 60 - 80 °C. Kada se stakleni štapić jednom stavi u čašu, ne smije se izvaditi prije kraja filtriranja i nipošto ne smije biti naslonjen na izljev čaše.

Kondenzirana vodena para na satnom stakalcu pažljivo se ispere bocom štrcaljkom.

Polagano se doda 20 mL alkoholne otopine dimetilglioksima, *w*(DMG) = 1 % uz miješanje, dok stakleni štapić smije dodirivati dno čaše.

Otopini se zatim doda 20 mL razrijeđenog amonijaka do slabo lužnate reakcije uz miješanje štapićem.

Nakon digeriranja na vodenoj kupelji pri temperaturi od 60 °C oko jedan sat, uvijek topla otopina se filtrira, kroz lijevak s filter papirom.

Kada sva tekućina prođe kroz filter papir, papir s talogom se vadi iz lijevka.

Vrlo je važno da se stjenka čaše u kojoj je izvršeno taloženje što bolje obriše filtarnim papirom držeći ga staklenim štapićem da bi se talog kvantitativno prenio na filter papir koji se nakon sušenja važe.

Posudica za vaganje s talogom suši se jedan sat pri temperaturi od 110-120 °C do konstantne mase. Budući da se filter papir s talogom izvadi iz sušionika i stavi u eksikator, eksikator se ne smije potpuno zatvoriti jer nastaje podtlak koji otežava kasnije otvaranje.

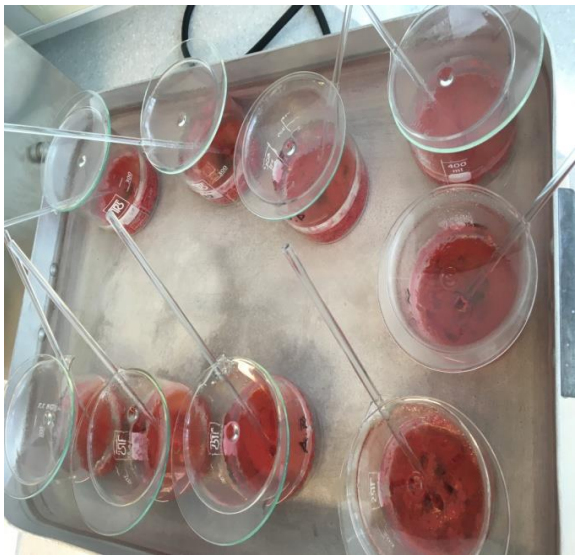
Filter papir s talogom se hladi i čuva u eksikatoru, a zatim se važe. Iz dobivene mase taloga računa se masa niklovih iona u uzorku.



Slika 2-5 Ispiranje kondenzirane pare sa satnog stakalca



Slika 2-6 Dodavanje alkoholne otopine dimetilglioksima



Slika 2-7 Digeriranje u vodenoj kupelji



Slika 2-8 Filtracija otopine kroz lijevak

2.4. Gravimetrijsko određivanje koncentracije kalcija taloženjem iz homogene otopine

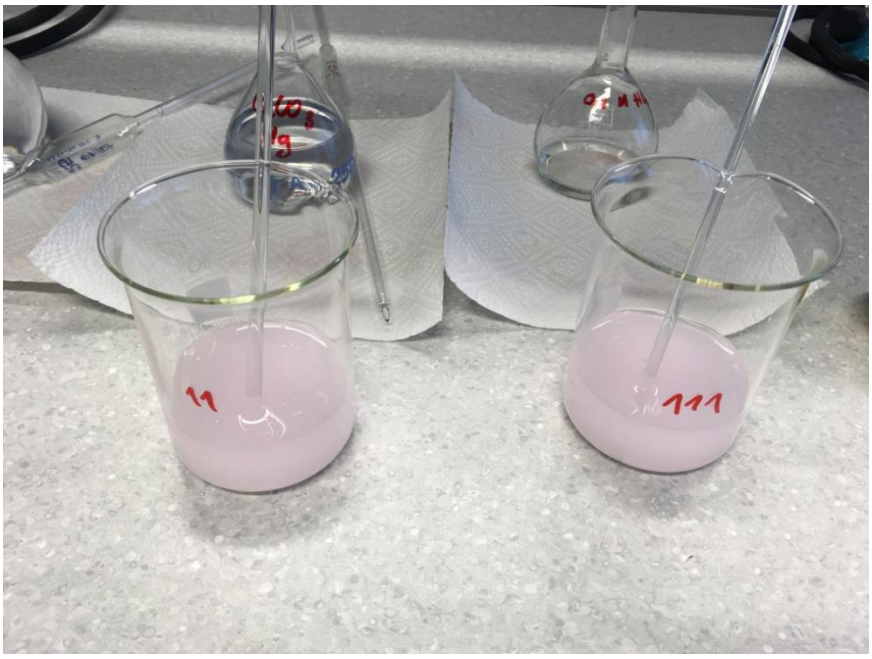
Postupak određivanja:

Osuše se tri sinterirana lončića srednje poroznosti 1–2 h na 105 °C; ohlade se u eksikatoru 30 minuta i izvažu. Postupak se ponovi s 30-minutnim periodima zagrijavanja sve dok se uzastopna vaganja ne slože s unutar 0,3 mg (do konstantne mase). Koristi se papirnati ručnik ili štipaljke za rukovanje lončićima. Alternativni postupak sušenja lončića i taloga je u mikrovalnoj pećnici. Kuhinjska mikrovalna pećnica osuši lončić na konstantnu masu u dva razdoblja zagrijavanja od 4 min i 2 min (uz dopušteno hlađenje 15 minuta nakon svakog ciklusa).

U manjim obrocima pipeta od 25 mL se ispere nepoznatim uzorkom. Alikvot uzorka od 25 mL prenese se u svaku od tri čaše od 250 mL te se uzorak razrijedi sa 75 mL 0,1 M HCl. U svaku čašu doda se po 5 kapi metil crveno indikatora. Indikator se dodaje kako bi se pratila pH vrijednost otopine, pošto se kalcij taloži s oksalatom samo u bazičnoj otopini. U svaku čašu se zatim dodaje 25 mL otopine amonijevog oksalata uz mješanje staklenim štapićem. Svakom uzorku dodaje se 15 g uree, pokrije satnim staklom te zagrijava oko 30 minuta, dok indikator ne promijeni boju u žuto.

Kontroliranje pH vrijednosti otopine važno je za selektivnost taloženja te za smanjenje topljivosti taloga. Kalcijev oksalat taloži se u lužnatom mediju, dok pri niskim pH vrijednostima oksalatni ion sudjeluje u paralelnoj reakciji protoniranja pri čemu nastaje slaba kiselina. Potrebno je osigurati lužnati medij kako bi došlo do selektivnog taloženja kalcijevog oksalata što za posljedicu ima promjenu boje metil crveno indikatora u žutu.[1]

Svaku od otopina vruća se filtrira kroz izvagani lončić sa nastavkom za odsisavanje, u obrocima se dodaje ledeno hladna voda te prenese ostatak krutine u lončić uz pomoć staklenog štapića. Na kraju, čašu preko taloga se ispere sa 2 obroka od po 10 mL ledeno hladne vode. Talog se suši u sušioniku na 105 °C 1-2 sata.



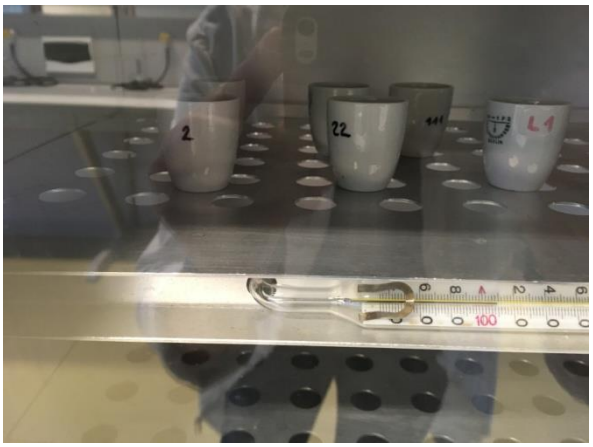
Slika 2-9 Pripremljeni uzorci prije zagrijavanja



Slika 2-10 Promjena boje uzorka zagrijavanjem



Slika 2-11 Uzorak spreman za filtriranje lijevkom za odsis



Slika 2-12 Lončići sa talogom u sušioniku



Slika 2-13 Hlađenje lončića u eksikatoru

2.5.Elektrogravimetrijsko određivanje koncentracije bakra

Postupak određivanja:

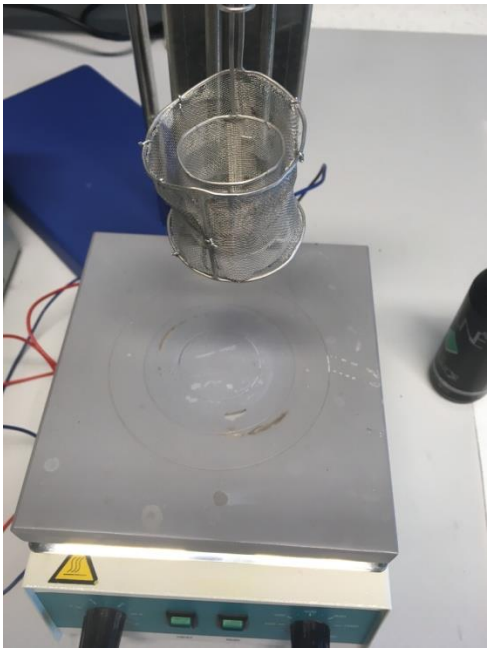
Platinske elektrode se isperu apsolutnim alkoholom, osuše u sušioniku na 70 °C 10 min svaku elektrodu na svom satnom staklu, ohlade 15 minuta svaka u svom eksikatoru, te se izvaže katoda. Platinske elektrode moraju biti vrlo čiste, a kloridni se ioni moraju izbjeći jer bi u reakciji elektrolize nastao klor koji bi oštetio elektrodu. Držač elektroda pričvrstiti se na miješalicu (+ pol držača spojiti sa + polom ispravljača, a - pol držača sa - polom ispravljača). Elektrode se učvrste na držač pazeći da se ne dodiruju.

Elektrode se urone u čašu s otopinom tako da oko 1 cm katode ostane iznad otopine pazeći čitavo vrijeme da se elektrode ne dodiruju. Podesi se miješalica i grijač te održava radna

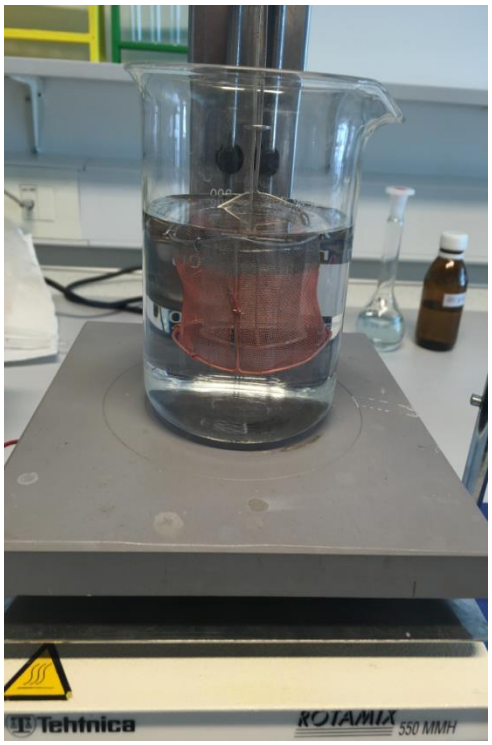
temperatura od 60-70 °C. Od trenutka postizanja 50 °C izlučivati će se bakar 30-35 minuta. Nakon isteka vremena katodu se uroni još dublje u otopinu. Dolazi do potpune redukcije bakra (nakon 3 minute) što se može primijetiti pojavom mjehurića na elektrodama koji su znak da je elektroliza gotova, odnosno da se na katodi izlučio elementarni bakar iz ispitivane otopine. Zatim se podiže elektroda iz otopine, ispire destiliranom vodom u istoj čaši, a zatim se uroni u drugu čašu od 400 mL ispunjenu destiliranom vodom. Nakon 2-3 minute elektrode se podignu iz čaše, ispravljač se ugasi, elektrode skinu i razdvoje. Katoda se ispere apsolutnim alkoholom, osuši 10 minuta na satnom staklu u sušioniku na 70 °C , ohladi u eksikatoru 15 minuta i važe na analitičkoj vagi.

Elektrode se čiste uranjanjem u visoku čašu od 100 mL ispunjenu 1:1 otopinom HNO_3 zatim vodovodnom vodom, destiliranom vodom, ispiru apsolutnim alkoholom, osuše 10 minuta u sušioniku na 70 °C te ohlade svaka u svom eksikatoru.





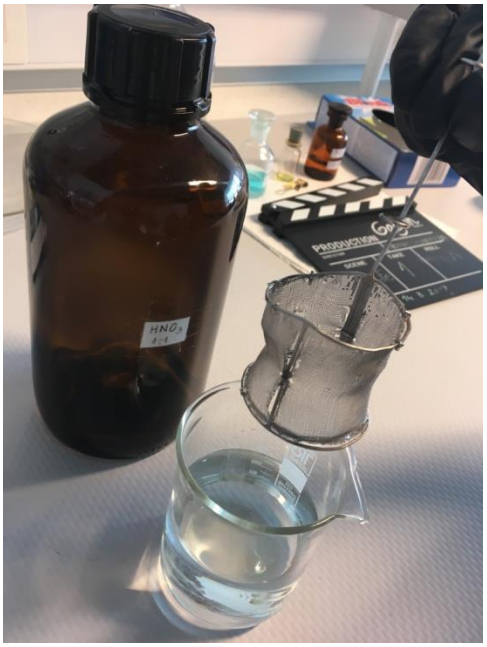
Slika 2-14a; 2-14b Vaganje te postavljanje na aparaturu platinske elektrode





Slika 2-15a Platinska elektroda nakon elektrolize sa izlučenim bakrom; 2.15b postupak vaganja

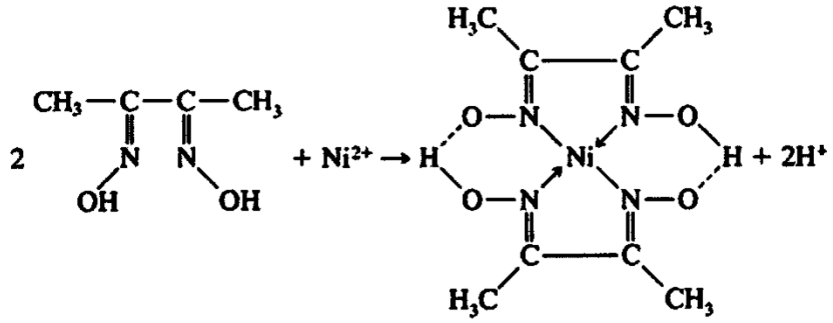




Slika 2-16a; 2.16 Ispiranje elektrode u HNO_3

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Gravimetrijsko određivanje koncentracije nikla



m_1 = 37,4755 g (masa posudice za vaganje i filtar papira)

m_2 = 37,6140 g (masa posudice za vaganje i filtar papira s talogom Ni-DMG)

$m_3 = m_2 - m_1$ = 0,1385 g (masa taloga Ni-DMG)

R – razrjeđenje; a, b – stehiometrijski koeficijenti

$$m(\mathrm{Ni}^{2+}) = \frac{M(\mathrm{Ni}^{2+})}{M[\ \mathrm{C_4H_7N_2O_2)_2Ni}\ ]} \cdot \frac{a}{b} \cdot m\ (\mathrm{Ni\text{ - }DMG}) \cdot R$$

$$m(\mathrm{Ni}^{2+}) = \frac{58,693\ \mathrm{g\ mol^{-1}}}{288,916\ \mathrm{g\ mol^{-1}}} \cdot \frac{1}{1} \cdot 5 \cdot m\ (\mathrm{Ni\text{ - }DMG})$$

$$m(\mathrm{Ni}^{2+}) = 0,1407\ \mathrm{g}$$

3.2. Gravimetrijsko određivanje koncentracije kalcija taloženjem iz homogene otopine

Mase praznih lončića:

$m_2 = 18,8987$ g

$m_{11} = 18,1277$ g

$m_{22} = 18,8657$ g

Masa punih lončića:

$m_2 = 19,4765 \text{ g}$

$m_{11} = 18,6958 \text{ g}$

$m_{22} = 19,4464 \text{ g}$

$$CaCO_{3\,(aq)} \rightleftarrows Ca^{2+}{}_{(aq)} + CO_3{}^{2-}{}_{(aq)}$$

$$n(CaCO_3) = n(Ca)$$

$$m(Ca) = \frac{m(CaCO_3)}{M(CaCO_3)} \cdot M(Ca) = \frac{4,00 \text{ g}}{100,00 \text{ g mol}^{-1}} \cdot 40,08 \text{ g mol}^{-1} = 1,6018 \text{ g}$$

$$GF = \frac{1}{1} \cdot \frac{M(CaCO_3)}{M(CaCO_3 \text{ x } H_2O)} = \frac{40,08 \text{ g mol}^{-1}}{146,12 \text{ g mol}^{-1}} = 0,274$$

$$m_{11}(Ca) = (18,6958 - 18,1277) \text{ g} \cdot 0,274 = 0,155556 \text{ g u } 25 \text{ mL}$$
$$m_{11}(Ca) = 0,15556 \text{ g} \cdot 10 = 1,5556 \text{ g u } 250 \text{ mL}$$

$$m_2(Ca) = (19,476 - 18,8987) \text{ g} \cdot 0,274 = 0,1583 \text{ g u } 25\text{mL}$$
$$m_2(Ca) = 0,1583 \text{ g} \cdot 10 = 1,583 \text{ g u } 250 \text{ mL}$$

$$m_{22}(Ca) = (19,4464 - 18,8657) \text{ g} \cdot 0,274 = 0,15911 \text{ g}$$
$$m_{22}(Ca) = 0,15911 \text{ g} \cdot 10 = 1,5911 \text{ g u } 250 \text{ mL}$$

$$m = \frac{m_{11} + m_2 + m_{22}}{3} = 1,5766 \text{ g}$$
$$E_R = \frac{m(\text{teorijska}) - m(\text{dobivena})}{m(\text{teorijska})} \cdot 100\%$$
$$E_R = \frac{1,6018 \text{ g} - 1,5766 \text{ g}}{1,6018 \text{ g}} \cdot 100\% = 1,57\%$$

Računanjem razlike punih i praznih lončića dobije se masa taloga. Korištenjem jednadžbe za određivanje gavimetrijskog faktora dobije se masa analita. Shodno tome, računa se eksperimentalna pogreška.

3.3 Elekrogravimetrijsko određivanje koncentracije bakra

K: $Cu^{2+}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2e^- \longrightarrow Cu_{(s)} + SO_4^{2-}$

$m_{k1} = 19,3914 \text{ g}$
$m_{k2} = 19,4070 \text{ g}$
$m_{k2} - m_{k1} = 0,156 \text{ g}$

$I = 0,16 \text{ A}$
$I_2 = 0,32 \text{ A}$
$I_3 = 0,26 \text{ A}$

$$n(\text{Cu}) = \frac{m(\text{Cu})}{M(\text{Cu})} = \frac{0,156 \text{ g}}{63,55 \text{ g mol}^{-1}} = 0,0002455 \text{ mol}$$

$$c(\text{Cu}) = \frac{n(\text{Cu})}{V(\text{otopine})} = \frac{0,0002455 \text{ mol}}{0,025 \text{ dm}^3} = 0,0098 \text{ mol L}^{-1} = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$E_R = \frac{n(\text{teorijska}) - n(\text{dobivena})}{n(\text{teorijska})} \cdot 100\%$$

$$E_R = \frac{0,00025\text{mol} - 0,0002455 \text{ mol}}{0,00025 \text{ mol}} \cdot 100 \% = 2 \%$$

Vaganjem katode prije i poslije elektrolize dobije se masa te koncentracija izlučenog bakra.

4. ZAKLJUČAK

Gravimetrijske metode analize ubrajaju se među najtočnije i najpreciznije metode u makrokvantitativnoj kemijskoj analizi. Zasnivaju se na mjerenju mase, dok se princip rada temelji na odjeljivanju analita iz matrice uzorka nastajanjem teško topljivog taloga. Uz taložne gravimetrijske metode, u ovom radu opisana je i elektrogravimetrija. Elektrogravimetrija je metoda u kojoj elektrolizom dolazi do potpune oksidacije ili redukcije analita u produkt poznatog sastava. Nastali produkt se važe kao talog na jednoj od elektroda (radnoj elektrodi). U sklopu ovog rada gravimetrijski je određena koncentracija nikla i kalcija, dok je koncentracija bakra određena elektrogravimetrijski. Koncentracija nikla određena je taložnom metodom s taložnim reagensom dimetilglioksimom, dok je koncentracija kalcija određena metodom taloženja iz homogene otopine uz oksalnu kiselinu kao taložni reagens. Koncentracija bakra određena je elektrogravimetrijom bez kontrole potencijala radne elektrode. U eksperimentu je korištena cilindrična katoda od platinske mrežice. Uz koncentraciju samog metala, određena je i eksperimentalna pogreška gravimetrijskog određivanja kalcija taloženjem iz homogene otopine koja je iznosila 1,57 %. Što se tiče elektrogravimetrijske analize, određena je relativna pogreška E_R 2 %.

5. LITERATURA

[1] NJ. Radić, L. K. Modun, *Uvod u analitičku kemiju,* Školska knjiga, d.d., Zagreb, 2016.

[2] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry,* 8th ed., Thomson_Brooks/Cole, Ontario, 2004.

Slika 1-1 [https://www.conrad.hr/kern-abj-220-4nm-analiticka-vaga-s-odobrenjem-umjeravanja-0%2C0001-g-%3A-220-g

6 . PRILOZI

Prilog 1 - snimak provođenja eksperimenta: Gravimetrijsko određivanje koncentracije nikla

Prilog 2 - snimak provođenja eksperimenta: Gravimetrijsko određivanje koncentracije kalcija taloženjem iz homogene otopine

Prilog 3 – snimak provođenja eksperimenta: Elektrogravimetrijsko određivanje koncentracije bakra