Kemijske metode analize materijala

Jurčević, Matilda

Undergraduate thesis / Završni rad

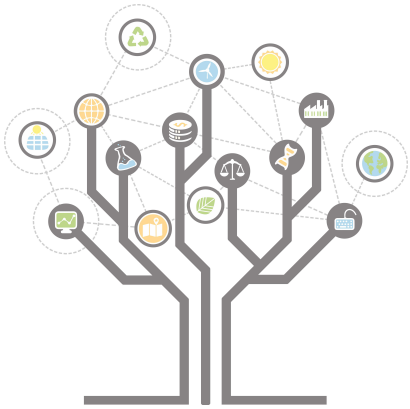
2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:289633

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-30**



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations

zir.nsk.hr

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

Kemijske metode analize materijala

Jurčević, Matilda

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:130:289633

Rights / Prava: In copyright

Download date / Datum preuzimanja: **2020-11-02**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Geotechnical Engineering







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

MATILDA JURČEVIĆ

KEMIJSKE METODE ANALIZE MATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

KEMIJSKE METODE ANALIZE MATERIJALA

KANDIDAT:

MATILDA JURČEVIĆ

MENTOR:

doc.dr.sc. ANITA PTIČEK SIROČIĆ

VARAŽDIN, 2017.

IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

KEMIJSKE METODE ANALIZE MATERIJALA

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **doc.dr.sc. Anita Ptiček Siročić.**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada, te da nijedan dio rada ne krši bilo bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 28.06.2017god

Ime i prezime: Matilda Jurčević

Potpis: Matilda Jurčević

Sažetak

Kemijska analiza je skup analitičkih tehnika i metoda za određivanje kemijskog sastava i strukture neke tvari, a temelji se na provedbi klasičnih kemijskih reakcija ili na određivanju nekog fizikalno-kemijskog svojstva tvari pomoću instrumenata. Najvažniji koraci kemijske analize su postupak uzorkovanja i izbor metode.

Uzorak je primarna analitička informacija i početak svakog analitičkog postupka, stoga mora predstavljati cjelinu iz koje je uzet i sadržavati sve bitne značajke te cjeline, odnosno mora biti reprezentativan. Zbog toga je ispravno uzorkovanje jedna od najtežih zadaća u analitičkom procesu pa je nužno definirati svrhu i cilj uzorkovanja i željenu kemijsku informaciju, jer loše uzorkovanje unosi najveću pogrešku u analitički proces. Prilikom izbora metode važno je uzeti u obzir željenu točnost i jasno definirati što se analizom želi postići.

Osnovni cilj priprave uzorka za analizu je prevesti realni uzorak u uzorak pogodan za analizu. Priprava uzorka mora biti usklađena s ciljem analize i nastojati ukloniti interferenciju iz matice uzorka, povećati koncentraciju analita i prevesti analit u oblik pogodan za odjeljivanje i određivanje.

Kvalitativna kemijska analiza obuhvaća sve analitičke postupke kojima je moguće utvrditi kvalitativni sastav uzorka, odnosno utvrditi kemijski identitet sastojka u uzorku, a kvantitativna analiza daje brojčane podatke o količini analita u uzorku.

Ključne riječi: analit, gravimetrija, titrimetrija, elektrogravimetrija, termogravimetrija

Sadržaj

1.Uvod 1
2. Analitičke metode analize 2
2.1. Kvalitativne metode 2
2.2. Kvantitativne metode 3
3. Kemijske metode analize 27
3.1. Gravimetrija 27
3.2. Titrimetrijske metode analize 31
3.3. Elektrogravimetrija 39
3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA) 42
4. Zaključak 44
5. Literatura 45
6. Popis slika 47
7. Popis tablica 49

1.Uvod

Analitička kemija je kemijska disciplina koja ima važnu ulogu u razvoju znanosti, jer ima odgovore na sva pitanja koja su povezana sa primjenom kemijski postupaka u znanstvene i tehnološke svrhe. Danas analitika predstavlja skupinu postupaka kojima se dobivaju informacije o sustavima, a analitički sustav je kao i svi ostali sustavi, zatvorena cjelina s ulaznim i izlaznim veličinama. Ulazna veličina je uzorak, a izlazna je konačni podataka, koji je dobiven detaljnom analizom. Analitička kemija uključuje metode odjeljivanja, dokazivanja i određivanja pojedinih sastojaka (analita) u uzorku i obuhvaća dva velika područja: kvantitativnu i kvalitativnu analizu. Metode analize temelje se na interakciji nekog oblika energije i uzorka, pri čemu analitičar prati posljedicu interakcije koja karakterizira ispitivani analit, a dijele se na klasične (kemijske) i instrumentalne metode. Kemijske metode zasnivaju se uglavnom na kemijskim reakcijama i mjerenju volumena ili mase reaktanta ili produkta te izravnom izračunavanju količine analita, a instrumentalne metode podrazumijevaju djelovanje vanjske sile [1]. U svakom analitičkom istraživanju, bez obzira na to da li je vezano za znanstvene, tehničke, gospodarske, ekološke ili znanstvene svrhe, provodi se analitički postupak koji se sastoji od faza:

- definiranje problema
- dobivanje reprezentativnog uzorka –uzorkovanje
- priprava uzorka za analizu
- provođenje neophodnih kemijskih razdvajanja
- detekcija analita –kvalitativno i kvantitativno određivanje
- izračunavanje rezultata, prezentacija i interpretacija podataka

Rezultat svakog analitičkog postupka jest brojčana vrijednost, koja ovisno o izabranoj metodi, može biti izražena u jedinicama mase, volumena ili neke druge fizikalne veličine, a svaka analiza uključuje pogrešku, koja se ne može izbjeći i koja je u najboljem slučaju svedena na minimum. Općenito govoreći, pogreška je razlika između izmjerene i stvarne vrijednosti, a s obzirom na uzrok, pogreške se dijele na sustavne, slučajne i grube. U ovom završnom radu najprije je predstavljen pojam uzorak, zatim su prikazane postojeće metode uzorkovanja te pripreme uzorka za analizu i moguće pogreške koje se javljaju tijekom kemijske analize. Dakle, osnovni cilj ovog rada je objediniti različita temeljna znanja o metodama i postupcima koji se koriste za određivanje kemijskog sastava materijala.

2. Analitičke metode analize

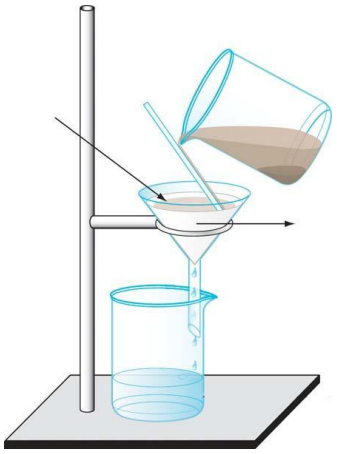
Analitička kemija obuhvaća kvantitativnu i kvalitativnu analiza, koje su usko povezane, jer se bez poznavanja kvalitativnog sastava uzorka ne može napraviti kvantitativna analiza. Kvalitativnom analizom se prikupljaju saznanja o kemijskom identitetu sastojka u uzorku dok se kvantitativna analiza bazira na podatke o količinama jednog ili više sastojaka [2].

2.1. Kvalitativne metode

Kvalitativne metode omogućuju određivanje kemijskog sastava nepoznate tvari, a temelje se na praćenju kemijskih reakcija, odnosno pojava koje se javljaju između reagensa i ispitivane tvari. Za izvođenje analize koriste se različite tehnike, koje ovise o količini uzorka, reagensa i laboratorijskom priboru.

Kvalitativne analize mogu se podijeliti ovisno o količini, masi uzorka i reagensu [3]:

- gramska metoda analize (makro analiza) masa supstancije iznosi 0,5 - 1 g odnosno oko 20 mL otopine, koristi se posuđe većega volumena i talog se od otopine odvaja pomoću filter papira (slika 1.) [4].



Slika 1. Aparatura za makro analizu

- centigramska metoda analize (semimikro analiza) masa uzorka iznosi 0,01 - 0,1 g odnosno oko 1mL otopine, koriste se kušalice i kivete, a talog se od tekućine odvaja centrifugiranjem

- miligramska metoda analize (mikro analiza): masa uzorka iznosi 0,001 - 0,01 g, a volumen oko 0,1 mL otopine, a reakcija se izvodi na satnim stakalcima i jažicama
- mikrogramska metoda analize (ultramikro analiza) masa uzorka iznosi do 0,001 g, a volumen do 0,01 mL otopine i dokazne reakcije se prate pomoću mikroskopa

Najčešće se za rutinske analize koriste makro i semimikro metode. Prednosti semimikro metode su veća brzina izvođenja analize, mala količina kemikalija i laboratorijskog pribora.

Kvalitativne kemijske analize moguće je vršiti na čvrstom uzorku, tzv. suhi postupak, ili u otopini, tzv. mokri postupak. Ispitivanja u otopini se češće koriste, jer su pozdanija, dok se suhi postupak većinom koristi kao prethodna ispitivanja ili kao pomoćne dokazne reakcije [1, 5].

Kvalitativne kemijske analize otopine temelje se na:

- ionskim reakcijama
- ravnotežnim kemijskim reakcijama
- svojstvima spojeva nastalih reakcijama, koja mogu biti:
  - kemijska: topljivost, stabilnost, amfoternost i dr.
  - fizikalna: boja taloga i otopine, miris, kristalna struktura taloga i dr.

2.2. Kvantitativne metode

Rezultati za kvantitativna mjerenja dobivaju se pomoću dvije vrste mjerenja. Jedno je mjerenje mase ili volumena, a drugo je mjerenje nekog svojstva koje je razmjerno količini sastojka u tome uzorku.

Kvantitativne metode mogu se podijeliti na:

- apsolutne (kemijske ili klasične) metode – zasnivaju se na kemijskim reakcijama u vodenim otopinama
- usporedbene (fizikalne ili instrumentalne) metode – određivanje koncentracije analita usporedbom sa poznatim standardima.

Tipična kvantitativna analiza se sastoji od nekoliko faza, a to su:

- tijek analize postupka
- uzorkovanje
- uklanjanje interferencija
- priprava laboratorijskog uzorka
- validacija

Tijek analize postupka

Prva faza kvantitativne analize je izbor metode pomoću koje će se analizirati uzorak. Izbor metode je zahtjevan, jer ne postoji jedna jednostavna metoda koja se može primijeniti za sve analize. Potrebno je poznavati literaturu iz analitičke kemije i imati iskustva na tome području [2, 3].

Tijek analize postupka sastoji se od faza:

- definiranje problema,
- istraživanje literature,
- izbor ili izvod metode,
- provjera metode

Na početku analize treba jasno definirati što se analizom želi postići, a prilikom definiranja problema traže se odgovori na sljedeća pitanja:

- Koje je područje koncentracije analiziranih sastojaka?
- Koji stupanj točnosti želimo?
- Koja su fizikalna i kemijska svojstva ukupnog uzorka?
- Koliko uzorka treba analizirati?

Uzorkovanje

Uzorak koji se analizira sastoji se od analita i matrice. Analit je dio uzorka koji se obrađuje može biti ion, atom ili molekula, a matrica predstavlja sve ostale sastojke uzorka koji se ne analiziraju. Uzorak koji se analizira u laboratoriju naziva se reprezentativni uzorak. Takav uzorak posjeduje sva bitna obilježja cjeline iz koje je uzet i mora zadovoljavati parametre kao što su homogenost, stabilnost i sigurnost.

Postupak kojim se dobiva takav uzorak naziva se uzorkovanje. Često je uzorkovanje najteži dio analize jer loše uzorkovanje uzrokuje pogrešku višestruko veću od mjerene

pogreške. Da bi se uzorkovanje ispravno izvelo potrebno je definirati svrhu i cilj uzorkovanja te željenu kemijsku informaciju. Zbog toga se izrađuje plan uzorkovanja kojim se proučavaju informacije o prirodi i svojstvima materijala koji se uzorkuje te se određuje mjesto uzorkovanja, broj i veličina uzorka. U slučaju ako je uzorak prevelik za analizu, on se postupcima poduzorkovanja smanjuje do laboratorijskog uzorka [6, 7].

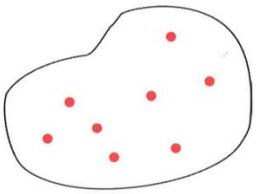
Kako bi se osiguralo dobivanje reprezentativnoga uzorka potrebno je:

- identificirati populaciju koja se uzorkuje
- osigurati odgovarajući broj uzoraka
- odrediti učestalost i vrijeme uzorkovanja
- definirati plan uzorkovanja
- pravilno provesti postupak uzorkovanja

Plan uzorkovanja temelji se na statičkom ili intuitivnom uzorkovanju. Statički planovi primjenjuje teoriju uzorkovanja i slučajan izbor pojedinačnih uzoraka, a intuitivni planovi temelje se na znanju i iskustvu stručnjaka. Tri su postupka statičkog planiranja uzorkovanja:

- Slučajno uzorkovanje

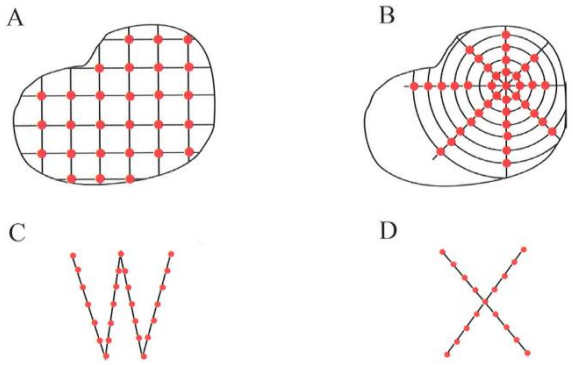
Pretpostavlja da su varijabilnosti materijala koji se uzorkuje zanemarive i najbolje ga je primijeniti kada je uzorkovana populacija homogena. Analiza rezultata je jednostavna, a najveći nedostatak je veliki broj uzetih uzoraka (slika 2.) [8].



Slika 2. Slučajno uzorkovanje plohe

❖ Sustavno uzorkovanje

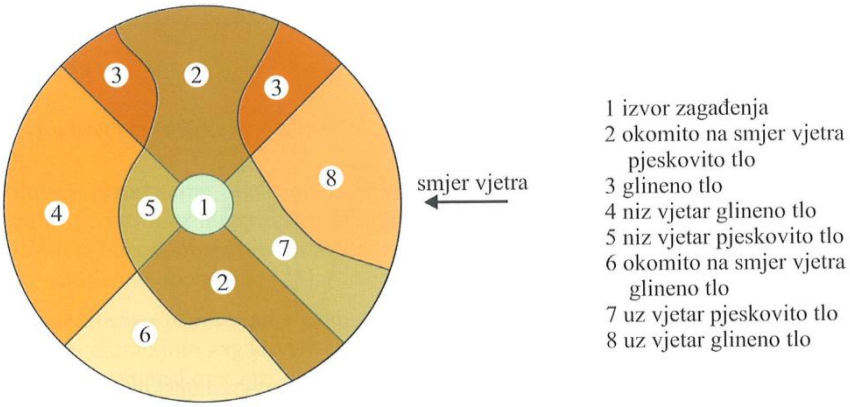
Uzorci se uzimaju u pravilnim vremenskim ili prostornim intervalima. Početna lokacija ili vrijeme bira se slučajno, a položaj sljedećih mjesta ili vremena uzorkovanja bira se u pravilnim razmacima unutar ispitivane populacije. Ovaj tip uzorkovanja se koristi kada se žele odrediti područja s visokom koncentracijom onečišćenja ili trend onečišćenja u određenom vremenskom razdoblju. Prilikom uzorkovanja uobičajena je uporaba različitih mreža (predložaka) uzorkovanja, a u slučaju kada je poznat izvor onečišćenja tada se koristi predložak s koncentričnim kružnicama. Učestalost i broj uzimanja uzoraka ovisi o tome želi li se procijeniti specifični ciklus, odrediti srednja vrijednost ili najveća koncentracija onečišćenja (slika 3.) [8].



Slika 3. Primjeri mreža za sustavno uzorkovanje prostora; A) specifični ciklus, B) srednja vrijednost, C) najveća koncentracija onečišćujuće tvari i D) koncentracije onečišćujuće tvari

❖ Slojevito uzorkovanje

Prilikom planiranja populacija se podijeli u slojeve, odnosno podpopulacije koje se ne preklapaju i za koje se pretpostavlja da su homogene. Iz svake podpopulacije uzima se slučajni uzorka. Podjela slojeva temelji se na informacijama o prisutnosti onečišćenja, ovisno o vjetru, vrsti i strukturi tla. Ovaj tip uzorkovanja ima veću preciznost od slučajnog uzorkovanja i koristan je kod populacija koje su heterogene (slika 4.) [8].



Slika 4. Slojevito uzorkovanje

Kod intuitivnog uzorkovanja postupci se provode na temelju odluke ili iskustva stručnjaka, pri čemu je moguća sustavna pogreška. Broj, mjesto ili vrijeme uzorkovanja temelje se na prethodnim spoznajama o materijalu koji se uzrokuje.

Postupci uzimanja uzorka ovise o:

- veličini materijala iz kojega se uzima uzorak
- agregatnom stanju uzorka
- kemiji materijala
- dostupnosti

Pogreške uzorkovanja mogu biti sustavne ili slučajne. Sustavna pogreška uzrokovana je heterogenošću materijala, lošim provođenjem protokola uzorkovanja, onečišćenjem i gubitcima uzorka, neprepoznavanjem ciljane granice populacije te interakcijom uzorka sa stjenkama posude. Premda je sustavnu pogrešku teško kvantificirat ponekad ju je moguće izbjeći uz odabir pravilne metode uzorkovanja, povećanjem količine uzorka, usitnjavanjem materijala i uzimanjem poduzoraka te homogeniziranjem. Slučajna pogreška može biti uzrokovana promjenama sastava uzorka, s obzirom na mjesto i vrijeme uzorkovanja. Lakše se kvantificira i moguće ju je smanjiti uzimanjem većeg broja uzoraka, što utječe na smanjenje standardnog odstupanja [8].

Uzorkovanje zraka

Prilikom uzorkovanja zraka treba dobro poznavati njegov sastav i svojstva koja ovise o temperaturi, tlaku i onečišćenju. Kako bi uzorak bio reprezentativan potrebno je:

- istovremeno uzimati uzorak s više odvojenih lokacija
- kontinuirano uzimati uzorak tijekom dužeg vremenskog razdoblja
- diskontinuirano uzorkovati duže vrijeme i napraviti zbirni uzorak

Način uzorkovanja može biti pasivan ili aktivan. Pasivno uzorkovanje je postupak kojim se postepeno izdvaja analit iz zraka u prikladan medij tijekom određenog vremena difuzijom ili taloženjem. Aktivno uzorkovanje podrazumijeva propuhivanje određenog volumena zraka kroz uređaj za uzorkovanje. U industriji koristi se za aktivno uzorkovanje klipna sisaljka (slika 5.) [9].



Slika 5. Dräger sisaljka

Za aktivno prikupljanje onečišćujuće tvari provodi se sorpcija i otapanje, a filtriranje se koristi za izdvajanje čvrstih čestica iz zraka. Proces sorpcije provodi se plinskom kromatografijom-masenom spektrometrijom (GC-MS), kako bi se osigurala identifikacija spojeva s niskim granicama detekcije (slika 6.) [10]. Cikloni su prikladni samo kada se radi o kratkotrajnim uzorcima.



Slika 6. Uzorkovanje onečišćivala iz zraka GC-MS analizom

Uzorkovanje vode

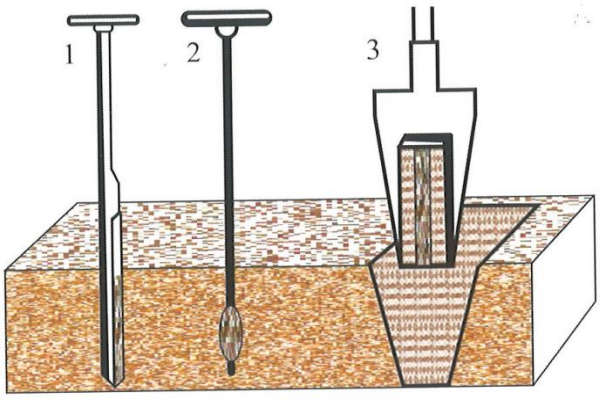
Vode se prema svojim svojstvima i koncentraciji onečišćujuće tvari može podijeliti na: površinske, podzemne, oborinske, vode za piće, industrijske i kanalizacijske. S obzirom na način uzorkovanja dijele se na: vode koje teku u otvorenim ili zatvorenim sustavima, vode koje miruju u zatvorenim spremnicima te vode u otvorenim stajaćicama. Postupak uzorkovanja može se obavljati ručno, sisaljkom i automatskim uređajem (slika 7.) [11], a izbor ovisi o mjestu i razlozima uzorkovanja. Ako se uzorak uzima iz vodovodnog sustava, zdenca, piezometra, površinskih tekućica i stajaćica tada se postupak izvodi ručno. Sisaljkama se voda uzima sa površine i različitih dubina, ovisno o tehničkim mogućnostima i značajkama, a automatsko uzorkovanje je prikladno za motrenje tekućica i otpadnih voda. Kako bi se osigurala homogenost vode, potrebno je prije mjesta uzimanja uzorka izazvati turbulentno strujanje. Uzorak se može uzimati jednokratno, u određeno vrijeme i na određenom mjestu ili se može uzimati u različitim vremenskim intervalima na istoj lokaciji, odnosno istovremeno na različitim lokacijama. Postupcima pasivnog uzorkovanja organska i anorganska onečišćenja se zadržavaju u odgovarajućem mediju (otapalo, kemijski reagens i dr.) [8].



Slika 7. Automatski uzorkivač

Uzorkovanje tla

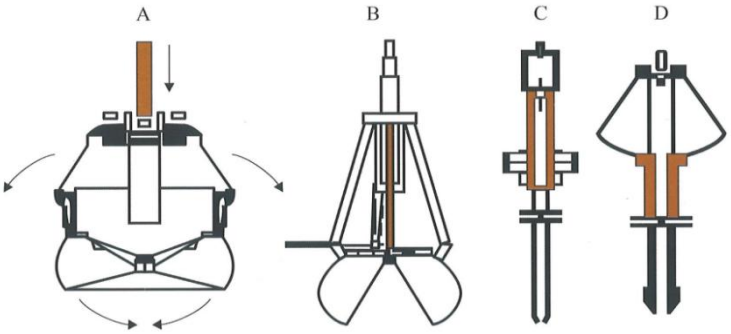
Prilikom pripreme plana i izbora mjesta uzorkovanja veliki utjecaj će imati poznavanje fizikalno-kemijskih svojstava onečišćujuće tvari, klimatskih uvjeta mjesta, dubini prodiranja onečišćenja u tlo i vrsti tla. Preporučuje se uzorkovanje sondama u obliku cilindričnih i stožastih svrdla, koje su napravljene od materijala koji neće dodatno onečistiti uzorak (slika 8.) [8]. U slučaju kada je onečišćenje u tekućem stanju i nalazi se na površini tla, tada se uzorak uzima pomoću filter papira ili vate, a ukoliko se radi o onečišćenju u čvrstom stanju, tada se uzorkuje pomoću hvataljke ili lopatice. Za analizu tla potrebno je uzeti 1 kg uzorka, a uzorak se sprema u prikladne spremnike, osim u slučaju kada se radi o jako onečišćenom tlu, tada se koriste staklene epruvete s brušenim čepom. Dubina uzorkovanja ovisi o vrsti, načinu i svojstvima onečišćenja.



Slika 8. Uzorkovanje tla; 1) svrdlima, 2) ručnim sondama i 3) lopatama

Uzorkovanje sedimenata

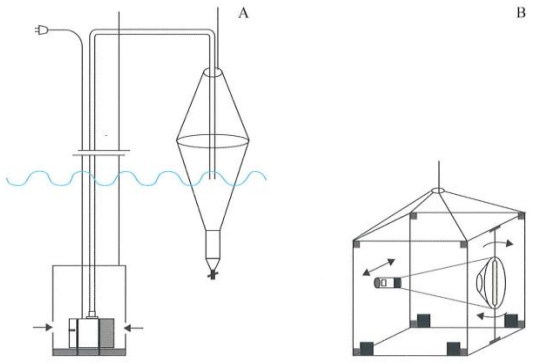
Površina sedimenata uzorkuje se pomoću različitih grabila i jezgrila iz plovila ili ručnim uzorkovanjem ronilaca, ovisno o vrsti uzorkovanog analita. Ako se radi o plitkim i mirnim vodama, tada se koriste grabila, a za dublje, rastresite i muljevite slojeve koriste se jezgrila (slika 9.) [8]. Uzorak se prikuplja u košare koje su od nehrđajućeg čelika, a spremnici su od inertnog materijala. U slučaju kada se uzorak hladi na 4 ºC, spremnik se puni do vrha sa sedimentom da se spriječi izloženost kisiku, a ako se radi o zamrzavanju, spremnici se pune do 90 % sa sedimentom.



Slika 9. Grabila i jezgrila za uzorkovanje sedimenta; A) Birge-Ekmanovo grabilo, B) Franklin-Andersenovo grabilo, C) Phlegerovo jezgrilo i D) Alpsko gravitacijsko jezgrilo

Uzorkovanje bioloških uzoraka

Koncentracija onečišćujuće tvari u biološkim uzorcima vrlo je promjenjiva, a uzorkovanje može se provoditi slično uzorkovanju sedimenata. Za uzorkovanje pridenih organizama i planktona koriste se pomične crpke i mreže (slika 10.) [8].



Slika 10. Tehnike uzorkovanja biološkog materijala; A) pomična sisaljka i B) pomične mreže

Uklanjanje interferencija

Interferencija se pojavljuje u kemijskoj analizi kada matrica uzorka sadrži vrstu koja proizvodi signal koji se ne razlikuje od signala analita ili na neki drugi način utječe na signal analita. Zbog toga je jako važno ukloniti kemijske vrste koje interferiraju odnosno smetaju. Postupci ili kemijske reakcije koje vrijede samo za jedan analit nazivaju se specifičnim, a oni koji vrijede za nekoliko analita nazivaju se selektivni. Postoje dvije metode rješavanja pitanja interferencije. Prva metoda primjenjuje maskirni reagens, koji reagira s interferencijom i time tvori vrstu koja ne utječe na signal analita [1]. Druga metoda je fizičko odjeljivanje analita od mogućih interferencija. Postupci odjeljivanja su:

- odjeljivanje taloženjem temelji se na velikim razlikama u topljivosti analita i interferencije
- ekstrakcijski postupci savršeni su za izolaciju kemijskih vrsta prisutnih u tragovima i brži su od taloženja
- ionska izmjena primjenjuju se u analitičkoj kemiji, a najvažnija je u kromatografiji te je posebno djelotvorna kada je naboj analita suprotan naboju iona koji inteferira
- odjeljivanjem anorganskih vrsta destilacijom omogućuje se odjeljivanje komponenti čiji omjeri raspodjele u otopini i u plinovitoj fazi međusobno znatno razlikuju.

Priprava laboratorijskog uzorka

Masa velikog heterogenog uzorka može iznositi nekoliko stotina kilograma ili čak i više. Zbog toga je bitno takav uzorak smanjiti i pretvoriti u homogeni laboratorijski uzorak. Priprava tekućih i plinovitih uzoraka relativno je jednostavna jer se laboratorijski uzorak homogenizira miješanjem ili mućkanjem, dok čvrsti uzorci zahtijevaju puno složeniji pristup jer se laboratorijski uzorak prije otapanja mora usitniti i homogenizirati.

Moderne metode priprave uzorka zasnivaju se na ekstrakciji, a mogu se podijeliti na metode koje mogu sadržavati analit i na metode koje omogućuju prijelaz analita u manji volumen drugoga otapala. Ekstrakcijske metode koriste se principom selektivnog koncentriranja analita u jednoj fazi, a selektivnost postiže se promjenom radnih uvjeta. Prema fazama ekstrakcijske metode dijele se na ekstrakcija tekuće-tekuće, ekstrakcija

čvrsto-tekuće i ekstrakcija plinovito-tekuće, a izbor metode ovisi o agregatnom stanju uzorka.

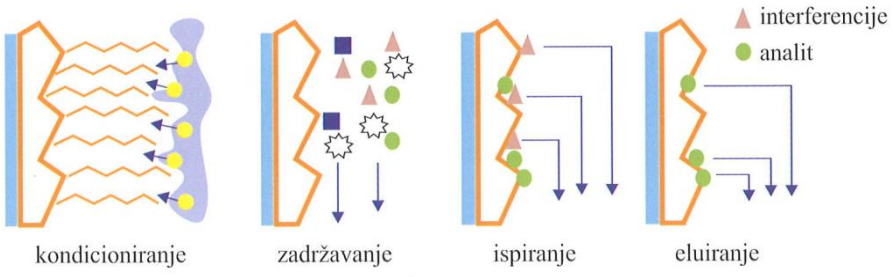
Ekstrakcija iz otopljenih uzoraka

Metoda se bazira na procesu u kojemu tvar koja se ekstrahira prelazi iz jednog otapala u drugo. Djelotvornost procesa ovisi o fizikalno–kemijskim svojstvima analita, prvenstveno o topljivosti, hidrofobnosti i kiselo-lužnatom karakteru, a poznavanjem tih svojstava pomaže u izboru metode i optimalnih uvjeta ekstrakcije.

Ekstrakcija tekuće-tekuće, brza je i jednostavna metoda, kojoj je glavni nedostatak uporaba velike količine organskog otapala (100-250 mL). Postupak se ponavlja 2-3 puta i provodi se u lijevku za odijeljivanje.

Ekstrakcija čvrstom fazom, metoda je kod koje se ekstrakcija analita ostvaruje njegovom raspodjelom između čvrste i tekuće faze. Afinitet je veći prema čvrstoj fazi nego li prema matici uzorka, a vezani analit desorbira se eluiranjem. Selektivnost, kapacitet i privlačenje analita postiže se pravilnim izborom analita, a izbor sorbensa ovisi o mogućim interakcijama sorbensa s funkcionalnim skupinama analita. Najvažniji ciljevi ekstrakcije čvrstom fazom su koncentriranje analita i pročišćavanje matice uzorka, a ti ciljevi se postižu u četiri koraka (slika 11.) [8]:

- kondicioniranje
- zadržavanjem analita na površini sorbensa
- ispiranjem neželjenih tvari koje su zadržane ma površini sorbensa
- eluiranje ili desorpcija analita sa sorbensa



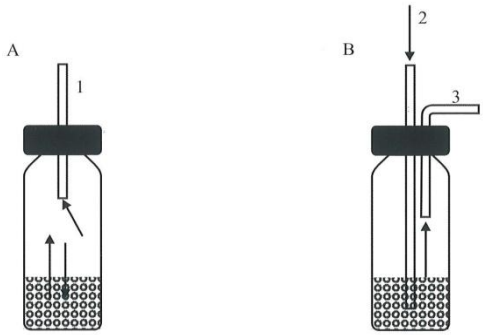
Slika 11. Koraci ekstrakcije čvrstom fazom

Sorbensi koji se upotrebljavaju u ekstrakciji čvrstom fazom različitih su svojstava, a mogu biti klasični i izrazito selektivni. Klasični sorbensi ne mogu izolirati ekstremno polarni analit iz velikog volumena uzorka, a njihov glavni nedostatak je nedovoljna selektivnost. Selektivni sorbensi skraćuju vrijeme analize i omogućuju izravno vezanje na detektor. Čvrsti sorbens mase od 100 do 2000 mg može imati oblik diska ili punjen u obliku male kolone (kartuše), a pomoću njih se smanjuje utrošak organskog otapala za 90 % kod uporabe diskova i 70 % uporabom kartuša, što metodu čini ekološki prihvatljivom. U novije vrijeme za određivanje tragova analita koriste se mikrokolone u kojima se sorbens nalazi u obliku čvrstog diska, a količina sorbensa u tim mikrokolonama je od 5 do 56 mg. Ekstrakcija čvrstom fazom može se koristiti odvojeno od odgovarajućeg sustava ili može biti izravno povezana.

Mikroekstrakcija čvrstom fazom, upotrebljava se za analizu hlapljivih i djelomično hlapljivih sastojaka. Ekstrakcijski mehanizam je sličan onomu u ekstrakciji čvrstom fazom, jedina razlika je u količini sorbensa (oblik vlakna), zbog toga je metoda prikladnija za male količine analita. Prednosti metode su izuzetno mala potrošnja organskih otapala, jednostavnost, brzina i mogućnost izravnog povezivanja s plinom i tekućinskom kromatografijom, a nedostatak je ograničen vijek uporabe vlakana. Na količinu ekstrahiranog analita utječu parametri kao što su: vrsta vlakna, temperatura i vrijeme ekstrakcije, dodatak soli ili organskog otapala, promjena pH, volumen uzorka, miješanje uzorka i matice uzorka. Vlakna mogu biti načinjena od različitih sorbensa, a u uporabi su nepolarna (polidimetilsiloksan), semipolarna (divinil benzen) i polarna (poliakril, poli(etilen-glikol)) vlakna debljine od 7 do 100 μm, a najčešće su u uporabi polidimetilsiloksana (PDMS) vlakna. Postupak se provodi na način da se molekule analita vežu na površinu vlakna, a o koeficijentu difuzije analita ovisi dali će analit migrirati u vlakno ili će ostati na njegovoj površini. Difuzija se ubrzava miješanjem i zagrijavanjem, a pri tome se brže dođe do stanja ravnoteže. Sorbirani analit se s vlakna uklanja toplinskom desorpcijom ili desorpcijskim otapalom [8].

Ekstrakcija miješalom, metoda koja se pokazala dobra za složene i polučvrste uzorke, te za hlapljive, poluhlapljive i nehlapljive spojeve. Postupak se provodi pomoću magnetskog miješala koji služi kao nosač sorbensa, a na postupak ekstrahiranja utječu isti parametri kao i u mikroekstrakciji čvrstom fazom. Na vrijeme ekstrakcije utječe kinetika, volumen uzorka, brzina miješala i dimenzije miješala. Glavni nedostatak metode je spora desorpcija zbog veće količine ekstrakta.

Statičke i dinamičke metode ekstrakcije, određuju hlapljive tvar iz otopine koje se nalaze iznad površine uzorka. U statičkim metodama analit se skuplja iznad površine uzorka, a kod dinamičkih metoda najviše se primjenjuje postupak istiskivanja i zadržavanja hlapljivog analita (slika 12.) [8].



Slika 12. Shematski prikaz uzorkovanja u prostoru iznad površine uzorka; A) statička metoda, B) jednostavna dinamička metoda (1) igle štrcaljke, 2) ulaz inertnog plina, 3) izlaz plina i hlapljivih sastojaka)

Ekstrakcija u tanki sloj otapala sastoji se od ekstrakcije hlapljivog analita iz uzorka vode u tanki sloj otapala koji kontinuirano protječe kroz plinsku fazu koja se nalazi iznad uzorka. Metoda je korisna kod određivanja hlapljivih organskih halogenih spojeva, a glavni nedostatak metode je osjetljivost, dugotrajnost i niska preciznost. Aparatura za ekstrakciju u tankom sloju otapala sastoji se od dvije termostatirane kolone, a analizirani uzorak vode se pomoću crpke tjera na vrh prve kolone, termostatirane na 70 ºC. Uzorak nakon toga teče kao tanak sloj kroz 2 m dugu spiralnu cijev, a plinovita struja čistoga zraka prelazi preko uzorka. Povećanjem površine uzorka, visokom temperaturom i plinovitim strujanjem stvaraju se povoljni uvjeti za prelazak analita iz tekuće faze u plinovitu. Plin koji nastaje slijeva se u cijev za izgaranje, gdje se oslobođeni hlapljivi organski analiti mineraliziraju na temperaturi od 850 – 950 ºC. Nastali produkt mineralizacije pomiješa se sa otapalom koje služi kao otopina za ispiranje, a nastala smjesa prolazi kroz drugu manju kolonu, koja je termostatirana na 20 ºC i konačni rezultat, analit se apsorbira u novu tekuću fazu.

Ekstrakcija membranom je metoda kod koje membrana može djelovati kao selektivni filtar tako da ograničava difuziju između dvije otopine ili kao aktivna membrana za određivanje selektivnosti prijenosa uzorka, a sila koja uvjetuje kretanje analita kroz membranu je gradijent koncentracije.

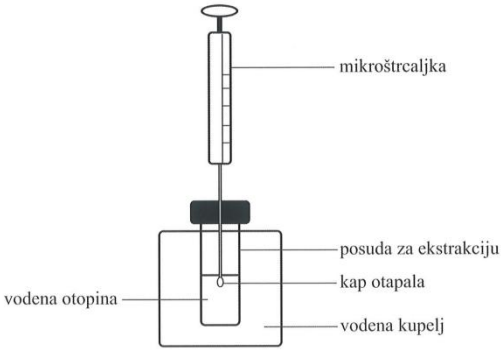
Ekstrakcije tekućom membranom, temelji se na trofaznom sustavu, gdje je organska faza smještena između dvije vodene faze (donora i prihvatne otopine), a nepokretna je zbog djelovanja kapilarnih sila u membrani. Prednosti ekstrakcije tekućom membranom su visoka selektivnost, mala potrošnja organskih otapala, dobiva se čisti ekstrakt i visoki stupanj koncentriranja analita.

Ekstrakcija tekuće-tekuće mikroporoznom membranom, bazira se na odjeljivanju vodene i organske faze hidrofobnom membranom, dok se organska faza djelomično nalazi u porama hidrofobne membrane, a djelomično u kanalu prihvatne otopine. U slučaju kada je prihvatna otopine u stanju mirovanja, do prijenosa mase dolazi raspodjelom ravnoteže između vodene i organske faze, a što je veći koeficijent razdjeljenja veća je i djelotvornost ekstrakcije.

Spektrometrija masa s membranskom ekstrakcijom, služi za analizu hlapljivih analita iz tekućih i čvrstih uzoraka. Membrana je smještena u vakuumu spektrometra masa, a hlapljivi analiti ulaze izravno u ionizacijski izvor instrumenta.

Ekstrakcija membranom sa sorbensom sprječava ulazak vodenih para u instrument. Membrana ima oblik šupljeg vlakna, na sorbensu se analit skuplja hladnim zadržavanjem, a nakon toga desorbira zagrijavanjem.

Mikroekstrakcija na kapi, brza i jednostavna metoda koja praktički ne troši otapalo. Postupak se provodi unošenjem mikrokapi (≈ 1,3 μL) u vodi netopljivog organskog otapala u veliku vodenu kap, a vodena faza vanjskog ruba kapi sadržava analit koji se kontinuirano oslobađa iz uzorka (slika 13.) [8]. Nakon postupka ekstrakcije vodeni spoj se zamijeni otopinom za ispiranje



Slika 13. Aparatura za mikroekstrakciju na kapi

Mikroekstrakcija tekućom fazom je metoda izvedena kao trofazni sustav u kojemu se analit u neutralnom oblikuekstrahira iz vodenog uzorka preko tankog sloja organskog otapala u kap vode koja se nalazi na vrhu mikro štrcaljke. Veliki nedostatak metode je gubitak kapi s vrha igle tijekom ekstrakcije u slučaju kada se uzorak snažno miješa. Stoga je razvijena nova metoda, mikroekstrakcija tekućom fazom u šupljem vlaknu, koja se sastoji od poroznog i šupljeg polipropilenskog vlakna u kojemu se zadržava mikro ekstrakt.

Mikroekstrakcija raspršenjem tekuće faze, većinom se primjenjuje u analizi policikličkih aromatskih ugljikovodika, ugljikohidrata, aromatskih amina, antioksidansa, pesticida, itd. Postupak se provodi dodavanjem smjese viskoznog organskog otapala i raspršenog otapala u uzorak pri čemu nastaju sitne kapljice koje se odijele centrifugiranjem, a odijeljena faza sa analitom se dalje analizira plinskim ili tekućinskim kromatografom.

Ekstrakcija ionskim tekućinama primjenjuje se za uklanjanje organskih onečišćujućih tvari i metala iz vode, a postupci mogu biti tekuće-tekuće, mikroekstrakcija čvrstom fazom i mikroekstrakcija tekućom fazom. Ionske tekućine ovisno o kationima ili anionima mogu biti hidrofilne ili hidrofobne, a njihova selektivnost se može poboljšati aditivima ili drugim ekstrakcijskim sredstvima [8].

Ekstrakcija čvrstih uzoraka

Proces u kojemu se tvar desorbira iz matice uzorka i otapa u prikladnom otapalu, a djelotvornost ekstrakcije ovsi o topljivosti, prijenosu mase i matici uzorka. Priprava uzoraka tla i sedimenata je jednostavno u usporedbi s pripravom bioloških uzoraka, koja je prilično složena jer je uzorka onečišćen masnoćom i proteinima, zbog toga je uzorak nužno prethodno odmastiti ili primijeniti metodu raspršenja matice uzorka kroz čvrstu fazu. Ekstrakcijske metode se mogu podijeliti u dvije skupine prema temperaturi i tlaku, a to su:

- klasične metode su dugotrajnije i provode se pri atmosferskom tlaku, a uključuju: Soxhlet ekstrakciju, automatiziranu Soxhlet ekstrakciju i ultrazvučnu ekstrakciju
- u drugoj skupini se nalaze metode koje su djelotvornije, brže i manje onečišćuju okoliš, a provode se pri povišenom tlaku ili temperaturi. U tu skupinu spadaju ekstrakcija fluidom u super kritičnim uvjetima, ekstrakcija pregrijanom vodom, tlačna ekstrakcija otapalom i mikrovalna ekstrakcija.

Soxhlet i automatizirani Soxhlet

Soxhlet ekstrakcija je spora metoda priprave uzorka koja se temelji na kontinuiranom uparavanju, kondenziranju i prolazu pogodnog otapala kroz uzorak, a postupak traje od 6 do 48 sati. Zahtijeva uporabu veće količine uzorka i organskog otapala, zbog toga je otapalo nakon ekstrakcije potrebno upariti radi koncentriranja analita. Kako bi se smanjili nedostatci metode, razvijen je automatizirani Soxhlet i smanjeno je vrijeme ekstrakcije na 2 - 3 sata, a volumen otapala s 205 – 500 mL na 40 – 50 mL po ekstrakciji (slika 14.) [12].



Slika 14. Automatizirani Soxhlet

Ultrazvučna ekstrakcija, brza i jednostavna metoda koja koristi energiju ultrazvuka u svrhu poboljšanja ekstrakcijskog procesa. Frekvencija ultrazvuka koja se koristi u kemijskim reakcijama je 20 – 100 kHz, što izaziva stvaranje, rast i snažan raspad mjehurića u tekućini, a postupak ekstrakcije traje 10 – 45 min. Uzorak prije ekstrakcije treba upariti i pročistiti, a nakon završetka ekstrakcije, ekstrakti se moraju filtrirati.

Ekstrakcija superkritičnim fluidom je metoda pomoću koje je moguće odrediti organske sastojke u uzorcima vode, tla i sedimenata, a superkritični se uvjeti postižu zagrijavanjem plina ili tekućine na temperaturi iznad kritične. Glavne prednosti metode su:

- superkritični fluidi imaju veći difuzijski koeficijent i nižu viskoznost, što rezultira brzom kinematikom reakcije i boljom topljivošću analita
- promjenom tlaka i temperature utječe se na jakost otapala
- dotok svježeg fluida je kontinuiran (kvantitativnost ekstrakcije)
- manji volumen opasnih otapala (5-10 mL) i manja masa uzorka (2 – 20 g)
- vrijeme trajanja je manje (30 – 75 min)
- moguće je povezivanje sa tekućim i plinskim kromatografom
- dobiva se čisti ekstrakt kojeg nije potrebno filtrirati i dodatno pročišćavati, jer ekstraktor ima poroznu keramičku pločicu koja služi za pročišćavanje
- ekstraktor ima poroznu keramičku pločicu koja služi za pročišćavanje

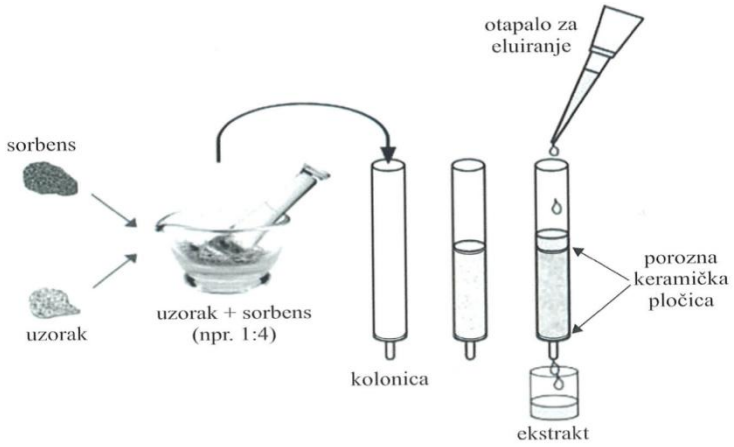
Superkritični fluidi su: CO_2, N_2O, C_2H_6, C_3H_8, n-C_5H_{12}, NH_3, $CHClF_2$, SF_6 i voda. Trenutnose najviše upotrebljava CO_2, jer je nisko toksičan, nezapaljiv, cijena pristupačna, visoke je čistoće i sve superkritične uvjete postiže jednostavno.

Ekstrakcija pregrijanom vodom je metoda pogodna za ekstrakciju policikličkih aromatskih ugljikovodika, polikloriranih bifenila, pesticida, fenola, itd. Bitno je izbjegavati rad pri kritičnoj točki vode (374 ºC i 22,1 MPa), jer visoka temperatura uzrokuje razgradnju uzorka. Glavni nedostatci metode su niska djelotvornost i nemogućnost primjene na toplinske nestabilne sustave, ali oba nedostatka je moguće uspješno riješiti modificiranjem vode s organskim otapalom ili površinskim aktivnim tvarima [8].

Mikrovalna ekstrakcija, metoda je u kojoj se mikrovalnom energijom zagrijava otapalo i uzorak, a time se pospješuje prijelaz spojeva iz uzorka u otapalo. Energija može djelovati u zatvorenim posudama uz nadziranje tlaka i temperature ili u otvorenim posudama uz prisutnost atmosferskog tlaka. Brza metoda (10 - 20 min), mali utrošak otapala (10 – 30 Ml), temperatura ekstrakcije je 50 -150 ºC, a tlakovi 1 – 5 MPa. Nedostatak metode je nemogućnost uporabe otapala koja nemaju sposobnost interakcije s mikrovalovima.

Tlačna ekstrakcija otapalom, automatizirana metoda koja se temelji na ekstrakciji otapalom pri povišenoj temperaturi (do 200 ºC). Porastom temperature raste i tlak (do 20 MPa) čime je bolja i djelotvornost ekstrakcije, a vrijeme trajanja je od 12 – 18 min. Uzorak za analizu je pomiješan s pijeskom ili dijatomejskom zemljom, da bi se osigurao nesmetan i jednoličan protok otapala, a uzorak se nalazi pod tlakom u ekstrakcijskoj posudi. U novim uređajima ekstrakti se pročišćavaju dodatkom aktivnog ugljena u ekstrakcijsku posudu. Vlažne uzorke potrebno je pomiješati sredstvom za sušenje, kako bi se regulirala količina vode, a u slučaju ako je analit vrlo nepolaran koriste se polarna otapala, ali tada konačan ekstrakt može sadržavati više vode i polarnih interferencija.

Raspršenje matice uzorka kroz čvrstu fazu, metoda koja je razvijena radi priprave uzorka s visokim udjelom masnoća, a upotrebljava se za čvrste i polučvrste uzorke. Postupak se izvodi miješanjem male mase (oko 0,5 kg) uzorka s puno većom masom praškastog sorbensa (najčešće 4 puta većom od mase uzorka), tako dobivenim uzorkom pune se kolone (slične onim za ekstrakciju čvrstom fazom) iz kojih analit eluira odgovarajućim otapalom (slika 15.) [8].



Slika 15. Shematski prikaz raspršenja matice uzorka kroz čvrstu fazu

Ekstrakcija raspršenjem čvrste faze, slična je raspršenju matice uzorka kroz čvrstu fazu, ali se u ovome slučaju sorbens dodaje u alikvot ekstrakta.

Ekstrakcija plinovitih uzoraka

Plinoviti uzorci smatraju se homogenim uzorcima, a razlog je velika brzina strujanja. Budući da je koncentracija analita obično niska, a brzina difuzije u plinovima velika, teško je sačuvati cjelovit uzorak od mjesta uzrokovanja do analizatora. Zbog toga se mora provesti koncentriranje čime se povećava osjetljivost mjerenja i prijenos do mjesta analize. Osim plinovitih uzoraka, treba obratiti pažnju i na parnu fazu iznad čvrstog ili tekućeg uzorka, koja može sadržavati hlapljive analite. Koncentracija hlapljivih analita u parnoj fazi ovisi o njihovoj koncentraciji u matici, a mogu se analizirati plinskim kromatografom ili u slučaju kada su otopljeni ili sorbirani u uzorcima, tada ih treba ekstrahirati.

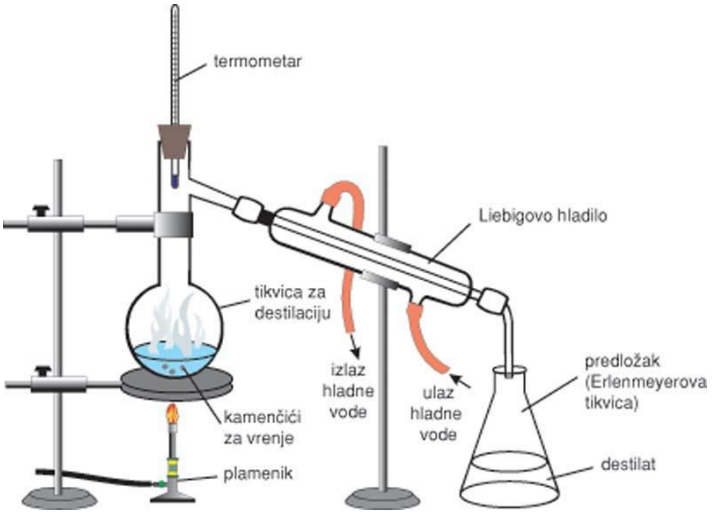
Priprava uzorka hladnim zadržavanjem je metoda koja služi za koncentriranje hlapljivih organskih sastojaka, a postiže se strujanjem plina preko hladne cijevi koja je punjena staklenim kuglicama. Hlađenje se postiže pomoću krioskopskih fluida koji održavaju temperaturu između –150 i – 170 ºC.

Ekstrakcija otapalom bazira se na otapanju hlapljivih organskih sastojaka iz zraka u odgovarajućem otapalu, a nedostatak metode je mogućnost preklapanja kromatografskog signala ekstrakcijskog otapala s kromatografskim signalom traženog analita. Prednost metode je mogućnost uporabe različitih otapala i široki spektar kemijskih reakcija.

Ostale metode priprave uzorka

- Selektivno taloženje – sastojci se odjeljuju na temelju različite topljivosti, a može se postići reguliranjem pH- vrijednosti ili dodavanjem selektivnih reagensa
- Elektrogravimetrija – metoda uklanjanja metalnih iona iz otopine pomoću električne struje, a temelji se na oksidaciji ili redukciji
- Hlapljenje – selektivno uklanjanje tvari iz otopine pretvorbom u plinovito stanje.
- Destilacija – analit se odjeljuje iz uzorka zbog različitog vrelišta (slika 16.) [13]
- Hladno zadržavanje – skupljanje plina iz plinovitog uzroka kondenziranjem

- Sorpcija – fizikalno vezanje analita na čvrstu tvar, a zbiva se uspostavom različitih veza, najčešće van der Waalsovim silama
- Ionska izmjena - reverzibilna izmjena iona iz otopine s protuionima ionskog izmjenjivača
- Afinitetna kromatografija – vezanje analita na specifične aktivne sorbense
- Apsorpcija – analit iz plinovitog uzorka se može vezati i prijeći u nehlapljiv i topljiv oblik
- Molekulska filtracija – metoda ekstrakcije velikih molekula (peptidi, proteini)
- Dinamička ili ravnotežna dijaliza – odjeljivanje slobodne od vezane frakcije analita
- Ultracentrifugiranje – odjeljivanje različitih frakcija makromolekula prije analize vezane frakcije



Slika 16. Aparatura za destilaciju

Voda u uzorku

Voda u čvrstom uzorku može biti bitna i nebitna, bitna voda može biti kristalna, vezana u stehiometrijskom omjeru ili konstitucijska koja se zagrijavanjem gubi, dok nebitna voda može biti adsorbirana na površini uzorka. Neizravno određivanje vode najčešće se provodi vaganjem uzorka prije i poslije sušenja, a izravno određivanje vode provodi se zagrijavanjem voda izlazi iz uzorka i veže se na adsorbens.

Uklanjanje vode iz uzorka podrazumijeva sušenje uzorka do konstantne mase, a u uzorcima mulja i bioloških materijala potrebno je vodu ukloniti u trenutku uzorkovanja, kako bi se sačuvalo njihovo stvarno stanje. Zbog toga uzorka se konzervira sušenjem ili liofilizacijom koja uključuje postupak sušenja uzorka u smrznutom stanju.

Razlaganje čvrstog uzorka

Čvrste se uzorci prevode u tekuće stanje taljenjem i otapanjem u odgovarajućem otapalu. Točnost analize ovisi o izboru otapala, a uzorci se najviše otapaju u vodi i hladnim mineralnim kiselinama. Kada je upitanju analiza organskih spojeva, potrebno je prvo elemente vezane u organskim spojevima prevest u anorganski oblik [8].

Validacija

Validacijom se potvrđuje da je odabrana analitička metoda prikladna za namijenjenu svrhu. Postupka validacije osigurava da ispitna metoda zadovolji zahtjeve za određenu uporabu, pri čemu se izvedbeni parametri metode uspoređuju s postavljenim zahtjevima.
Izvedbeni parametri validacije su:

- Točnost odnos razlike mjerene i prave vrijednosti koja je uzrokovana uglavnom sustavnom pogreškom
- Preciznost uključuje pojmove ponovljivosti i obnovljivosti rezultata
- Ponovljivost se odnosi na rezultate koji su dobiveni iz istoga uzorka, istim metodama i u istim uvjetima, a obnovljivost se odnosi na istu metodu i uzorak, ali su promijenjeni uvjeti izvedbe, primjeri mjesto, vrijeme ili analitičar
- Linearnost je mogućnost da se unutar radnog područja dobije izravno proporcionalna ovisnost mjerenih rezultata o koncentraciji analita, a određuje se mjernim postupcima
- Stabilnost analita i standardnih uzoraka je osobina kojom se dobivaju isti mjerni rezultati tijekom duljeg vremenskog razdoblja
- Selektivnost je određivanje skupine sličnih sastojaka uzorka
- Specifičnost je nedvosmisleno određivanje analita u prisutnosti drugih sastojaka smjese

- Granica kvantitativnosti je najmanja moguća koncentracija analita uz dopuštenu pogrešku
- Granica dokazivanja je najmanja moguća koncentracija analita koju je moguće odrediti, ali ne i kvantitativno
- Iskoristivost osobina metode kojom se određuje ukupna količina analita
- Osjetljivost je mogućnost razlikovanja malih količina analita, a karakterizirana je nagibom umjerenog pravca

Validacija uzorka i uzorkovanje

Cilj validacije uzorka je prihvatiti pojedini uzorak iz cjelina na temelju njegove autentičnosti i reprezentativnosti, pružiti mogućnost ponovnog uzorkovanja i pripraviti uzorak za mjerni proces. Uzorak se odbacuje u slučaju spoznaje da sustav uzorkovanja nije bio pod statičkom kontrolom, da su podaci o identifikaciji pogrešni ili nedostatni.

Validacija metodologije

Svrha analize je dati pouzdanu informaciju o prirodi i sustavu materijala, te svesti pogreške na prihvatljiv minimum. Provedba validacije dijeli se na tri koraka:

- Karakterizacija ispitnog postupka

Dva bitna preduvjeta za provedbu toga koraka su definirati i opisati koji se specifični zahtjevi postavljaju pri konkretnom određivanju metodom i karakterizirati metodu ispitivanjem njezinih glavnih izvedbenih značajki. Ispituju se različite značajke metode i procjene njezine sigurnosti, a prilikom validacije metode dobro je poslužiti se iskustvom drugih laboratorija, normama i tehničkim priručnicima.

- Usporedba sa zahtjevima korisnika

Kako bi postupak validacije bio uspješan vrlo je važna suradnja između laboratorija i naručitelja, kako bi zahtjev bio definiran i razumljiv, a dogovor se konstatira ugovorom u kojemu su definirani svi zahtjevi, prikladna metoda i potvrda laboratorija za točnu provedbu ispitivanja.

- Izjava o udovoljavanju zahtjevima

Usporedbom rezultata sa zahtjevima korisnika i na temelju rezultata validacije piše se izjava o prikladnosti metode za namjeravanu uporabu.

Validacijom se također određuju vanjski i unutarnji čimbenici koji utječu na metodu, a ti čimbenici mogu biti:

- tehnički-povezani su s izvedbenim i radnim značajkama ispitivanja i mjerne opreme, te postupcima uzorkovanja i priprave uzorka za analizu. Učinak tih čimbenika može se smanjiti ako se propiše ispitni postupak i način rukovanja opremom, uspostavi nadzor nad radom, unaprijed odredi oprema koja će se koristiti i baždarenjem opreme
- ljudski- odnosi se na osposobljenost osoblja, što se postiže stručnom spremom.
- atmosferske prilike i onečišćenje okoliša – prema tome potrebno je metodu validirati u realnim uvjetima, u istim radnim prostorijama i s istim analitičarima

Postupci koji se najčešće upotrebljavaju pri validaciji su:

- procjena utjecaja uvjeta okoline na rezultat
- usporedba rezultata mjerenja realnog uzorka s rezultatima dobivenim ispitivanjem referencijske tvari koja se može aproksimirati pravoj vrijednosti
- usporedba rezultata ispitivane metode s drugim metodama
- među laboratorijska ispitivanja
- sustavna procjena nesigurnosti rezultata

Kako bi validacija bila dobro provedena, potrebno je:

- primijeniti standardni radni postupak
- ispiti kako matica i procesne varijable utječu na analitički sustav
- definirati način kalibracije
- točnost i preciznost odrediti barem za tri poznate koncentracije analita
- granicu kvantifikacije odrediti iz pet ponovljenih uzoraka
- pripaziti na stabilnost standardnih otopina
- standard po sastavu biti što sličniji matici
- kao mjernu preciznost iskoristiti relativno standardno odstupanje

Validacija se treba provoditi u slučajevima:

- pri uvođenju nove ili prilikom prenamjene postojeće metode
- nakon svake promjene instrumenta
- za određeno vremensko razdoblje
- za utvrđivanje standardne metode
- za nenormirane metode i metode koje su razvijene u vlastitom laboratoriju
- primjene normirane metode izvan normiranog područja
- ako podaci kontrole kvalitete pokazuju da dobiveni rezultati s vremenom se mijenjaju (normirane metode)
- kada se normirana metoda upotrebljava u različitim laboratorijima

Validacija podataka

Validacija podataka postupak je prihvaćanja ili odbacivanja podataka prije njihovog konačnog iskazivanja, a temelji se na dokumentaciji postupka uzorkovanja i mjernog procesa, te statičkoj procjeni mjernih rezultata. Validacija obuhvaća provjeru ispravne identifikacije uzorka, svih pogrešaka, sastava uzorka, kemometrijsku analizu i procjenu svih podataka [6].

3. Kemijske metode analize

Kemijske metode analize u užem smislu čine klasične metode kemijske analize, a većinom se zasnivaju na kemijskim reakcijama u vodenim otopinama i izravnom izračunavanju količine analita [14].

3.1. Gravimetrija

Gravimetrijske metode analize zasnivaju se na mjerenju mase, a princip rada je odjeljivanje analita iz matrice uzorka nastajanjem teško topljivog taloga. Postoje dvije vrste gravimetrijskih analiza, a to su taložna metoda i metoda ishlapljivanja. Taložna metoda se izvodi na način da se analit prevede u slabo topljivi talog koji se potom odfiltrira, ispere i termički obradi, a produkt dobiven tom obradom se važe. Postupak metode ishlapljivanja se bazira na tome da analit ili produkt razgradnje ishlape na prikladnoj temperaturi, a hlapljivi produkt se skuplja i važe ili se masa produkta odredi posredno iz gubitka mase uzorka [1].

Taložna metoda

Taložna metoda, bazira se na stvaranju taloga pomoću reagensa koji mora sa analitom reagirati specifično ili bar selektivno. Specifični reagensi reagiraju samo s jednom kemijskom vrstom, a selektivni reagiraju s određenim brojem vrsta. Također idealni reagens trebao bi u reakciji sa analitom dati produkt koji:

- se lako filtrira i ispire
- ima dovoljno malu topljivost zbog koje nema bitnih gubitaka analita za vrijeme filtracije i ispiranja
- ne ulazi u kemijsku reakciju sa sastojcima u atmosferi
- nakon sušenja ili žarenja ima poznati sastav

Vrste reagensa koji se koriste kod taloženja su:

- anorganski taložni reagensi koji stvaraju slabo topljive soli ili hidratizirane okside.
- organski taložni reagensi koji stvaraju slabo topljive neionske produkte, tzv. koordinacijske spojeve i spojeve kod kojih je veza između anorganske jedinke i reagensa ionska.
- reducirajući reagensi koji prevode analit u njegov elementarni oblik koji se važe.

Talog koji nastaje tijekom analize može biti sastavljen od velikih čestica ili čestica koje su nevidljive golim okom (promjera od 10^{-7} do 10^{-4} cm), tzv. koloidne čestice. Velike čestice su poželjnije jer se lakše filtriraju i ispiru, dok se koloidne čestice jako teško izdvajaju iz otopine. Disperzija velikih čestica u tekućoj fazi naziva se kristaličnom suspenzijom.

Parametri koji utječu na veličinu čestica su:

- topljivost taloga
- temperatura
- koncentracija reaktanata i brzina miješanja

Bitno svojstvo sustava je relativno zasićenje, koje je također moguće povezati sa veličinom čestica i brzinom taloženja. Ako je tijekom nastajanja taloga zasićenje malo, nastaju veće čestice.

Relativno zasićenje računa se prema formuli:

$$\text{relativno zasićenje} = \frac{(Q-S)}{S} \qquad (1)$$

gdje je Q - trenutna koncentracija tvari, S - ravnotežna topljivost tvari

Talog može nastati na dva načina: nukleacijom i rastom čestica. Nukleacija je proces u kojem se jedan mali broj iona, atoma ili molekula sjedini u stabilnu čvrstu tvar, npr. čestice prašine. U slučaju da prevladava nukleacija, talog će imati puno malih čestica, a ako prevlada rast tada će sadržavati puno velikih čestica. Također, ako je relativno zasićenje veliko, glavni mehanizam taloženja je nukleacija, a ako je malo tada je rast čestica [1, 15].

Koloidni talog

Koloidne suspenzije su stabilne, jer su čestice sve pozitivne ili negativne i premale su da bi se lako filtrirale, ali stabilnost je moguće smanjiti zagrijavanjem, miješanjem i dodatkom elektrolita. Tim postupcima postiže se povezivanje koloidnih čestica u amorfnu masu koja se može filtrirati, a prevođenje koloidne suspenzije u amorfnu masu naziva se koagulacija ili aglomeracija. Naboji čestica potječu od kationa ili aniona koji se vežu na površinu čestica, a ta pojava zadržavanja iona na površini naziva se adsorpcijom (slika 17.) [16].



Slika 17. Prikaz koloidnog sustava koji se sastoji od koloidnih čestica i zraka

Kristalični talog

Digestijom kristaličnih taloga često se dobivaju čišćiprodukti, koji se lakše filtriraju. Poboljšanje filtracije produkta potječe od stalnog otapanja i rekristalizacije, koje se brže odvija pri povišenim temperaturama (slika 18.) [17].



Slika 18. Olovo (II) klorid

Sutaloženje

Sutaloženje je proces kada se inače topljive tvari za vrijeme stvaranja taloga izdvajaju iz otopine i postoje četiri vrste sutaloženja:

- Površinska adsorpcija

  Uzrokuje veliko onečišćenje koaguliranih koloida, a kod kristaličnih taloga nema značajnog utjecaja. Način na koji je moguće smanjiti adsorpciju je ponovno taloženje, jer otopina koja sadrži ponovno otopljen talog ima puno manju koncentraciju onečišćenja nego izvorna.
- Stvaranje miješanih kristala

  Vrsta sutaloženja koja može stvarati poteškoće prilikom analize, zbog toga je potrebno prije završnog taloženja odijeliti interferirajući ion ili upotrijebiti taložni reagens koji ne stvara miješane kristale. Prilikom stvaranja miješanih kristala, jedan od iona u kristalnoj rešetki zamijenjen je ionom drugoga elementa koji ima isti naboj. Da bi se izmjena dogodila, osim naboja, potrebno je da se njihova veličina ne razlikuje više od 5 % i da soli pripadaju istoj kristalnoj vrsti.
- Okluzija i mehaničko uklopljenje

  Okluzija je pojava kada vrijeme nastajanja taloga brzo raste i tada se u rastućem kristalu mogu zatvoriti strani ioni iz sloja suprotno nabijenih iona.

  Mehaničko uklopljenje je kada nekoliko kristala raste skupa i na taj način zadržavaju dijelove otopine u malim džepovima.

Metoda ishlapljivanja

Dvije najčešće metode ishlapljivanja zasnivaju se na određivanju vode i ugljikovog dioksida. Određivanje može biti izravno, na način da se voda skuplja na neki od krutih desikanata (higroskopne tvari koje upijaju i zadržavaju vodu iz svoje okoline), a njezina masa se odredi iz prirasta desikanta. Neizravna metoda bazira se na masi koju uzorak izgubi za vrijeme zagrijavanja. Masa ugljikova dioksida određuje se na isti način kao i u izravnoj analizi vode, iz prirasta mase čvrstog apsorbenta.

3.2. Titrimetrijske metode analize

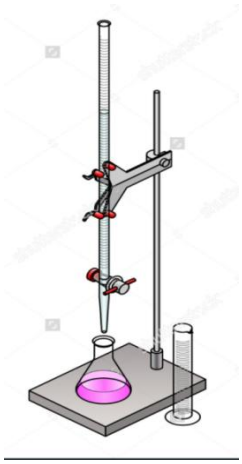
Titrimetrijske metode analize imaju bitnu ulogu u analitičkoj kemiji i predstavljaju postupke u kojima se količina analita određuje iz količine standardnog reagensa potrebnog za potpunu reakciju.

Vrste titrimetrijske analize:

- Volumetrijska titrimetrija je metoda kojom se određuje volumen otopine poznate koncentracije koji je potreban za potpunu reakciju s analitom.
- Masena (gravimetrijska) titrimetrija ima isti postupak kao i volumetrijska titrimetrija razlika je samo što se određuje masa, a ne volumen reagensa.
- Kulometrijska titrimetrija je metoda kod koje je „reagens“ konstantna istosmjerna električna struja poznate jakosti koja reagira s analitom, a količina analita određuje se iz jakosti struje i volumena potrebnog za dovršenje titracije.

Volumetrijska titrimetrija

Volumetrijska titracija je postupak koji se izvodi polaganim dodavanjem standardne otopine iz birete ili nekog drugog volumetrijskog pribora, u otopinu analita dok se reakcija ne završi. Razlika početnog i konačnog volumena očitanog na bireti je volumen potreban za završetak titracije. Standardna otopina je reagens poznate koncentracije koristi se za izvođenje volumetrijske analize (slika 19.) [18].



Slika 19. Aparatura za volumetrijsku titraciju

Točka ekvivalencije postiže se kada je količina dodanog titranta kemijski ekvivalentna količini analita u uzorku. Može se procijeniti opažanjem promjene nekog fizikalnog svojstva koje se zbiva kod stanja ekvivalencije, a ta promjena se ujedno naziva i završnom točkom. Razlika u volumenu između završne točke i točke ekvivalencije naziva se pogreška titracije. Kako ne bi došlo do pogreške potrebno je što prije uočiti fizikalnu promjenu u točki ekvivalencije i zbog toga se u otopinu analita dodaje indikator. U području točke ekvivalencije zbiva se promjena koncentracija analita i titranta, a time i promjena izgleda indikatora. Tipične promjene indikatora su pojavljivanje ili nestajanje boje, promjena boja ili nastanaka zamućenja. Završna točka često se određuje instrumentima, npr. voltmetrom, ampermetrom, ommetrom, kolorimetrom, kalorimetrom i refraktometrom. U slučaju da je brzina reakcije između analita i reagensa mala ili ako reagens nije stabilan, tada je potrebna retitracija [1, 2].

Primarni standardi služe kao referentne tvari u svim volumetrijskim metodama. To su spojevi visoke čistoće koji trebaju zadovoljiti neke zahtjeve:

- visoka čistoća
- stabilnost na zraku
- sastav spoja se ne smije mijenjati s promjenom vlažnosti zraka
- pristupačna cijena
- dobra topljivost u titracijskom mediju

Kako je dostupan samo ograničen broj primarnih standarda, koristi manje čisti spojevi koje nazivamo sekundarnim standardima.

Idealna standardna otopina trebala bi biti:

- stabilna
- reagira brzo s analitom
- reakcija s analitom je kompletna, a završna točka se dobro uočava
- reakcija s analitom je selektivna i može se opisati jednostavnom jednadžbom

Volumetrijske titracije moguće je podijeliti na osnovu reakcija koje se odvijaju između analita i standardne otopine na:

- neutralizacijske titracije
- kompleksometrijske titracije
- redoks titracije
- taložne titracije

Neutralizacijske titracije

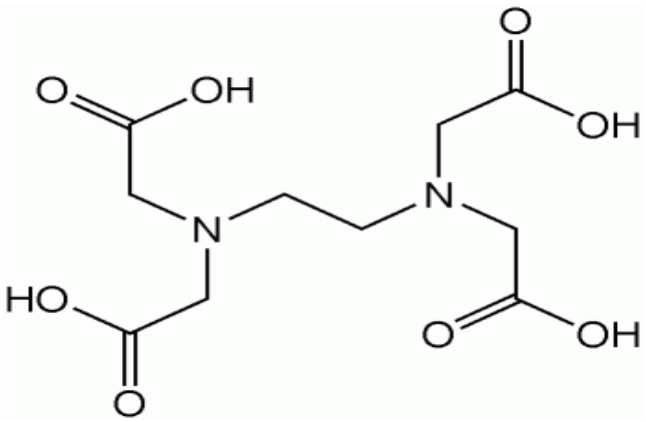
Neutralizacijske metode određuju koncentracije analita koje su kiseline ili baze, a određivanja se baziraju na reakciji vodikovog i hidroksidnog iona. Standardne otopine koje se koriste u titraciji su jake kiseline ili baze, jer takvi reagensi daju najoštrije završne točke, npr. kloridna kiselina i otopina natrijevog hidroksida. Točku završetka titracije pokazuje indikator koji mijenja boju ovisno o koncentraciji H^+ iona, a najčešće korišteni indikatori prikazani su u tablici 1. Neutralizacijske titracije nazivaju se acidimetrija i alkalimetrija, ovisno o tome da li se titracija provodi kiselinom ili lužinom.

Tablica 1. Najčešći neutralizacijski indikatori

INDIKATOR	BOJA Kisela-bazna	PODRUČJE PROMJENE BOJE PRI 18 °C
Metil - oranž	crvena - žuta	3,1 – 4,4
Bromfenolno modrilo	žuta - modra	3,0 – 4,6
Metilno crvenilo	crvena - žuta	4,4 – 6,2
Bromkrezolno zelenilo	žuta - modra	4,0 – 5,6
Fenolftalein	bezbojna - ružičasta	8,0 – 10,0

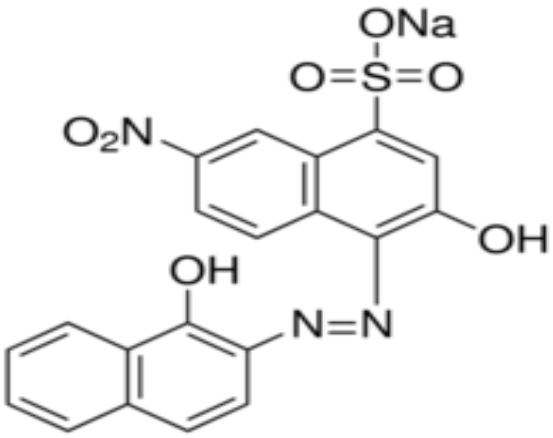
Kompleksometrijske titracije

Koriste se najčešće za određivanje kationa, a reagensi su većinom organski spojevi koji sadrže nekoliko elektron donorskih skupina koje s metalnim ionima stvaraju višestruke kovalentne veze. Standardna otopina koja se najviše koristi u ovoj titraciji je otopina etilendiamin-tetraoctene kiseline (EDTA), a kako je EDTA slabo topljiva u vodi, kao reagens se koristi komplekson III odnosno dinatrijeva sol EDTA ($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$) (slika 20.) [19].



Slika 20. Etilendiamin-tetraoctena kiselina

Indikatori koji se koriste za ovu titraciju nazivaju se metalnim indikatorima, jer mijenjaju boju ovisno o koncentraciji metalnih i vodikovih iona u otopini. Najčešći indikatori su organske boje koje stvaraju obojene kelate s metalnim ionima u pH području tipičnom za pojedini kation i boju, a najpoznatiji je Eriokrom crno T (slika 21.) [20]. On sadrži sulfonsku kiselinsku skupinu, koja potpuno disocira u vodi, i dvije fenolne skupine, koje samo djelomično disociraju. Kompleksi su često intenzivno obojeni i mogu se vidjeti kod koncentracija od 10^{-6} do 10^{-7} mol/dm^3 [3, 5].

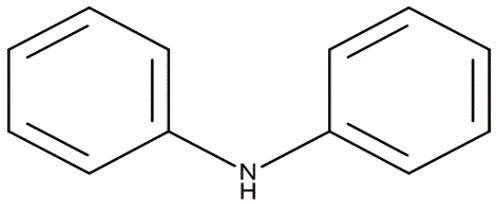


Slika 21. Eriokrom crno T

Redoks titracije

Temelje se na reakcijama oksidacije i redukcije. Reakcija služi kao osnova za određivanje reakcija između dva redoks sustava, jedan sustav djeluje oksidacijski, a drugi redukcijski. Jedan sustav je u standardnoj otopini, a drugi u uzorku. Kako bi reakcija između dva sustava bila kvantitativna, razlika između njihovih potencijala mora biti dovoljno velika.

Najčešće standardne otopine su $KMnO_4$, Ce(IV) soli, $KBrO_3$ i $Na_2S_2O_3$, a najčešći opći redoks indikator je difenilamin (slika 22.) [21] i specifični indikator škrob [3, 5, 6].



Slika 22. Difenilamin

Taložne titracije

Taložne titracije baziraju se na reakcijama tijekom kojih nastaju teško topljivi talozi. Ova vrsta titracije ne koristi se često, jer je malo taložnih reakcija koje mogu poslužiti kao temelj za volumetrijska određivanja, a za neke reakcije je jako teško pronaći indikator.

Standardne otopine koje se najčešće koriste su: otopine $AgNO_3$, KCNS, NH_4CNS, a kao indikatori najčešće se koristi 5 % vodena otopina K_2CrO_4 ili zasićena otopina $FeNH_4(SO_4)_2$.

Masena titrimetrija

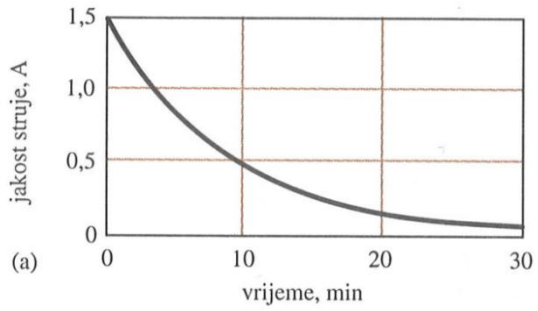
Masena ili gravimetrijska titrimetrija mjeri masu titranta, prema tome, umjesto birete koristi se vaga i boca s kapaljkom za reagens. Jedinica za koncentraciju kod masene titrimetrije je maseni molaritet c_w, koji predstavlja broj molova reagensa u jednom kilogramu otopine ili broj milimolova u jednom gramu otopine [1].

Maseni molaritet otopljene tvari A izračunava se prema formuli

$$c_W(A) = \frac{broj\ molova A}{broj\ kg\ otopine} \quad (2)$$

Kulometrijska titrimetrija

Kulometrijskim metodama mjeri se količina električnog naboja koji je potreban za prevođenje analita u drugo oksidacijsko stanje, a zahtjev kod svih kulometrijskih postupaka je 100 %-tno iskorištenje struje. Postoje dvije vrste metode, a to su potenciostatička i amperostatička kulometrija (kulometrijska titrimetrija). Potenciostatički postupci izvodi se na način da se potencijal radne elektrode održava tijekom elektrolize konstantnim u odnosu na referentnu elektrodu. Jakost struje bilježi se kao funkcija vremena, čime se dobije krivulja promjene struje tijekom analize (slika 23.) [1]. Analiza se završava integriranjem krivulje struja/vrijeme, čime se dobije broj kulona.

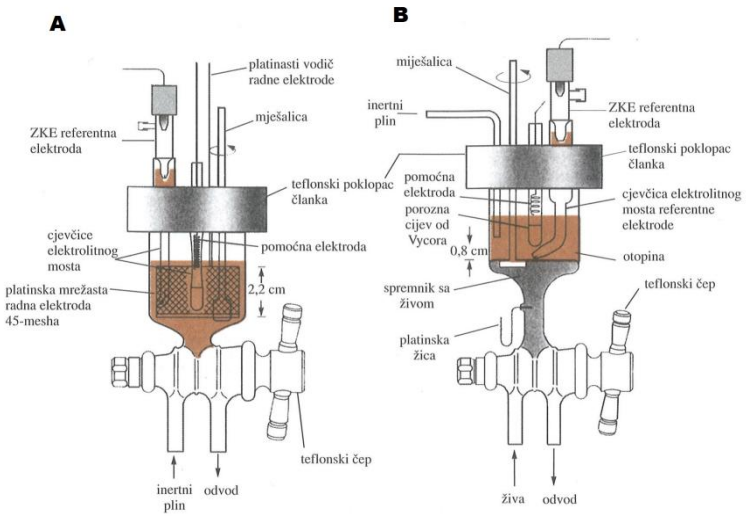


Slika 23. Krivulja promjena jakosti struje tijekom taloženja bakra

Kulometrijska titracija slična je ostalim titracijskim metodama po tome što se sve te vrste analize temelje na mjerenju količine analita koji reagira sa reagensom. Reagens je u ovome slučaju elektron, a standardna otopina je konstantna struja poznate jakosti. Elektroni se dodaju analitu ili nekim spojevima koji odmah reagiraju, do postizanja završne točke i u toj točki elektroliza prestaje. Jakost struje u amperima odgovara molaritetu standardne otopine, dok mjerenje vremena odgovara mjernom volumenu u uobičajenim titracijama. Količina analita se određuje iz jakosti struje i vremena [1].

Kulometrijska titrimetrija sa stalnim potencijalom

Uređaj za analizu sastoji se od elektrolitskog članka, potenciostata i dijela za mjerenje broja kulona elektriciteta koji se potroši na analit. Upotrebljavaju se dvije vrste članaka, prva vrsta članka sastoji se od radne elektrode od platinske mrežice, pomoćne elektrode od platinske žice koja je odvojena od otopine analita elektrolitnim mostom i najčešće sadrži isti elektrolit kao i analizirana otopina te zasićene referentne kalmelove elektrode. Druga vrsta članka koristi spremnik sa živom te služi za određivanje nekih metalnih kationa koji stvaraju spojeve topljive u živi (amalgami). Potenciostat je automatiziran i opremljen pisačem na kojemu se dobije grafički prikaz jakost struje kao funkcija vremena (slika 24.) [1]. Površina ispod te krivulje određuje količinu analita, a analiza se primjenjuje za određivanje otprilike 55 elemenata u anorganskim spojevima, ali je moguće određivati i organske spojeve.

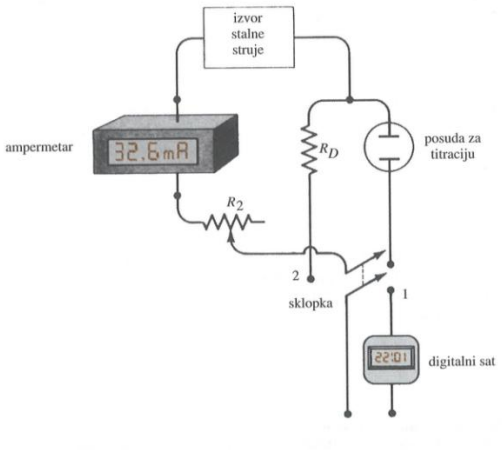


Slika 24. Elektrolitički članak za potenciometrijsku kulometriju

Amperostatička kulometrija

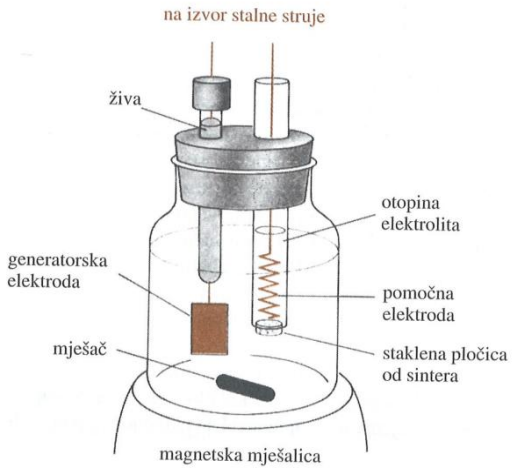
Postupak se obavlja pri konstantnoj jakosti struje koju proizvodi amperostat. Pomoću njega bilježi se smanjenje struje u članku i izaziva povišenje priključenog napona sve dok jakost struje ne postigne svoju početnu razinu. U kulometrijskoj titraciji jako su bitni pomoćni reagensi koji omogućuju 100 %-tno iskorištenje struje.

Oprema za izvođenje kulometrijske titracije sastoji se od izvora stalne struje s područjem od jednog do nekoliko stotina miliampera, posude za titraciju, sklopke, električnog sata i uređaja za mjerenje jakosti struje. Postavljanjem sklopke u položaj 1 istodobno se uključuju sat i struja u titracijskom članku, a kada se sklopka prebaci na položaj 2 prestaje elektroliza i mjerenje vremena, ali struja idalje teče iz izvora i prolazi kroz otpornik. Na taj se način jakost struje održava stalnom (slika 25.) [1].



Slika 25. Shema uređaja za kulometrijsku titraciju

Članak za ovu analizu se sastoji od generatorske elektrode na kojoj nastaje reagens i pomoćne elektrode koja zatvara strujni krug (slika 26.) [1]. Pomoćnu elektrodu i reagens odjeljuje pločica od sintera ili nekog drugog propusnog sredstva kojom se sprječavaju smetnje koje mogu biti izazvane produktima nastalim na elektrodi. Kulometrijska titracija se koristi za neutralizacijsku titraciju, taloženje i reakciju nastajanja kompleksa, oksidacijske /redukcijske titracije.



Slika 26. Uobičajeni članak za kulometrijsku titraciju

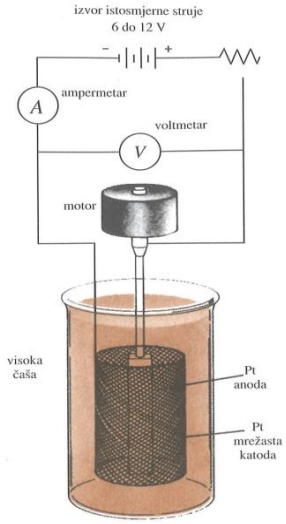
3.3. Elektrogravimetrija

Metoda kojom elektroliza teče do potpune oksidacije ili redukcije analita u produkt poznatog sastava, a nastali produkt se važe kao talog na jednoj od elektroda (radna elektroda). Umjereno osjetljiva metoda i prilično brza, ubraja se u najtočnije i najpreciznije metode. Postoje dvije vrste elektrogravimetrijskih postupaka. Jedna vrsta ne kontrolira potencijal radne elektrode, a priključeni napon članka se održava konstantnim, tako da stvara dovoljno veliku struju da se dovrši elektroliza u razumnom vremenu. Druga vrsta je potenciostatički postupak, koji se još naziva i postupkom uz kontrolu potencijala katode ili potencijala anode [1].

Elektrogravimetrija bez kontrole potencijala radne elektrode

Postupak koji omogućuje upotrebu jednostavne, jeftine opreme i ne zahtijeva veliku pozornost analitičara. Tijekom elektrolize, napon priključen na članak se održava konstantnim. Uređaj za analitičko taloženje pomoću električne struje bez kontrole potencijala sastoji se od prikladnog članak i izvora istosmjerne struje koji se uglavnom sastoji od ispravljača izmjenične struje, ali može se koristiti i akumulator. Napon koji se dovodi na članak, ugađa se reostatom, a ampermetar i voltmetar prikazuju približnu struju i priključeni napon. Priključeni napon se ugodi reostatom tako da nastala struja iznosi nekoliko desetaka ampera, a napon se tada održava oko početne vrijednosti sve dok se prosudi da je taloženje gotovo. Katoda je najčešće cilindar od platinske mrežice, a anoda je smještena u središtu cilindra katode i učvršćena u priteznoj glavi motora miješalice. Platinske elektrode imaju prednost jer nisu reaktivne i njihovim žarenjem

mogu se odstranit sve masnoće koje mogu štetno utjecat na fizikalna svojstva taloga. Neki metali se ne mogu taložiti na platini pa se zbog toga platinska elektroda presvlači zaštitnim slojem bakra (slika 27.) [1].

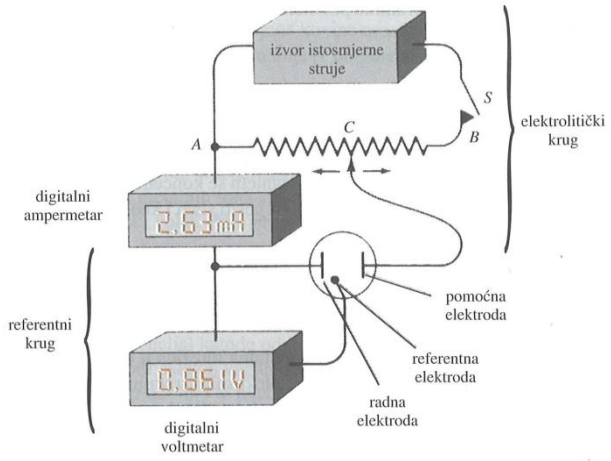


Slika 27. Uređaj za elektrotaloženje metala bez kontrole potencijala katode

Čimbenici koji utječu na fizikalna svojstva taloga su gustoća struje, temperatura i prisutnost reagensa koji stvara komplekse. Optimalni talozi nastaju pri gustoćama struje manjim od 0,1 A/cm^2, a miješanjem se poboljšava kakvoća taloga. Idealno je da metal istaložen uz elektrodu daje guste i glatke taloge koji se mogu isprati, osušiti i izvagati bez mehaničkih gubitaka ili reakcije atmosfere. Mnogi metali tvore taloge koji su glatkiji i bolje prianjaju uz elektrodu kad se talože iz otopina u kojima su njihovi ioni prisutni u obliku kompleksa, zbog toga kompleksi cijanida i amonijaka stvaraju najbolje taloge. Ovaj elektrolitičkipostupak nije osobito selektivan i u praksi je ograničen na odjeljivanje kationa koji se lako reducira od kationa koji se teže reducira nego ion vodika ili na odjeljivanje nekih iona koji se lako reduciraju kao što je nitratni ion. Zbog nastajanja vodika tijekom elektrolize, talog analita ne prianja za elektrodu, zbog toga se upotrebljavaju katodni depolarizatori (nitratni ion) koji se reduciraju na manje negativan katodni potencijal od potencijala vodika.

Elektrogravimetrija pri konstantnim potencijalom katode

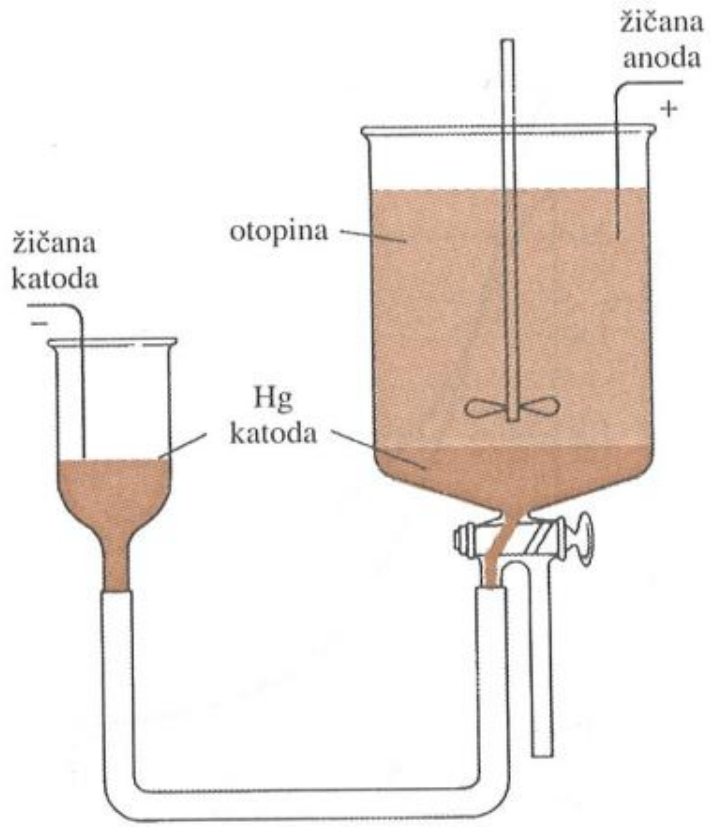
Ako se ne vodi računa o koncentracijskoj polarizaciji na katodi, potencijal te elektrode postaje tako negativan da sutaloženje ostalih sastojaka prisutnih u uzorku počinje prije završnog taloženja analita. Veliki negativni pomak može se spriječiti primjenom sustava tri elektrode. Taj uređaj omogućuje kontrolu potencijala i sastoji se od dva neovisna strujna kruga koja dijele zajedničku elektrodu, radnu elektrodu na kojoj se taloži analit. Elektrolitički krug sastoji se od izvora istosmjerne struje (ACB) pomoću kojeg su omogućene kontinuirane promjene potencijala radne elektrode, pomoćne elektrode i ampermetra. Referentni ili upravljački krug sastoji se od digitalnog voltmetra velikog unutrašnjeg otpora, referentne elektrode i radne elektrode. Elektrolitički krug daje svu potrebnu struju za taloženje, a zadaća referentnog kruga je neprekidno nadziranje potencijala između radne i referentne elektrode (slika 28.) [1].



Slika 28. Uređaj za elektrolizu uz kontrolu potencijala

U slučaju kada potencijal dosegne razinu na kojoj bi počelo nepoželjno sutaloženje, napon između radne i pomoćne elektrode se smanjuje pomicanjem kontakta C ulijevo i time se sprječava sutaloženje. Upravo zbog sutaloženja potrebno je stalno analizu nadzirati, a da bi se izbjegao takav gubitak vremena, najčešće se elektroliza uz kontrolu potencijala katode izvodi u automatiziranim uređajima nazvanim potenciostati, koji održavaju stalan potencijal katode. Elektroliza uz kontrolu potencijala katode pogodna je za odjeljivanje i određivanje metalnih iona kod kojih se standardni potencijali razlikuju za nekoliko desetaka volti.

Živina katoda koristi se u analizama kod kojih se odstranjuju elementi koji se lako reduciraju, npr. nikal, bakar, kobalt , srebro i kadmij odjeljuju se od iona aluminija, titana itd. (slika 29.) [1].



Slika 29. Živina katoda za elektrolitičko uklanjanje metalnih iona iz otopine

3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza, metoda je toplinske analize kojom se promatraju toplinska svojstva materijala u ovisnosti o temperaturi, a mjerenja mogu biti izotermna, ako se uzorak izloži temperaturi i prate se promjene u vremenu ili neizotermna mjerenja, ako se uzorak zagrijava stalnom brzinom do konačne temperature. Tijekom kontinuiranog mjerenja bilježi se gubitak mase uzorka nastalog uslijed degradacije materijala, a dobiveni mjerni podaci prikazuju se krivuljama koje se nazivaju termogrami. Pomoću termograma moguće je odrediti temperaturu početnog razlaganja uzorka (temperatura dekompozicije), ali određuje se i temperatura kod koje se razgradilo 5 % mase uzorka (T95) i temperatura maksimalne brzine gubitka mase (Tmax) koji su onda pokazatelji toplinske postojanosti materijala. Određivanje tih

temperatura provodi se pomoću krivulje gubitka mase koja predstavlja grafički prikaz gubitka mase (%) u ovisnosti o temperaturi (T/ºC). Instrument kojim se provodi toplinska analiza gubitka mase uzorka naziva se termogravimetar, a sastoji se od visoko precizne vage, električne pećnice s termoparom (precizno mjeri i kontrolira temperaturu) i računala koji kontrolira rad instrumenta i bilježi podatke tijekom mjerenja. Mjerenje se može provoditi u struji kisika (oponaša procese u prirodnom okruženju) ili u inertnoj atmosferi uz propuhivanje dušika (sprječavanje oksidacije i iniciranje nepoželjnih reakcija). Temperatura zagrijavanja može ići i preko 1000 °C stupnjeva, što ovisi o vrsti materijala koji se analizira, a termogravimetrijska analiza najčešće se koristi za istraživanje i testiranje organskih te anorganskih materijala (slika 30.) [22].



Slika 30. Uređaj za termogravimetrijsku analizu

4. Zaključak

Kemijska analiza uključuje provođenje temeljnih znanstvenih i stručnih istraživanja, ispitivanje novih proizvoda i kontrolu toka proizvodnje pomoću raznih parametara. Važno je da analizu provodi stručna osoba koja poznaje literaturu i razumije kemijske reakcije koje se dešavaju tijekom analize. Prije početka analize potrebno je pripremiti homogen i stabilan uzorak, jer ukoliko uzorak nije dobro pripremljen svi rezultati će biti krivi. Poznavanjem osnova kemijske analize omogućuje shvaćanje ostalih procesa koji se dešavaju u atmosferi, vodi, tlu itd. Podaci koji su dobiveni kemijskom analizom, temelj su za ostala istraživanja i postupke, zbog toga je jako bitno da se analiza provodi s visokom točnošću i preciznošću.

5. Literatura

[1] Skoog DA., West DM., Holler FJ. Osnove analitičke kemije. 1. izd. Zagreb: Školska knjiga; 1999.

[2] Štrkalj A., Tehnike kemijske analize. Skripta. Sisak: Metalurški fakultet; 2014.

[3] Radić Nj. Kukoč Modun L. Uvod u analitičku kemiju. Zagreb: Školska knjiga; 2013.

[4] Slika aparature za makro analizu. Dostupno na: http://www.alfaportal.hr/phocadownload/osnovna_skola/7_razred/kemija/galerija_slika/09.%20Postupci%20razdvajanja%20sastojaka%20iz%20smjesa/slides/9.4a%20Filtriranje.html. Datum pristupa: 29.05.2017.

[5] Banović M. Analitička kemija. Zagreb: Školska knjiga; 1999.

[6] Generalić E., Krka S. Analitička kemija. Skripta. Split: Kemijsko tehnološki fakultet, Zavod za analitičku kemiju, 2011.

[7] Rupčić Petelinc S.. Praktikum analitičke kemije. Zagreb: Školska knjiga; 2009.

[8] Kaštelan-Macan M., Petrović M. Analitika okoliša. Zagreb: HINUS & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2013.

[9] Slika Drägerove sisaljke. Dostupno na: https://www.totalsafety.com/totalsafety/product.php?id=369. Datum pristupa: 29.05.2017.

[10] Slika plinske kromatografije-masene spektrometrije. Dostupno na: http://www.eag.com/gas-chromatography-mass-spectrometry-gc-ms/. Datum pristupa: 29.06.2017.

[11] Slika automatskog uzorkivač. Dostupno na: http://www.omiko.hr/mjerna-oprema/uzorkivaci. Datum pristupa: 29.06.2017.

[12] Slika automatiziranog Soxhleta. Dostupno na: http://www.ru-ve.hr/proizvod/ekstrakcija-54-145. Datum pristupa: 29.05.2017.

[13] Slika aparature za destilaciju. Dostupno na: http://www.alfaportal.hr/phocadownload/osnovna_skola/7_razred/kemija/galerija_slika/09.%20Postupci%20razdvajanja%20sastojaka%20iz%20smjesa/slides/9.7%20Destilacija.html. Datum pristupa: 29.06.2017.

[14] Brozović D. Kovačec A. Ravlić S. Hrvatska enciklopedija; 2009.

[15] Radić Nj. Kukoč Modun L. Uvod u analitičku kemiju. Zagreb: Školska knjiga; 2013.

[16] Slika prikaza koloidnog sustava koji se sastoji od koloidnih čestica i zraka. Dostupno na : http://sandzakpress.net/u-pljevljima-zivi-samo-ko-mora. Datum pristupa: 29.06.2017.

[17] Slika taloga olovog (II) klorid. Dostupno na: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PbCl2precipiate.jpg. Datum pristupa: 29.06.2017.

[18] Slika aparature za volumetrijsku titraciju. Dostupno na: http://incolors.club/collectiontdwn-titration-setup.htm. Datum pristupa: 07.04.2017.

[19] Slika etilendiamin-tetraoctene kiseline. Dostupno na: http://www.imedpub.com/articles/cost-effective-quantification-of-trace-level-edta-ethylene-diamine-tetraacetic-acid-by-titrimetry-in-active-pharmaceutical-ingredi.php?aid=18516. Datum pristupa: 29.06.2017.

[20] Slika indikatora eriokrom crno T. Dostupno na: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/858390?lang=en&region=US. Datum pristupa: 29.06.2017.

[21] Slika difenilamna. Dostupno na: https://www.merckmillipore.com/INTL/es/product/Diph%C3%A9nylamine,MDA_CHEM-820528. Datum pristupa: 29.06.2017.

[22] Slika uređaja za termogravimetrijsku analizu. Dostupno na: https://www.laboratoryequipment.com/product-release/2014/09/instrument-performs-tga-dsc-simultaneously. Datum pristupa: 29.06.2017.

6. Popis slika

Slika 1. Aparatura za makro analizu [4]
Slika 2. Slučajno uzorkovanje plohe [1]
Slika 3. Primjeri mreža za sustavno uzorkovanje prostora; A) specifični ciklus, B) srednja vrijednost, C) najveća koncentracija onečišćujuće tvari i D) koncentracije onečišćujuće tvari [1]
Slika 4. Slojevito uzorkovanje [1]
Slika 5. Dräger sisaljka [9]
Slika 6. Uzorkovanje onečišćivala iz zraka GC-MS analizom [10]
Slika 7. Automatski uzorkivač [11]
Slika 8. Uzorkovanje tla; 1) svrdlima, 2) ručnim sondama i 3) lopatama [8]
Slika 9. Grabila i jezgrila za uzorkovanje sedimenta; A) Birge-Ekmanovo grabilo, B) Franklin-Andersenovo grabilo, C) Phlegerovo jezgrilo i D) Alpsko gravitacijsko jezgrilo [8]
Slika 10. Tehnike uzorkovanja biološkog materijala; A) pomična sisaljka i B) pomične mreže [8]
Slika 11. Koraci ekstrakcije čvrstom fazom [8]
Slika 12. Shematski prikaz uzorkovanja u prostoru iznad površine uzorka; A) statička metoda, B) jednostavna dinamička metoda (1) igle štrcaljke, 2) ulaz inertnog plina, 3) izlaz plina i hlapljivih sastojaka) [8]
Slika 13. Aparatura za mikroekstrakciju na kapi [8]
Slika 14. Automatizirani Soxhlet [12]
Slika 15. Shematski prikaz raspršenja matice uzorka kroz čvrstu fazu [8]
Slika 16. Aparatura za destilaciju [13]
Slika 17. Prikaz koloidnog sustava koji se sastoji od koloidnih čestica i zraka [16]
Slika 18. Olovo (II) klorid [17]
Slika 19. Aparatura za volumetrijsku titraciju [18]
Slika 20. Etilendiamin-tetraoctena kiselina [19]
Slika 21. Eriokrom crno T [20]
Slika 22. Difenilamin [21]
Slika 23. Krivulja promjena jakosti struje tijekom taloženja bakra [1]
Slika 24. Elektrolitički članak za potenciometrijsku kulometriju [1]
Slika 25. Shema uređaja za kulometrijsku titraciju [1]

Slika 26. Uobičajeni članak za kulometrijsku titraciju [1]
Slika 27. Uređaj za elektrotaloženje metala bez kontrole potencijala katode [1]
Slika 28. Uređaj za elektrolizu uz kontrolu potencijala [1]
Slika 29. Živina katoda za elektrolitičko uklanjanje metalnih iona iz otopine [1]
Slika 30. Uređaj za termogravimetrijsku analizu [22]

7. Popis tablica

Tablica 1. Najčešći neutralizacijski indikatori