

Titracije temeljene na reakcijama nastajanja kompleksa (kompleksometrijske titracije), usporedba teorijskih krivulja titracije s eksperimentalnim vrijednostima

Vučak, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:167:471551>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-17**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**TITRACIJE TEMELJENE NA REAKCIJAMA NASTAJANJA
KOMPLEKSA (KOMPLEKSOMETRIJSKE TITRACIJE),
USPOREDBA TEORIJSKIH KRIVULJA TITRACIJE S
EKSPERIMENTALNIM VRIJEDNOSTIMA**

ZAVRŠNI RAD

ANA VUČAK

Matični broj: 328

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJE

TITRACIJE TEMELJENE NA REAKCIJAMA NASTAJANJA
KOMPLEKSA (KOMPLEKSOMETRIJSKE TITRACIJE),
USPOREDBA TEORIJSKIH KRIVULJA TITRACIJE S
EKSPERIMENTALNIM VRIJEDNOSTIMA

ZAVRŠNI RAD

ANA VUČAK

Matični broj: 328

Split, rujan 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY IN CHEMISTRY

**TITRATIONS BASED ON COMPLEX FORMATION
(COMPLEXOMETRIC TITRATIONS), COMPERISON OF
THEORETICAL TITRATION CURVES WITH EXPRIMENTAL
VALUES**

BACHELOR THESIS

ANA VUČAK

Parent number: 328

Split, September 2019.

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

TITRACIJE TEMELJENE NA REAKCIJAMA NASTAJANJA KOMPLEKSA (KOMPLEKSOMETRIJSKE TITRACIJE), USPOREDBA TEORIJSKIH KRIVULJA TITRACIJE S EKSPERIMENTALNIM VRIJEDNOSTIMA

Ana Vučak, 328

Sažetak: Cilj ovog rada je usporedba teorijskih titracijskih krivulja s eksperimentalnim vrijednostima, za titracije temeljene na ravnotežama nastajanja kompleksa. Teorijske titracijske krivulje bit će izračunane korištenjem znanja iz kompleksometrijskih ravnoteža te programa za tablično računanje (Excel). Eksperimentalna završna točka titracije, određena korištenjem vizualnih indikatora, bit će uspoređena s točkom ekvivalencije koja je izračunana teorijski. Nadalje, kompleksometrijske titracije bit će primijenjene kao analitička metoda za kvantitativnu analizu realnog uzorka.

Ključne riječi: kompleksometrijska titracija, etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA), titracijska krivulja, pM-vrijednost, vizualni indikator

Rad sadrži: 48 stranica, 17 slika, 9 tablica, 6 priloga, 9 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 24. rujna 2019.

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

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

Undergraduate study in Chemistry

Scientific area: Natural Sciences

Scientific field: Chemistry

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19.

Mentor: Lea Kukoč Modun, PhD, assistant prof.

Technical assistance: Maja Biočić, PhD

TITRATIONS BASED ON COMPLEX FORMATION (COMPLEXOMETRIC TITRATIONS), COMPARISON OF THEORETICAL TITRATION CURVES WITH EXPERIMENTAL VALUES

Ana Vučak, 328

Abstract: The mean of this work is to compare of theoretical titration curve for complexometric titrations with experimental values. The titration curves will be calculated using equilibrium calculations and spreadsheet (Excel). The experimental end point, using selected visual indicator, would be compared with equivalence point calculated using equilibrium calculations. Also, complexometric titrations will be used as analytical method for quantitative analysis of the real sample.

Keywords: complexometric titration, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), titration curve, pM-value, visual indicator

Thesis contains: 48 pages, 17 figures, 9 tables, 6 supplements, 9 references

Original in: Croatian

Defence committee:

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

Defence date: September 24th, 2019.

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

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

Veliku zahvalnost, u prvom redu, dugujem mentorici doc. dr. sc. Lei Kukoč Modun te dr. sc. Maji Biočić na savjetima, pomoći i objašnjenjima prilikom izrade ovog završnog rada. Od srca se zahvaljujem mojim prijateljima i cijeloj obitelji, a najveća hvala mojim roditeljima na ljubavi, razumijevanju i potpori tijekom studiranja.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti eksperimentalno kompleksometrijske titracije
2. Korištenjem znanja o ravnotežama nastajanja kompleksa te programa za tablično računanje (Excel) izračunati i skicirati teorijske krivulje titracije
3. Usporediti završne točke titracije, određene korištenjem vizualnih indikatora, s točkom ekvivalencije koja je izračunana teorijski
4. Primijeniti kompleksometrijske titracije za kvantitativnu analizu realnog uzorka

SAŽETAK

Cilj ovog rada je usporedba teorijskih titracijskih krivulja s eksperimentalnim vrijednostima, za titracije temeljene na ravnotežama nastajanja kompleksa. Teorijske titracijske krivulje bit će izračunane korištenjem znanja iz kompleksometrijskih ravnoteža te programa za tablično računanje (Excel). Eksperimentalna završna točka titracije, određena korištenjem vizualnih indikatora, bit će uspoređena s točkom ekvivalencije koja je izračunana teorijski. Nadalje, kompleksometrijske titracije bit će primijenjene kao analitička metoda za kvantitativnu analizu realnog uzorka.

Ključne riječi: kompleksometrijska titracija, etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA), titracijska krivulja, pM-vrijednost, vizualni indikator

SUMMARY

The mean of this work is to compare of theoretical titration curve for complexometric titrations with experimental values. The titration curves will be calculated using equilibrium calculations and spreadsheet (Excel). The experimental end point, using selected visual indicator, would be compared with equivalence point calculated using equilibrium calculations. Also, complexometric titrations will be used as analytical method for quantitative analysis of the real sample.

Keyword: complexometric titration, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), titration curve, pM-value, visual indicator

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Krivulje kompleksometrijskih titracija s EDTA	2
1.1.1. Teorijska krivulja titracije	3
1.1.2. Utjecaj uvjetne konstante nastajanja kompleksa na infleksiju krivulje titracije.....	6
1.1.3. Utjecaj pH-vrijednosti reakcijske otopine na infleksiju krivulje titracije ...	6
1.2. Utjecaj drugih kompleksirajućih vrsta (pomoćnih liganada) na reakciju iona metala s EDTA.....	7
1.3. Vizualno indiciranje završne točke titracije iona metala s EDTA.....	8
1.4. Vrste kompleksometrijskih titracija s EDTA	13
1.4.1. Izravna titracija	13
1.4.2. Povratna titracija	14
1.4.3. Titracija istiskivanjem	15
1.4.4. Neizravna titracija	15
1.4.5. Određivanje iona metala u smjesi iona metala	16
1.5. Analitička iskoristivost kompleksometrijskih titracija.....	17
2. EKSPERIMENTALNI DIO	18
2.1. Određivanje željezovih(III) iona.....	18
2.1.1. Priprema standardne otopine EDTA	18
2.1.2. Priprema acetatnog pufera	18
2.1.3. Postupak određivanja	20
2.2. Određivanje kalcijevih i magnezijevih iona u sintetskom uzorku i morskoj vodi.....	22
2.2.1. Priprema sintetskog uzorka	24
2.2.2. Analiza sintetskog uzorka.....	25
2.2.3. Analiza morske vode.....	26
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	27
3.1. Određivanje željezovih(III) iona.....	27
3.1.1. Teorijska krivulja titracije	27
3.1.2. Eksperimentalni dio	30

3.2.	Određivanje kalcijevih i magnezijevih iona u sintetskom uzorku i morskoj vodi.	32
3.2.1.	Teorijska krivulja titracije	32
3.2.2.	Eksperimentalni dio	39
3.2.3.	Realni uzorak morske vode	42
4.	ZAKLJUČAK.....	46
5.	LITERATURA	47
6.	PRILOZI.....	48

UVOD

Titrimetrijska određivanja ubrajaju se među jako primjenjive i pouzdane analitičke metode, poglavito za određivanje milimolarnih količina analita. Prihvatljivo su brze metode, zbog čega mogu biti ugrađene u automatski mjerni sustav. Manualna titracija i danas je prisutna u laboratorijima, kada treba ostvariti maksimalnu točnost pri analizi manjeg broja uzoraka te je nezaobilazna pri standardizacijama i umjeravanju automatskih sustava. Kod titrimetrijskih metoda mjeri se reagens, titrant, koji u potpunosti reagira s analitom, a u skladu sa stehiometrijom kemijske reakcije. Kada je mjereni analitički signal volumen titranta, te se metode nazivaju volumetrijskim metodama. Točka ekvivalencije je točka titracije u kojoj se izjednače množine analita i titranta, u skladu sa stehiometrijskim odnosom u reakciji. Točka u kojoj je vizualno (zbog dodatka indikatora) ili pomoću instrumenta zapažena potpunost reakcije između analita i titranta naziva se završna točka titracije. Za primijenjenu reakciju, točka ekvivalencije i završna točka titracije ne bi se smjele razlikovati ili bi ta razlika trebala biti minimalna te po mogućnosti poznata. Volumetrijske se metode temelje na homogenim ravnotežama (kiselo-bazna, kompleksometrijska, oksidacijsko-redukcijska) ili heterogenoj ravnoteži nastajanja slabo topljivog taloga. Neovisno o vrsti ravnoteže, razlikuju se: izravne titracije, povratne titracije te titracije zamjene.

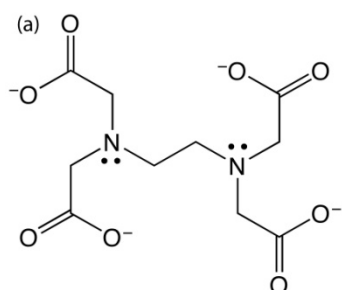
Kompleksometrijske titracije su titracije kod kojih je titrant reagens koji s ionima metala gradi u vodi topljiv stabilan kompleks. Titrant je najčešće kelatirajući reagens koji u svojoj strukturi posjeduje veći broj grupa pogodnih za kompleksiranje ionom metala. Dakako, kelatirajući reagens može biti titrant, ali i analit. Etilendiamintetraoctena kiselina (EDTA) najčešće je upotrebljavani kelatirajući reagens u kvantitativnoj analitičkoj primjeni koji s velikim brojem elemenata gradi stabilne komplekse jednostavnog stehiometrijskog odnosa (1:1). Kontroliranjem pH-vrijednosti reakcijskog medija moguće je selektivno određivanje analita iz smjese različitih iona. Završna točka titracije indicira se primjenom vizualnih indikatora koji s ionima metala grade obojeni kompleks, ali manje stabilan od kompleksa istog iona s EDTA. Zbog navedenog u završnoj točki titracije indikator mijenja boju jer iz kompleksa s ionom metala prelazi u slobodno stanje.

1. OPĆI DIO

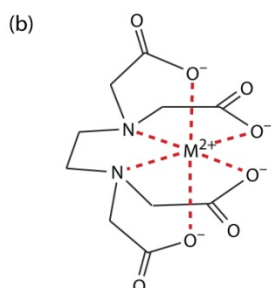
Za početak razvoja kompleksometrijskih titracija zaslužan je njemački kemičar Justus von Liebig koji je sredinom devetnaestog stoljeća razvio titrimetrijsko određivanje cijanida temeljeno na reakciji nastajanja kompleksa s ionom srebra. Ova metoda je bila uspješna jer je kompleks srebra s cijanidom, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, izrazito stabilan, a završna točka titracije lako uočljiva. Daljnji razvoj kompleksometrijskih titracija u to je doba bio spor zbog nepostojanja odgovarajućih liganada, jer su metali i tada poznati ligandi tvorili nizove kompleksa koji se očituju nizom slabo uočljivih točaka ekvivalencije. Novi zamah u razvoju kompleksometrijskih titracija donio je Gerold Karl Schwarzenbach 1945. godine uvođenjem aminokarboksilnih kiselina kao polidentatnih liganada koji grade izrazito stabilne komplekse s analitom. Danas najčešće upotrebljavani ligand EDTA upravo je jedna od tada primijenjenih aminokarboksilnih kiselina. (1)

1.1. Krivulje kompleksometrijskih titracija s EDTA

Krivulje kompleksometrijskih titracija pokazuju promjenu pM-vrijednosti (gdje M označuje ion metala) kao funkciju dodanog titranta (liganda, EDTA). Što je veća konstanta nastajanja kompleksa (pri nepromijenjenim uvjetima, uključujući i pH-vrijednost reakcijske otopine), to će biti veći skok pM-vrijednosti u području točke ekvivalencije, a time i lakše uočavanje završne točke titracije. (1)



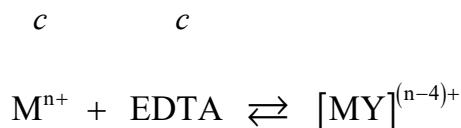
EDTA je slaba poliprotionska kiselina, heksaprotični sustav, a samo potpuno deprotonirani oblik, Y^{4-} , sudjeluje u reakcijama kompleksiranja metala.



Slika 1. Struktura etilendiamintetraoctene kiseline: (a) u potpuno deprotoniranom obliku; (b) u kompleksu s divalentnim metalom (2)

S obzirom da udio potpuno deprotoniranog oblika, Y^{4-} , ovisi o pH-vrijednosti otopine, za poznatu pH-vrijednost otopine može se izračunati uvjetna konstanta nastajanja kompleksa, K_f' . Uvjet za analitičku iskoristivost titracije je 99,9 %-tna kvantitativnost reakcije između analita i titranta u zadanim uvjetima. (1)

Na početku:



Na kraju:

$$0,001 \times c \quad 0,001 \times c \quad 0,999 \times c$$

Pri uvjetima konstantne pH-vrijednosti titrationske otopine vrijedi:

$$K_f' (\text{potrebna}) = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}] \times c(EDTA)} = \frac{0,999 \times c}{0,001 \times c \times 0,001 \times c} = \frac{1,0 \times 10^6}{c}$$

Za odabranu analitičku koncentraciju iona metala $\{c(M) = 0,0100 \text{ mol L}^{-1}\}$, koja se često susreće kod kompleksometrijskih titracija, potrebna vrijednost uvjetne konstante za 99,9 %-tnu kvantitativnost iznosi $K_f' \geq 1,0 \times 10^8$.

Ovisnost uvjetne konstante nastajanja kompleksa, K_f' , o pH-vrijednosti reakcijske otopine omogućuje selektivnost određivanja iona metala titracijom s EDTA. Pri nižim pH-vrijednostima, zbog nižeg udjela potpuno deprotoniranog oblika Y^{4-} , kompleksi metala s EDTA postaju manje stabilni, a njihove uvjetne konstante K_f' se smanjuju. S druge strane, pri višim pH-vrijednostima može doći do taloženja hidroksida metala, što onemogućuje njihovo određivanje. Da bi se to spriječilo, u reakcijsku se otopinu dodaju pomoćni ligandi koji s ionima metala formiraju labilne komplekse te na taj način smanjuju koncentraciju slobodnih iona metala, čime onemogućuju taloženje hidroksida. Kompleksi iona metala s pomoćnim ligandima moraju biti mnogo labilniji od kompleksa iona metala s EDTA kako ne bi onemogućili reakciju nastajanja kompleksa između iona metala i EDTA. (1)

1.1.1. Teorijska krivulja titracije

U razmatranje je uzeta titracija otopine iona Mg^{2+} u puferiranoj otopini s otopinom EDTA:



Koncentracijska konstanta nastajanja kompleksa $[\text{MgY}]^{2-}$ može se pronaći u literaturi i ona iznosi $K_f([\text{MgY}]^{2-}) = 6,2 \times 10^8$.

Za postizanje 99,9 %-tne kvantitativnosti reakcije nužna je visoka pH-vrijednost reakcijske otopine. Međutim, pri visokoj pH-vrijednosti postoji mogućnost odigravanja paralelne reakcije, formiranja magnezijevog hidroksida ($K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6,0 \times 10^{-10}$).

S obzirom da udio potpuno deprotoniranog oblika EDTA, Y^{4-} , ovisi o pH-vrijednosti, ostvarena uvjetna konstanta reakcije nastajanja kompleksa u zadanim uvjetima može se izračunati kao:

$$K_f'(\text{ostvarena}) = K_f \times \alpha(\text{Y}^{4-}).$$

U točki ekvivalencije, stehiometrijski se izjednači broj molova analita s brojem molova titranta.

$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_A \times V_A = c_T \times V_{t.e.}$$

1. Područje prije točke ekvivalencije

U području prije točke ekvivalencije postoji zaostatak iona metala. Ravnotežna koncentracija iona metala jednaka je koncentraciji zaostalog analita. Razgradnja nastalog kompleksa zanemarivo je mala te ne pridonosi ravnotežnoj koncentraciji iona metala.

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{V_{t.e.} - V}{V_{t.e.}} \times c_A \times \frac{V_A}{V_A + V}$$

$$\text{pMg} = -\log[\text{Mg}^{2+}]$$

2. Točka ekvivalencije

U točki ekvivalencije dominantna vrsta je nastali kompleks $[\text{MgY}]^{2-}$ koji se nalazi u ravnoteži sa slobodnim ionima metala, Mg^{2+} , i EDTA jednakih koncentracija.

$$[\text{MgY}^{2-}] = c_A \times \frac{V_A}{V_A + V}$$



$$K_f' = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}] \times c(\text{EDTA})} = \frac{[\text{MgY}^{2-}] - x}{x^2}$$

$$x = [\text{Mg}^{2+}] = \sqrt{\frac{[\text{MgY}^{2-}]}{K_f'}}$$

$$\text{pMg} = -\log x$$

3. Područje nakon točke ekvivalencije

Nakon točke ekvivalencije sav se metal prema stehiometrijskom računanju nalazi u obliku kompleksa čija se koncentracija može računati iz početne koncentracije analita i faktora razrjeđenja.

$$[\text{MgY}^{2-}] = c_A \times \frac{V_A}{V_A + V}$$

Koncentracija titranta u suvišku može se izračunati dijeleći množinu titranta u suvišku s ukupnim volumenom.

$$c(\text{EDTA}) = c_T \times \frac{V - V_{\text{t.e.}}}{V_A + V}$$

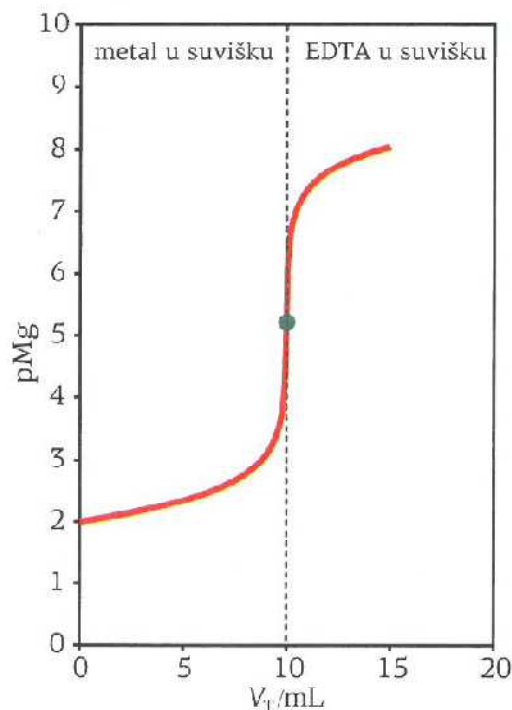
Koncentracija slobodnog iona metala potječe iz disocijacije nastalog kompleksa, a reakcija disocijacije pod utjecajem je EDTA koji se nalazi u suvišku.

$$K_f' = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{[\text{Mg}^{2+}] \times c(\text{EDTA})}$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{[\text{MgY}^{2-}]}{K_f' \times c(\text{EDTA})}$$

$$\text{pMg} = -\log [\text{Mg}^{2+}]$$

Krivulja kompleksometrijske titracije sastoji se od dva područja i jedne točke. (1)



Slika 2. Primjer krivulje titracije otopine Mg^{2+} iona s otopinom EDTA u puferiranoj reakcijskoj otopini (1)

1.1.2. Utjecaj uvjetne konstante nastajanja kompleksa na infleksiju krivulje titracije

Veličina uvjetne konstante nastajanja kompleksa utječe proporcionalno na pM-vrijednost infleksije krivulje titracije. Pri istim uvjetima pH-vrijednosti titracijske otopine, najveći skok imat će krivulja titracije onog metala koji ima najveću konstantu nastajanja kompleksa. Prije točke ekvivalencije pM-vrijednost ne ovisi o uvjetnoj konstanti nastajanja kompleksa, nego isključivo o koncentraciji analita. (1)

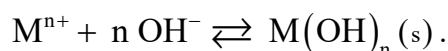
1.1.3. Utjecaj pH-vrijednosti reakcijske otopine na infleksiju krivulje titracije

Ako se pH-vrijednost reakcijske otopine smanji, smanjuje se udjel potpuno deprotoniranog oblika EDTA, $\alpha(\text{Y}^{4-})$, a time i uvjetna konstanta nastajanja kompleksa. Zbog navedenog smanjuje se i skok pM-vrijednosti na krivulji titracije te završna točka

titracije postaje teže uočljiva. S druge strane, povećanjem pH-vrijednosti reakcijske otopine, povećava se uvjetna konstanta nastajanja kompleksa, a time i skok pM-vrijednosti u području infleksije. Prije točke ekvivalencije pM-vrijednosti ne ovise o pH-vrijednosti reakcijske otopine (ako ion metala ne sudjeluje u paralelnoj reakciji s nekim drugim ligandom). (1)

1.2. Utjecaj drugih kompleksirajućih vrsta (pomoćnih liganada) na reakciju iona metala s EDTA

Kod kompleksometrijskih reakcija značajno je održavanje određene pogodne pH-vrijednosti reakcijske otopine. Veći broj iona metala pri pH-vrijednostima nužnima za uspješnu titraciju s EDTA stupaju u paralelnu reakciju stvaranja taloga hidratiziranih iona:



Prelazak iona metala u čvrstu fazu onemogućuje potpunost reakcije s EDTA. Dodavanjem drugih kompleksirajućih vrsta, pomoćnih liganada, koji s ionima metala tvore labilniji kompleks od kompleksa s EDTA, smanjuje se slobodna koncentracija iona metala te sprječava nastajanje hidroksida. Kao pomoćni ligandi mogu se koristiti citrat i tartart ion te trietanolamin. Zbog paralelne reakcije iona metala, uvjetna konstanta nastajanja kompleksa metala s EDTA bit će smanjena. (1)

$$\begin{array}{ccc}
 M^{n+} & + & Y^{4-} \rightleftharpoons [MY]^{(n-4)+} \\
 + & & + \\
 i L & & j H^{+} \\
 \updownarrow & & \updownarrow \\
 [ML_i]^{n+} & & [H_j Y]^{(4-j)-}
 \end{array}$$

$$K_f'' = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{c(M^{n+}) \times c(EDTA)} = K_f \times \alpha(M^{n+}) \times \alpha(Y^{4-})$$

S obzirom da vrijednost udjela slobodnog iona metala, $\alpha(M^{n+})$, ovisi o koncentraciji pomoćnog liganda, a udjel potpuno deprotoniranog oblika EDTA, $\alpha(Y^{4-})$, ovisi o pH-

vrijednosti reakcijske otopine, ostvarena uvjetna konstanta nastajanja kompleksa, K_f' , upućuje na utjecaj pH-vrijednosti otopine i utjecaj koncentracije pomoćnog liganda.

Vizualni indikatori koji se upotrebljavaju pri indiciranju završne točke titracije iona metala s EDTA primjenjivi su u vrlo ograničenom području pH-vrijednosti. Zbog potrebe održavanja stabilne pH-vrijednosti reakcijske otopine koriste se kiselo-bazni puferi, a komponente puferske otopine mogu biti drugi kompleksirajući ligandi. (1)

Porastom koncentracije pomoćnog liganda smanjuje se promjena pM-vrijednosti u području točke ekvivalencije jer se smanjuje uvjetna konstanta nastajanja kompleksa. Koncentracija pomoćnog liganda mora se držati ispod one koncentracije koja bi mogla ugroziti kvantitativnost reakcije, odnosno mora biti tek toliko visoka kako bi spriječila taloženje analita. Koncentracija pomoćnog liganda utječe na titracijsku krivulju prije i u točki ekvivalencije, dok nakon točke ekvivalencije nema utjecaj na položaj titracijske krivulje. (1)

1.3. Vizualno indiciranje završne točke titracije iona metala s EDTA

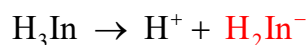
Završna točka titracije iona metala s EDTA, zbog jednostavnosti i dostupnosti, najčešće se indicira korištenjem vizualnog indikatora. Također, kompleksometrijska se titracija može pratiti potencijometrijski primjenom živine elektrode, ion-selektivne elektrode ili staklene elektrode za mjerenje pH. (1)

Indikatori u kompleksometrijskim titracijama i sami su kompleksirajuće vrste koje grade stabilne obojene komplekse s ionima metala. Primjenjivi su samo oni indikatori koji s ionima metala grade kompleks manje stabilnosti u odnosu na kompleks iona tog metala s EDTA, jer u suprotnom EDTA neće moći istisnuti indikator iz kompleksa. Ipak, kompleks metala i indikatora ne bi smio biti previše labilan jer će tada EDTA od samog početka titracije istiskivati indikator iz kompleksa s metalom, što će rezultirati nejasnom završnom točkom titracije. Kompleksi iona metala s indikatorom vrlo su intenzivnih boja koje ljudsko oko može zamijetiti već pri vrlo niskim koncentracijama, u području od 1×10^{-7} do 1×10^{-6} mol L⁻¹. (3) Većina indikatora su slabe kiseline ili baze pa se mogu upotrebljavati u vrlo ograničenom području pH-vrijednosti, u kojem imaju odgovarajuću boju oblika koji nije ugrađen u kompleks.

Tablica 1. Pregled nekih kompleksometrijskih indikatora

Indikator	Boja kompleksa indikatora i iona metala	Boja slobodnog indikatora	Analit	pH
sulfosalicilna kiselina	tamno ljubičasta	svijetložuta	Fe^{3+}	2,5-3
mureksid	crvena	ljubičasta	Ca^{2+}	12
eriokrom crno T	crvena	plava	$\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$	10

Eriokrom crno T, poznat po prvotnoj namjeni kao bojilo za vunu, tipičan je indikator za titraciju iona metala, a riječ je o triprotonskom sustavu (H_3In). (1)



Promjena boje indikatora **iz crvene u plavu** događa se u sljedećem pH području:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} (-\log K_{a2}) + \log \frac{[\text{HIn}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{In}^-]}$$

Promjena boje reakcijske otopine događa se kada koncentracija jednog oblika postane 10 puta veća od koncentracije drugog oblika:

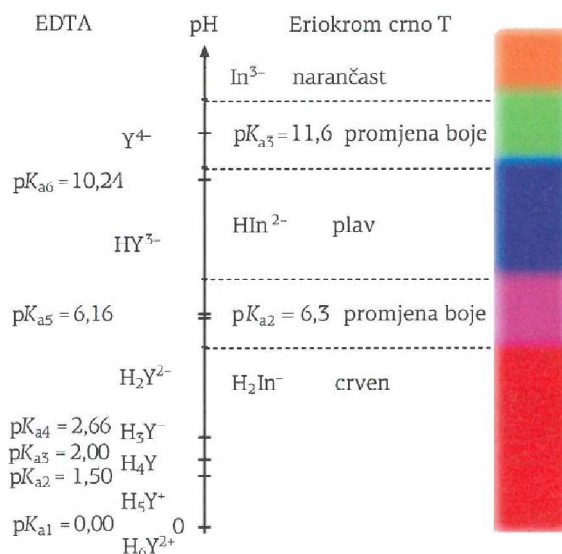
$$\text{pH} = 6,3 \pm 1.$$

Promjena boje indikatora **iz plave u narančastu** događa se u pH-području:

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{In}} (-\log K_{a3}) + \log \frac{[\text{In}^{3-}]}{[\text{HIn}^{2-}]}$$

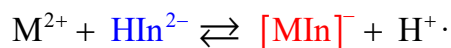
$$\text{pH} = 11,6 \pm 1.$$

Za indiciranje završne točke kompleksometrijske titracije odgovarajući je plavi oblik indikatora, koji je dominantan u pH području od 7,3 do 10,6 gdje je EDTA dominantni oblik, HY^{3-} .

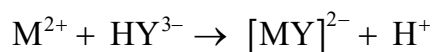


Slika 3. Vertikalni dijagram koji pokazuje područje dominantnosti pojedinog oblika EDTA, kao i indikatora eriokrom crno T ovisno o pH-vrijednosti, te pH područje promjene boje indikatora (1)

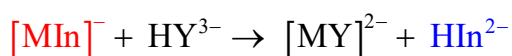
Na početku se u titracijsku otopinu, relativno prema množini iona metala, dodaje mala množina indikatora koji s dijelom iona metala tvori obojeni (crveni) kompleks:



Tijekom titracije EDTA (odnosno dominantni oblik HY^{3-}) reagira sa slobodnim ionima metala te je titracijska otopina crvene boje (zbog prisutnog kompleksa metala s indikatorom, $[\text{MIn}]^{-}$) sve do točke ekvivalencije.

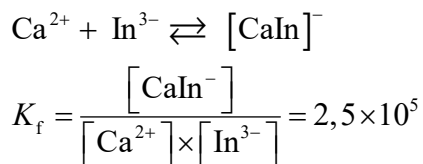


Neposredno prije točke ekvivalencije, više nema iona metala u titracijskoj otopini te EDTA istiskuje indikator iz labilnijeg kompleksa s metalom, te EDTA i metal grade stabilniji kompleks. Oslobođeni indikator iz kompleksa (HIn^{2-}) očituje svoju plavu boju:

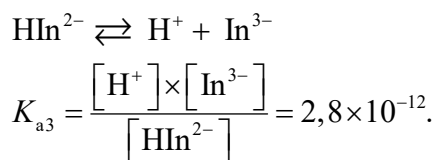


čime indicira završnu točku titracije. (1)

Za svaku kompleksometrijsku titraciju moguće je računski provjeriti primjenjivost pojedinog indikatora. Primjerice, za titraciju kalcijeva iona s EDTA pri pH 9,0 moguće je izračunati područje promjene boje indikatora eriokrom crno T, poznavajući konstantu formiranja kompleksa između kalcija i indikatora: (4)



te konstantu disocijacije oblika indikatora čiji bazni dio sudjeluje u reakciji s ionima metala:



Iz umnoška tih dviju konstanti može se izračunati područje pM-vrijednosti u kojemu nastaje promjena boje indikatora.

$$K_{a3} \times K_f = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{In}^{3-}]}{[\text{HIn}^{2-}]} \times \frac{[\text{CaIn}^-]}{[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{In}^{3-}]} = 2,8 \times 10^{-12} \times 2,5 \times 10^5 = 7,0 \times 10^{-7}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{[\text{H}^+]}{7,0 \times 10^{-7}} \times \frac{[\text{CaIn}^-]}{[\text{HIn}^{2-}]}$$

U razmatranim uvjetima pH-vrijednost titracijske otopine iznosi 9,0.

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{1,0 \times 10^{-9}}{7,0 \times 10^{-7}} \times \frac{[\text{CaIn}^-]}{[\text{HIn}^{2-}]} = 1,43 \times 10^{-3} \times \frac{[\text{CaIn}^-]}{[\text{HIn}^{2-}]}$$

$$\text{pCa} = 2,85 + \log \frac{[\text{HIn}^{2-}]}{[\text{CaIn}^-]}$$

Ako je koncentracija kompleksa iona metala s indikatorom 10 puta veća od koncentracije slobodnog oblika indikatora bit će uočljiva crvena boja.

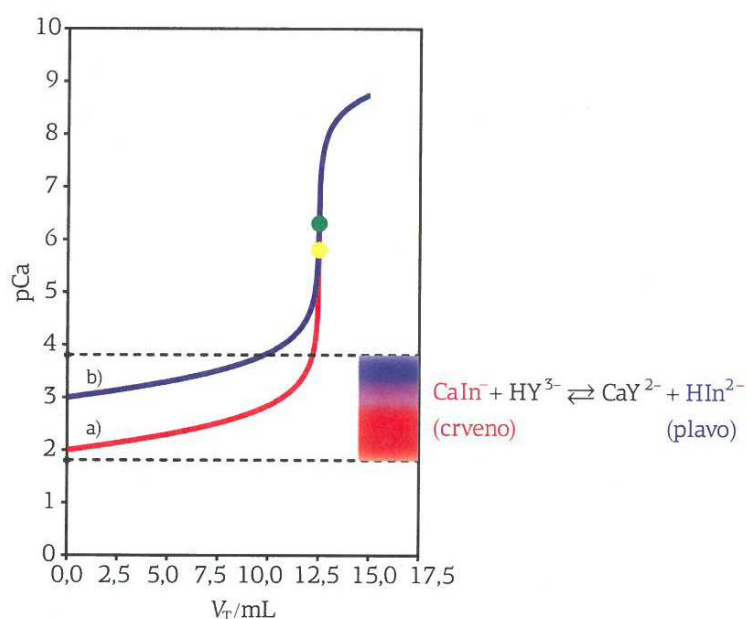
$$\frac{[\text{HIn}^{2-}]}{[\text{CaIn}^-]} = 0,1 \Rightarrow \text{crvena boja}$$

Plava se boja uočava kada je koncentracija slobodnog oblika indikatora 10 puta veća od koncentracije kompleksa iona metala s indikatorom.

$$\frac{[\text{HIn}^{2-}]}{[\text{CaIn}^-]} = 10 \Rightarrow \text{plava boja}$$

$$\text{pCa} = 2,85 \pm 1$$

Kod titracije kalcijevih iona s EDTA pri pH-vrijednosti 9,0 promjena boje indikatora eriokrom crno T događa se u području pCa-vrijednosti od 1,85 do 3,85.



Slika 4. Područje promjene boje indikatora eriokrom crno T ugrađeno u teorijske krivulje titracije 25,00 mL otopine kalcijevog(II) iona s otopinom EDTA pri pH 9,0 ako je a) $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,0010 \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{EDTA}) = 0,0020 \text{ mol L}^{-1}$; b) $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,0100 \text{ mol L}^{-1}$, $c(\text{EDTA}) = 0,0200 \text{ mol L}^{-1}$ (1)

Indikator eriokrom crno T nije moguće upotrijebiti za indiciranje završne točke titracije u razmatranim uvjetima jer se područje promjene boje događa mnogo prije točke ekvivalencije, promjena boje indikatora izrazito je troma, a i pogreška indikatora vrlo je velika. (1)

1.4. Vrste kompleksometrijskih titracija s EDTA

1.4.1. Izravna titracija

Kod izravne titracije analit se titrira standardnom otopinom EDTA. Kako bi se osigurala kvantitativnost reakcije nastajanja kompleksa, prilagođava se pH-vrijednost reakcijske otopine te se po potrebi dodaju pomoćni ligandi kako bi se spriječilo taloženje analita. Također, pH-vrijednost titracijske otopine mora omogućiti da se boja slobodnog oblika indikatora razlikuje od boje indikatora vezanog u kompleks s metalom. S obzirom da ne postoji uvijek odgovarajući indikator za titraciju iona metala s EDTA (jer ne postoji odgovarajuće područje promjene boje), u titracijsku se otopinu može dodati vrlo mala množina iona metala za čiju titraciju postoji odgovarajući indikator. Pritom je važno da konstanta nastajanja kompleksa dodanog iona metala s EDTA bude manja od konstante stabilnosti analita s EDTA. (1)

Primjerice, indikator eriokrom crno T nije prikladan za indiciranje završne točke titracije iona kalcija s EDTA zbog trome promjene boje, ali se vrlo uspješno primjenjuje kod titracije iona magnezija. Stoga se vrlo mala množina magnezijeva klorida dodaje u standardnu otopinu EDTA koja služi za određivanje iona kalcija. U standardnoj otopini EDTA dodani ioni magnezija vežu se u kompleks $[\text{MgY}]^{2-}$ čime je koncentracija slobodnog EDTA u otopini titranta smanjena te ju je potrebno standardizirati korištenjem standardne otopine kalcijeva karbonata. Ovako pripremljena i standardizirana otopina EDTA s dodatkom iona magnezija primjenjiva je isključivo za određivanje kalcija. Već na samom početku titracije kalcijevi ioni istiskuju magnezijeve ione iz kompleksa s EDTA te magnezijevi ioni s indikatorom eriokrom crno T formiraju crveno obojeni kompleks. U točki ekvivalencije, kada su svi kalcijevi ioni vezani u kompleks s EDTA, prvi višak titranta istiskuje indikator iz kompleksa s magnezijevim ionima te se titracijska otopina oboji u plavu boju koja odgovara boji slobodnog indikatora. (1)

U drugoj se metodi ioni magnezija dodaju u otopinu iona kalcija. Budući da je konstanta nastajanja kompleksa $[\text{CaY}]^{2-}$ ($\log K_f([\text{CaY}]^{2-}) = 10,69$) veća od konstante nastajanja kompleksa $[\text{MgY}]^{2-}$ ($\log K_f([\text{MgY}]^{2-}) = 8,79$), prvo se titriraju kalcijevi ioni, dok su magnezijevi ioni vezani za indikator u crveno obojeni kompleks. Nakon što je

postignuta točka ekvivalencije, EDTA istiskuje indikator iz kompleksa s magnezijevim ionima, a otopina se oboji u plavo (slobodan indikator). Važno je provesti korekciju, za onu množinu EDTA koja je utrošena za titraciju iona magnezija, titracijom slijepe probe koju predstavlja otopina pufera u koju je dodana jednaka množina iona magnezija kao i u otopinu analita. (1)

Najjednostavnija metoda, koja ne zahtjeva ni standardizaciju ni korekciju slijepom probom, je dodatak otopine kompleksa $[\text{MgY}]^{2-}$ u otopinu iona kalcija, prije titracije s EDTA. Otopina kompleksa $[\text{MgY}]^{2-}$ pripravlja se miješanjem ekvivalentnih množina iona magnezija i EDTA.

Izravna titracija primjenjuje se za određivanje: bizmutovog dioksida karbonata, kalcijevog acetata, kalcijevog klorida, kalcijevog glukonata, magnezijevog karbonata, magnezijevog hidroksida, magnezijevog trisilikata, bacitracin cinka, cinkovog klorida i cinkovog undekanoata, i to kao metoda preporučena od strane farmakopeje. (5)

1.4.2. Povratna titracija

Povratna titracija se primjenjuje kada:

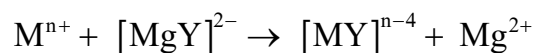
- kationi tvore stabilne komplekse s EDTA, ali ne postoji odgovarajući indikator
- kompleks iona metala i EDTA nastaje vrlo sporo
- analit tvori slabo topljiv talog s nekim od aniona u uzorku, a višak EDTA može otopiti nastali talog. (1)

Kod povratne titracije u otopinu analita dodaje se standardna otopina EDTA u suvišku. Nakon što je reakcija nastajanja kompleksa završena, višak titranta ponovno se titrira ionom metala (poput iona magnezija ili cinka) za koji postoje ispunjeni uvjeti za izravnu titraciju. Nužno je da kompleks iona metala, primijenjenog za povratnu titraciju, s EDTA bude labilniji od kompleksa analita s EDTA. (1)

Povratne titracije se primjenjuju za određivanje netopljivih soli metala, a farmakopeja ih preporučuje kao metode određivanja: aluminijevog glicinata, aluminijevog hidroksida, aluminijevog sulfata i kalcijevog hidrogenfosfata. (5)

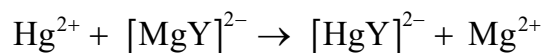
1.4.3. Titracija istiskivanjem

Titracija istiskivanjem primjenjuje se za određivanje analita za koji nema odgovarajućeg indikatora. U otopinu analita (iona metala) dodaje se kompleks nekog metala (magnezija ili cinka) s EDTA (ili nekim drugim ligandom), pri čemu analit istiskuje ion metala iz kompleksa s EDTA (ili nekim drugim ligandom).



Oslobođeni ion metala određuje se izravno titracijom s EDTA, uz uvjet da analit s dodanim ligandom formira stabilniji kompleks nego metal dodan u kompleksu. Ako nije dodan kompleks metala s EDTA, analit mora tvoriti stabilniji kompleks s dodanim ligandom nego s EDTA titrantom kako tijekom titracije ne bi došlo do istiskivanja analita iz kompleksa s dodanim ligandom. Također, mora postojati odgovarajući indikator za određivanje istisnutog metala iz kompleksa s ligandom. (1)

Primjerice, za određivanje živinog(II) iona ne postoji odgovarajući indikator pa se u otopinu iona žive(II) dodaje otopina $[MgY]^{2-}$ kompleksa u suvišku. S obzirom da živa formira stabilniji kompleks s EDTA od magnezija, dolazi do reakcije istiskivanja.



Istisnuti Mg^{2+} određuje se titracijom sa standardom otopinom EDTA uz indikator eriokrom crno T, a množina određenog Mg^{2+} jednaka je množini analita Hg^{2+} . (1)

1.4.4. Neizravna titracija

Neizravnom titracijom s EDTA mogu se odrediti anioni koji tvore slabo topljive taloge s ionima metala. U otopinu analita dodaje se otopina iona metala u suvišku uslijed čega se formira slabo topljivi talog koji se ispere. (1)

Primjerice, za određivanje sulfatnog aniona iz taloga s barijevim ionima isprani se talog, pri određenim uvjetima, otopi dodatkom poznate množine EDTA, pri čemu se ion metala vezuje u kompleks s EDTA. Višak dodanog EDTA određuje se povratnom titracijom s magnezijevim ionima. (1)

Drugim se postupkom može odrediti višak dodanog iona metala u filtratu otopine zaostale nakon ispiranja slabo topljivog taloga, titracijom s EDTA, a navedeno se koristi za određivanje: karbonata, kromata, sulfata i sulfida. (1)

1.4.5. Određivanje iona metala u smjesi iona metala

Selektivnost određivanja iona metala u smjesi iona metala može se postići pažljivom kontrolom pH-vrijednosti titracijske otopine, na temelju razlike u uvjetnim konstantama nastajanja kompleksa. (1)

Primjer se nalazi kod određivanja iona Pb^{2+} iz smjese ($Pb^{2+} + Ca^{2+}$) pri određenoj pH-vrijednosti, uz pretpostavku da su koncentracije iona metala jednake. Dodatkom određene množine titranta u reakcijsku otopinu odnos koncentracija nastalih kompleksa bit će jednak međusobnom odnosu njihovih uvjetnih konstanti, što upućuje na zanemarivu interferenciju iona kalcija prilikom određivanja iona olova pri odabranoj pH-vrijednosti 3,0. (1)

$$\frac{[PbY^{2-}]}{[CaY^{2-}]} = \frac{K_f'([PbY]^{2-})}{K_f'([CaY]^{2-})} = \frac{2,3 \times 10^7}{1,26}$$

Selektivnost određivanja iona metala u smjesi može se postići i maskiranjem prisutnih iona metala. Maskiranje je postupak kojim se dodatkom maskirajućeg reagensa druge vrste iz uzorka prevodi u neaktivan oblik te sprječava da interferiraju pri određivanju ciljanog analita. Maskirajući reagens je tvar koja se dodaje u reakcijsku otopinu kako bi spriječila reakciju neke komponente smjese s EDTA na temelju veće konstante nastajanja kompleksa s maskirajućim reagensom od konstante nastajanja kompleksa s EDTA. Postupak oslobađanja metala od maskirajućeg reagensa naziva se demaskiranje. (1)

Tablica 2. Maskirajući reagensi za pojedine ione metala

MASKIRAJUĆI REAGENS	IONI METALA	
fluorid	Al^{3+} , Fe^{3+} , Tl^{4+} , Be^{2+}	
cijanid	Cd^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Pt^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ag^{+}	demaskiranje dodatkom formaldehida
trietanolamin	Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+}	
2,3-dimerkaptopropan-1-ol	Bi^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}	

1.5. Analitička iskoristivost kompleksometrijskih titracija

Kompleksometrijske su titracije, prema osnovnim obilježjima, kao što su točnost, preciznost, osjetljivost te koncentracijsko područje primjene, usporedive s drugim titrimetrijskim metodama. Odlikuju se većom selektivnošću, u usporedbi s primjerice kiselo-baznim titracijama. Unatoč tome što EDTA, kao najčešće korišteni ligand, gradi izrazito stabilne komplekse s ionima gotovo svih metala, kompleksometrijske se titracije mogu uspješno primijeniti i za određivanje pojedinačnih iona metala iz smjese. Za uspješnu analizu smjese važno je pažljivim kontroliranjem pH-vrijednosti reakcijske otopine (time i uvjetne konstante nastajanja kompleksa pojedinog iona metala s EDTA) ostvariti uvjete selektivnog određivanja. (1)

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Određivanje željezovih(III) iona

2.1.1. Priprema standardne otopine EDTA

Etilendiamintetraoctena kiselina, najčešće se označuje kao EDTA, a dostupna je kao čista kiselina, H_4Y , ili dihidrat dinatrijeve soli, $Na_2H_2Y \times 2 H_2O$. Obje se tvari mogu nabaviti visokog stupnja čistoće. Dinatrijeva sol može se koristiti kao primarni standard. Suši se nekoliko sati pri 130 - 145 °C, nakon čega se otapa u minimalnoj količini baze potrebne za potpuno otapanje. Pri normalnim atmosferskim uvjetima ova sol sadržava samo 0,3 % vlage iznad stehiometrijske količine. Standardna se otopina može pripremiti izravno iz izmjerene mase soli, uz korekciju suvišne vode. Moguće je i uklanjanje viška vlage kontroliranim sušenjem pri odabranoj temperaturi. (1)

Oko 4 g pročišćenog dihidrata $\{M(Na_2H_2Y \times 2 H_2O) = 372,2 \text{ g mol}^{-1}\}$, suši se pri 80 °C. Nakon hlađenja u eksikatoru, izvaže se oko 3,8 g soli sa značajnom znamenkom manjom od jednog mg. Izvagana masa, slijedeći propisani postupak, otopi se i razrijedi na konačan volumen od 1,0 L. S obzirom na prirodu uporabljene soli, pripravljena će otopina biti približno $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Točna koncentracija otopine EDTA (standardiziranje) može se odrediti u postupku kompleksometrijske titracije, koristeći otopinu Mg^{2+} poznate koncentracije. (1)

2.1.2. Priprema acetatnog pufera

Acetatni pufer je smjesa slabe octene kiseline, CH_3COOH , i njezine konjugirane baze acetata, najčešće u obliku natrijeve soli, CH_3COONa . U literaturi se može pronaći konstanta disocijacije slabe octene kiseline te ona iznosi: $K_a(CH_3COOH) = 1,75 \times 10^{-5}$. (1) S obzirom da je optimalni uvjet, za primjenu sulfosalicilne kiseline kao indikatora, pH titracijske smjese 2,5 – 3, pripremi se acetatni pufer kojemu je pH-vrijednost 3,0.

Puferska otopina željene pH-vrijednosti može se pripraviti otapanjem izračunanih količina konjugiranog kiselo-baznog para: koncentrirane octene kiseline i natrijevog acetata, $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}}$$

$$3,0 = 4,76 + \log \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}}$$

$$\log \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}} = 3,0 - 4,76 = -1,76$$

$$\frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}} = 10^{-1,76} = 0,0175$$

$$V_{\text{uk}} = 250,00 \text{ mL}$$

$$V_{\text{Ac}^-} = \frac{V_{\text{uk}} \times \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}}}{1 + \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_{\text{HAc}}}} = 4,30 \text{ mL} = 0,0043 \text{ L}$$

$$n_{\text{Ac}^-} = c \times V = 0,5 \text{ mol L}^{-1} \times 0,0043 \text{ L} = 0,00215 \text{ mol}$$

$$m_{\text{Ac}^-} = n \times M = 0,00215 \text{ mol} \times 99 \text{ g mol}^{-1} = 0,2128 \text{ g}$$

$$V_{\text{HAc}} = V_{\text{uk}} - V_{\text{Ac}^-} = 250,00 \text{ mL} - 4,30 \text{ mL} = 245,70 \text{ mL} = 0,2457 \text{ L}$$

$$n_{\text{HAc}} = c \times V = 0,5 \text{ mol L}^{-1} \times 0,2457 \text{ L} = 0,123 \text{ mol}$$

$$(c_{\text{HAc}})_{\text{poč.}} = 17,466 \text{ mol L}^{-1}$$

$$(V_{\text{HAc}})_{\text{poč.}} = \frac{n_{\text{HAc}}}{(c_{\text{HAc}})_{\text{poč.}}} = \frac{0,123 \text{ mol}}{17,466 \text{ mol L}^{-1}} = 0,00704 \text{ L} = 7,04 \text{ mL}$$

U praksi se pH-vrijednost pufera napravljenih iz teorijski izvedenih računanja ponešto razlikuju od predviđenih vrijednosti zbog nesigurnosti brojčanih vrijednosti mnogih konstanti disocijacije i zbog pojednostavljenja primijenjenih pri računanju. Zbog toga se pripremaju puferske otopine približne pH-vrijednosti, a zatim se dodavanjem kiseline ili konjugiranje baze, uz kontrolu uporabom pehametra, s odgovarajućom elektrodom, namjesti željena pH-vrijednost. (1)

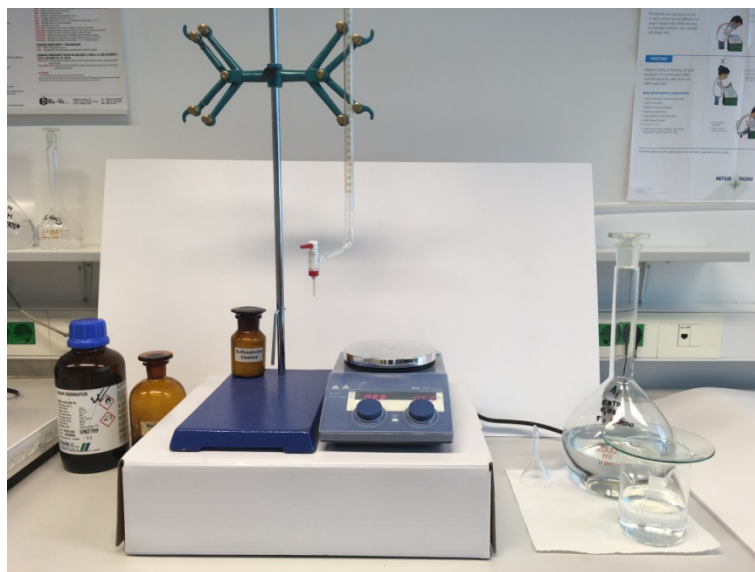
2.1.3. Postupak određivanja

Potreban pribor:

- odmjerna tikvica od 100 mL
- trbušasta pipeta od 20 mL
- Erlenmeyerove tikvice od 300 mL
- graduirana pipeta
- bireta od 50 mL

Kemikalije:

- standardna otopina EDTA, $c(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$
- acetatni pufer, pH 3,0
- sulfosalicilna kiselina, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S}$



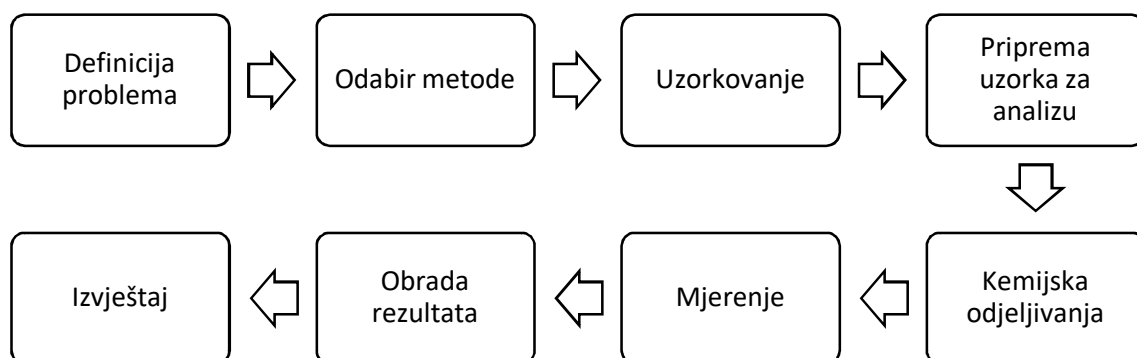
Slika 5. Potreban pribor i kemikalije

Otopina željezovih(III) iona razrijedi se destiliranom vodom do oznake u odmjernoj tikvici od 100 mL, pažljivo promiješa te se alikvot od 20,0 mL trbušastom pipetom prenese u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 mL. U otopinu uzorka doda se 10,0 mL pripremljenog acetatnog pufera kako bi se pH-vrijednost podesila na 3,0 te se razrijedi

destiliranom vodom do volumena od oko 100 mL. Potom se, na vrhu žličice, doda indikator sulfosalicilna kiselina koja otopinu oboji tamnoljubičasto. Sadržaj Erlenmeyerove tikvice zagrijava se do pojave prvih para. Vruća otopina titrira se standardnom otopinom EDTA, $c(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, do promjene boje u svijetložutu. Eksperiment se ponovi tri puta, a u račun se uvrštava srednja vrijednost.

2.2. Određivanje kalcijevih i magnezijevih iona u sintetskom uzorku i morskoj vodi

Određivanje kalcijevih i magnezijevih iona u morskoj vodi predstavlja analizu realnog uzorka provedenu kroz korake prikazane na slici 6.



Slika 6. Analitički proces

DEFINICIJA PROBLEMA: Određivanje (kvantitativna analiza) kalcijevih i magnezijevih iona u morskoj vodi

ODABIR METODE: Analitička metoda korištena za ovo određivanje je kompleksometrijska titracija s EDTA. Najprije je određena ukupna koncentracija kalcijevih i magnezijevih iona, a potom koncentracija kalcijevih iona u prisustvu magnezijevih iona. U konačnici je koncentracija magnezijevih iona izračunana iz razlike dvaju mjerenja. (6)

UZORKOVANJE: Za potrebe analize uzeta je jedna litra morske vode na navedenom lokalitetu, u zabilježeno vrijeme i uz naznačene temperaturne uvjete.

- Datum i vrijeme uzorkovanja: 23. svibnja 2018., oko 10 h
- Mjesto uzorkovanja: Split, plaža „Ovčice“
- Temperatura mora: 22 °C (prema podacima Državnog hidrometrološkog zavoda)
- Temperatura zraka: 26 °C (prema podacima Državnog hidrometrološkog zavoda)

Uzorak je pohranjen u boci od poli(etilen-tereftalat)-a koja je prethodno isprana malom količinom samog uzorka. Uzet je jedan uzorak i to nasumično, u plitkom dijelu plaže.

PRIPREMA UZORKA ZA ANALIZU: Budući da je uzorak homogena tekućina, ne zahtjeva posebnu obradu ni kemijska odjeljivanja i spreman je za laboratorijsku analizu. Uzorku morske vode dodan je natrijev hidroksid, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, indikator eriokrom crno T i nešto EDTA, nakon čega je nastao talog. Potom je 5,0 mL uzorka morske vode razrijeđeno destiliranom vodom na volumen od 100 mL te je za analizu uzet alikvot od 25,0 mL.



Slika 7. Potreban pribor i kemikalije

Potreban pribor:

- analitička vaga
- posudice za vaganje
- odmjerne tikvice od 100 mL
- trbušaste pipete od 20 mL, 25 mL i 50 mL

- Erlenmeyerove tikvice od 300 mL
- graduirane pipete
- bireta od 50 mL

Kemikalije:

- kalcijev karbonat: CaCO_3 p.a., „Kemika“, Zagreb
- magnezijev klorid: MgCl_2 p.a., „Kemika“, Zagreb
- standardna otopina EDTA, $c(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Priprema standardne otopine EDTA, $c(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, opisana je u poglavlju 2.1.1.

- amonijakalni pufer, pH 10,0

Puferska otopina pripravi se dodatkom 17,5 g amonijevog klorida, NH_4Cl , u 142 mL vodene otopine amonijaka, $w(\text{NH}_3) = 28 \% \text{ m/m}$, i razrijeđenjem destiliranom vodom na volumen od 250 mL. (7)

- natrijev hidroksid, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$
- erikrom crno T, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_7\text{SNa}$
- Cal-Red, $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$

2.2.1. Priprema sintetskog uzorka

Otopina kalcijevih iona, $c(\text{Ca}^{2+}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pripremljena je otapanjem odvage kalcijevog karbonata, $m(\text{CaCO}_3) = 0,10009 \text{ g}$, u 100 mL destilirane vode.

Otopina magnezijevih iona, $c(\text{Mg}^{2+}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pripremljena je otapanjem odvage magnezijevog klorida, $m(\text{MgCl}_2) = 0,09521 \text{ g}$, u 100 mL destilirane vode.

Miješanjem 50,0 mL otopine kalcijevih iona i 50,0 mL otopine magnezijevih iona dobiveno je 100 mL otopine kalcijevih i magnezijevih iona, $c(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

2.2.2. Analiza sintetskog uzorka

1. Određivanje ukupne koncentracije kalcijevih i magnezijevih iona

Trbušastom pipetom otpipetira se alikvot od 20,0 mL sintetski pripremljenog uzorka te se ulije u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 mL. Doda se oko 100 mL destilirane vode, 10,0 mL amonijakalnog pufera, kako bi pH-vrijednost otopine bila 10,0, te indikator eriokrom crno T. Otopina se titrira standardnom otopinom EDTA, $c(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, do promjene boje iz tamno ljubičaste (vinsko crvene) u tamno plavu. S obzirom da promjena boje indikatora nije izražajna, optimalni uvjeti za jasnije uočavanje završne točke titracije te postizanje stalne boje u toj točki postignuti su dodatkom indikatora nakon što je dodano 99 % volumena EDTA, a navedeno je i eksperimentalno potvrđeno. (6) Eksperiment se ponovi tri puta.

2. Određivanje koncentracije kalcijevih iona u prisustvu magnezijevih iona

Ponovno se trbušastom pipetom otpipetira alikvot od 20,0 mL sintetski pripremljenog uzorka te se ulije u Erlenmeyerovu tikvicu od 300 mL. Doda se oko 100 mL destilirane vode, 10,0 mL natrijevog hidroksida, $c(\text{NaOH}) = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, kako bi se pH-vrijednost podesila na 12,0 te indikator Cal-Red. Uslijed dodatka NaOH dolazi do taloženja magnezijevog hidroksida, $\text{Mg}(\text{OH})_2 (\text{s})$, koji otežava uočavanje završne točke titracije, a može sa sobom povući i ione kalcija i/ili EDTA. Kako bi se to spriječilo, odnosno svelo na minimum, potrebno je uzorak koji se titrira razrijediti velikom količinom destilirane vode, a pufer dodati tek nakon dodatka 99 % volumena EDTA i to postupno, kap po kap, uz snažno miješanje. (6) Otopina se titrira standardnom otopinom EDTA, $c(\text{EDTA}) = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, i vrlo pažljivim promatranjem može se uočiti promjena boje iz tamno ljubičaste u tamno plavu, posebno u gornjim slojevima tekućine. Postignuta boja u završnoj točki titracije izražajnije je modra i nema zagasitu nijansu poput one postignute u prethodnoj titraciji uz indikator eriokrom crno T. I ovaj se eksperiment ponovi tri puta. Nadalje, računski se odredi koncentracija magnezijevih iona kao razlika ukupne koncentracija kalcijevih i magnezijevih iona te koncentracije kalcijevih iona u prisustvu magnezijevih iona.

2.2.3. Analiza morske vode

Uzorak morske vode pripravljen za analizu, odnosno alikvot od 25,0 mL tog realnog uzorka, titrira se na gore opisane načine analogno analizi sintetskog uzorka. Nakon što je određena ukupna i pojedinačna koncentracija kalcijevih i magnezijevih iona u pripremljenoj vodenoj otopini poznate koncentracije navedenih metalnih iona, dobiven je uvid s koliko točnošću se navedena metoda određivanja može primjenjivati za uzorke nepoznatih koncentracija. Treba imati u vidu da se ovdje radi o realnom uzorku koji je mnogo složeniji sustav od laboratorijski pripremljene smjese kalcija i magnezija. S obzirom da je uzorak uzet blizu obale mogući su brojni elementi u tragovima, poput iona barija, aluminija, željeza, cinka, kobalta, nikla, bakra, koji s EDTA grade komplekse čak i stabilnije od kompleksa EDTA s kalcijem i magnezijem. (6) Postupak maskiranja kojim bi se smanjio potencijalni utjecaj interferencija nije proveden.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Određivanje željezovih(III) iona

3.1.1. Teorijska krivulja titracije



$$K_f([\text{FeY}]^{-}) = 1,26 \times 10^{25}$$

$$\text{pH} = 3,0$$

$$\alpha(\text{Y}^{4-}) = 2,1 \times 10^{-11}$$

$$K_f'(\text{ostvarena}) = K_f \times \alpha(\text{Y}^{4-}) = 1,26 \times 10^{25} \times 2,1 \times 10^{-11} = 2,646 \times 10^{14}$$

Proračun volumena točke ekvivalencije:

$$n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_A \times V_A = c_T \times V_{\text{t.e.}}$$

$$0,01115 \text{ mmol mL}^{-1} \times 20,00 \text{ mL} = 0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times V_{\text{t.e.}}$$

$$V_{\text{t.e.}} = 22,30 \text{ mL}$$

- Prije točke ekvivalencije: $V = 10,00 \text{ mL}$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{V_{\text{t.e.}} - V}{V_{\text{t.e.}}} \times c_A \times \frac{V_A}{V_A + V} = \\ &= \frac{22,30 \text{ mL} - 10,00 \text{ mL}}{22,30 \text{ mL}} \times 0,01115 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{20,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 10,00 \text{ mL}} = \\ &= 0,0041 \text{ mmol mL}^{-1} \\ \text{pFe} &= -\log[\text{Fe}^{3+}] = -\log 0,0041 = 2,39 \end{aligned}$$

- U točki ekvivalencije: $V = 22,30 \text{ mL}$

$$\begin{aligned} [\text{FeY}^{-}] &= c_A \times \frac{V_A}{V_A + V} = \\ &= 0,01115 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{20,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 22,30 \text{ mL}} = 0,00527 \text{ mmol mL}^{-1} \\ K_f' &= \frac{[\text{FeY}^{-}]}{[\text{Fe}^{3+}] \times c(\text{EDTA})} = \frac{0,00527 - x}{x^2} = 2,646 \times 10^{14} \end{aligned}$$

$$x = [\text{Fe}^{3+}] = \sqrt{\frac{0,00527}{2,646 \times 10^{14}}} = 4,46 \times 10^{-9} \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$\text{pFe} = -\log x = -\log(4,46 \times 10^{-9}) = 8,35$$

- Nakon točke ekvivalencije: $V = 25,00 \text{ mL}$

$$[\text{FeY}^-] = c_A \times \frac{V_A}{V_A + V} =$$

$$= 0,01115 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{20,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 25,00 \text{ mL}} = 0,00496 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$c(\text{EDTA}) = c_T \times \frac{V - V_{\text{t.e.}}}{V_A + V} =$$

$$= 0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{25,00 \text{ mL} - 22,30 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 25,00 \text{ mL}} = 0,0006 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$K_f' = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}] \times c(\text{EDTA})} = \frac{0,00496}{x \times 0,0006} = 2,646 \times 10^{14}$$

$$x = [\text{Fe}^{3+}] = \frac{0,00496}{0,0006 \times 2,646 \times 10^{14}} = 3,12 \times 10^{-14} \text{ mmol mL}^{-1}$$

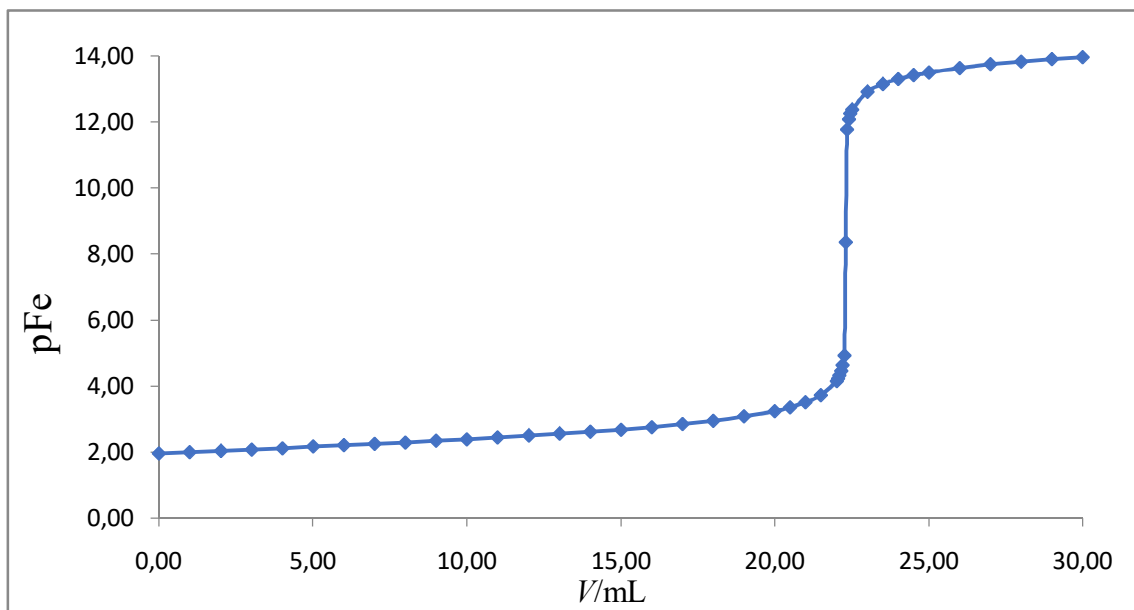
$$\text{pFe} = -\log x = -\log(3,12 \times 10^{-14}) = 13,51$$

Na slici 8. prikazan je dio Excel tablice s proračunom teorijske krivulje titracije, dok se potpuna Excel tablica s korakom od 0,05 mL, što odgovara jednoj kapi kod klasične titracije, nalazi u digitalnom dijelu kao **Prilog 1**.

Slika 8. Excel tablica s proračunom teorijske krivulje titracije

$c_A =$	0,01115	mol L ⁻¹			$K'_{\text{potrebna}} =$	8,97E+07
$V_A =$	20,00	mL				
$c_T =$	0,01	mol L ⁻¹			$K_f' =$	2,64E+14
$K_f =$	1,26E+25		logK _f =	25,10		
α_Y	2,1E-11					
Proračun volumena točke ekvivalencije:						
$V_{\text{t.e.}} =$	22,30	mL				

	V / mL	c (EDTA)	[FeY ⁻]	[Fe ³⁺]	pFe
	0,00			1,12E-02	1,95
	1,00			1,01E-02	1,99
	2,00			9,23E-03	2,03
	3,00			8,39E-03	2,08
	4,00			7,63E-03	2,12
	5,00			6,92E-03	2,16
	6,00			6,27E-03	2,20
	7,00			5,67E-03	2,25
	8,00			5,11E-03	2,29
	9,00			4,59E-03	2,34
	10,00			4,10E-03	2,39
	11,00			3,65E-03	2,44
	12,00			3,22E-03	2,49
	13,00			2,82E-03	2,55
	14,00			2,44E-03	2,61
	15,00			2,09E-03	2,68
	16,00			1,75E-03	2,76
	17,00			1,43E-03	2,84
	18,00			1,13E-03	2,95
	19,00			8,46E-04	3,07
	20,00			5,75E-04	3,24
	20,50			4,44E-04	3,35
	21,00			3,17E-04	3,50
	21,50			1,93E-04	3,71
	22,00			7,14E-05	4,15
	22,05			5,95E-05	4,23
	22,10			4,75E-05	4,32
	22,15			3,56E-05	4,45
	22,20			2,37E-05	4,63
	22,25			1,18E-05	4,93
V _{t.e.}	22,30		5,27E-03	4,47E-09	8,35
	22,35	1,18E-05	5,27E-03	1,69E-12	11,77
	22,40	2,36E-05	5,26E-03	8,44E-13	12,07
	22,45	3,53E-05	5,25E-03	5,62E-13	12,25
	22,50	4,71E-05	5,25E-03	4,22E-13	12,37
	23,00	1,63E-04	5,19E-03	1,21E-13	12,92
	23,50	2,76E-04	5,13E-03	7,03E-14	13,15
	24,00	3,86E-04	5,07E-03	4,96E-14	13,30
	24,50	4,94E-04	5,01E-03	3,83E-14	13,42
	25,00	6,00E-04	4,96E-03	3,12E-14	13,51
	26,00	8,04E-04	4,85E-03	2,28E-14	13,64
	27,00	1,00E-03	4,74E-03	1,79E-14	13,75
	28,00	1,19E-03	4,65E-03	1,48E-14	13,83
	29,00	1,37E-03	4,55E-03	1,26E-14	13,90
	30,00	1,54E-03	4,46E-03	1,10E-14	13,96



Slika 9. Teorijska krivulja titracije otopine Fe^{3+} iona s otopinom EDTA u puferiranoj reakcijskoj otopini

3.1.2. Eksperimentalni dio

$$V_1 = 22,25 \text{ mL}$$

$$V_2 = 22,30 \text{ mL}$$

$$V_3 = 22,30 \text{ mL}$$

$$V_{\text{sr}} = \frac{22,25 \text{ mL} + 22,30 \text{ mL} + 22,30 \text{ mL}}{3} = 22,28 \text{ mL}$$

$$c_{\text{T}} = 0,01 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_{\text{A}} = 20,00 \text{ mL}$$

$$n(\text{Fe}^{3+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_{\text{A}} \times V_{\text{A}} = c_{\text{T}} \times V_{\text{T}}$$

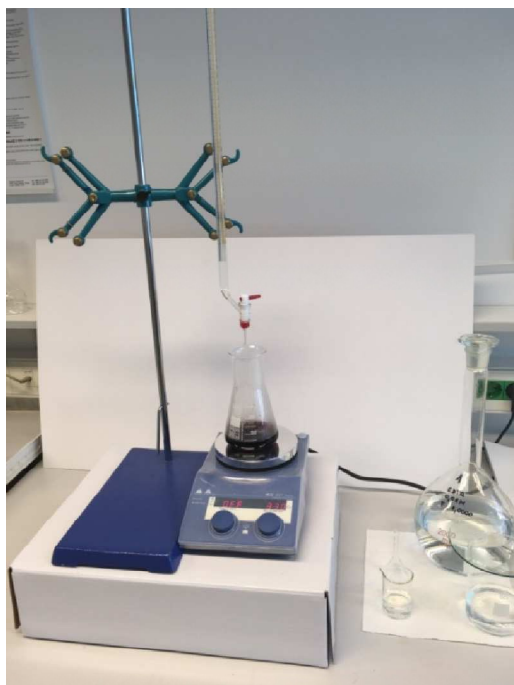
$$c_{\text{A}} = \frac{c_{\text{T}} \times V_{\text{T}}}{V_{\text{A}}} = \frac{0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times 22,28 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL}} = 0,01114 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Tablica 3. Usporedba teorijske i eksperimentalne vrijednosti volumena točke ekvivalencije

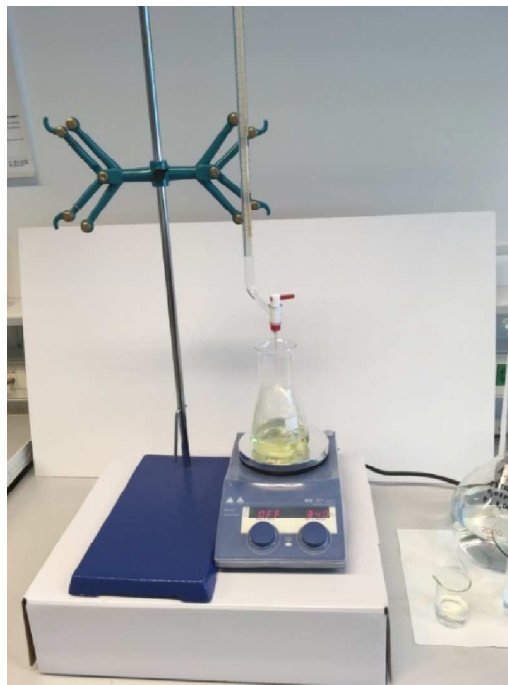
	Teorijski	Eksperimentalno
$V_{t.e.}$	22,30 mL	22,28 mL

Izračun relativne pogreške

$$Re = \left| \frac{22,28 \text{ mL} - 22,30 \text{ mL}}{22,30 \text{ mL}} \right| \times 100 \% = 0,0897 \%$$



Slika 10. Boja prije točke ekvivalencije



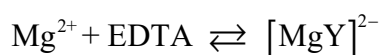
Slika 11. Boja nakon točke ekvivalencije

Snimka provedene titracije otopine željezovih(III) iona nalazi se u digitalnom dijelu kao **Prilog 2.**

3.2. Određivanje kalcijevih i magnezijevih iona u sintetskom uzorku i morskoj vodi

3.2.1. Teorijska krivulja titracije

Titracija smjese kalcijevih i magnezijevih iona



$$K_f([\text{CaY}]^{2-}) = 4,9 \times 10^{10}$$

$$K_f([\text{MgY}]^{2-}) = 6,17 \times 10^8$$

$$\text{pH} = 10,0$$

$$\alpha(\text{Y}^{4-}) = 0,37$$

$$K'_f([\text{CaY}]^{2-}) = 4,9 \times 10^{10} \times 0,37 = 1,813 \times 10^{10}$$

$$K'_f([\text{MgY}]^{2-}) = 6,17 \times 10^8 \times 0,37 = 2,2829 \times 10^8$$

$$K'_f(\text{smjesa}) = 1,813 \times 10^{10} + 2,2829 \times 10^8 = 1,836 \times 10^{10}$$

Proračun volumena točke ekvivalencije:

$$n(\text{M}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_A \times V_A = c_T \times V_{\text{t.e.}}$$

$$0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times 20,0 \text{ mL} = 0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times V_{\text{t.e.}}$$

$$V_{\text{t.e.}} = 20,0 \text{ mL}$$

- Prije točke ekvivalencije: $V = 12,00 \text{ mL}$

$$\begin{aligned} [\text{M}^{2+}] &= \frac{V_{\text{t.e.}} - V}{V_{\text{t.e.}}} \times c_A \times \frac{V_A}{V_A + V} = \\ &= \frac{20,00 \text{ mL} - 12,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL}} \times 0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{20,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 12,00 \text{ mL}} = \\ &= 0,0025 \text{ mmol mL}^{-1} \\ \text{pM} &= -\log[\text{M}^{2+}] = -\log 0,0025 = 2,60 \end{aligned}$$

- U točki ekvivalencije: $V = 20,00 \text{ mL}$

$$\begin{aligned} [\text{MY}^{2-}] &= c_A \times \frac{V_A}{V_A + V} = \\ &= 0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{20,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 20,00 \text{ mL}} = 0,005 \text{ mmol mL}^{-1} \end{aligned}$$

$$K_f' = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}] \times c(\text{EDTA})} = \frac{0,005 - x}{x^2} = 1,84 \times 10^{10}$$

$$x = [\text{M}^{2+}] = \sqrt{\frac{0,005}{1,84 \times 10^{10}}} = 5,21 \times 10^{-7} \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$\text{pM} = -\log x = -\log(5,21 \times 10^{-7}) = 6,28$$

- Nakon točke ekvivalencije: $V = 25,00 \text{ mL}$

$$\begin{aligned} [\text{MY}^{2-}] &= c_A \times \frac{V_A}{V_A + V} = \\ &= 0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{20,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 25,00 \text{ mL}} = 0,0044 \text{ mmol mL}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c(\text{EDTA}) &= c_T \times \frac{V - V_{\text{t.e.}}}{V_A + V} = \\ &= 0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{25,00 \text{ mL} - 20,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 25,00 \text{ mL}} = 0,0011 \text{ mmol mL}^{-1} \end{aligned}$$

$$K_f' = \frac{[\text{MY}^{2-}]}{[\text{M}^{2+}] \times c(\text{EDTA})} = \frac{0,0044}{x \times 0,0011} = 1,84 \times 10^{10}$$

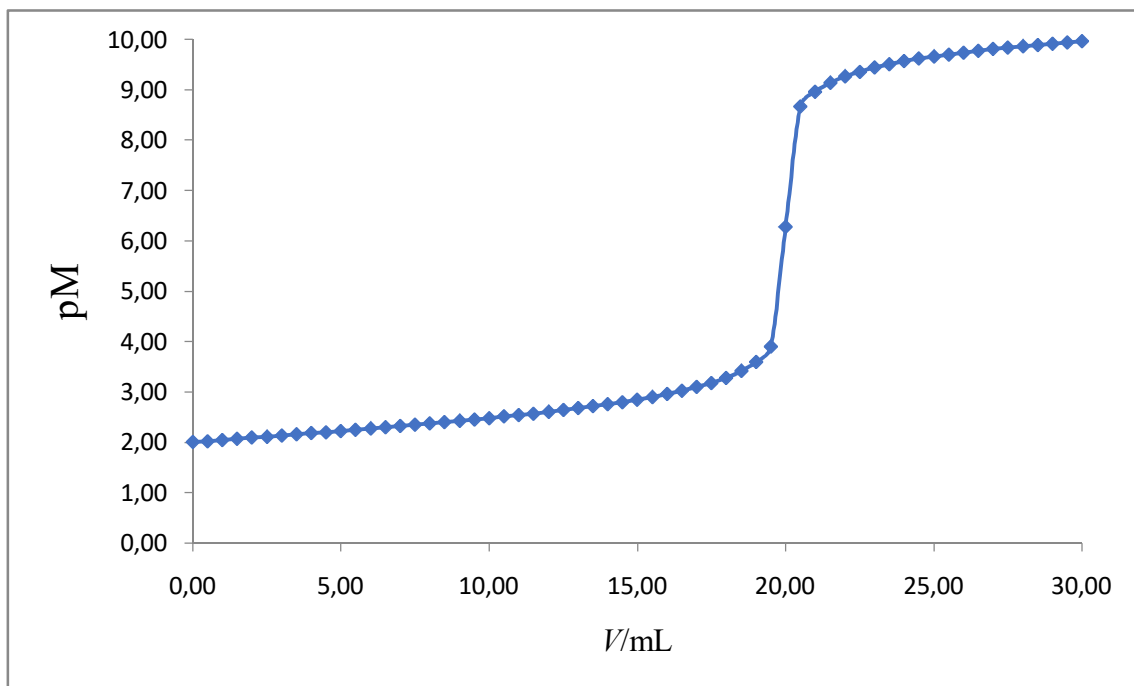
$$x = [\text{M}^{2+}] = \frac{0,0044}{0,0011 \times 1,84 \times 10^{10}} = 2,17 \times 10^{-10} \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$\text{pM} = -\log x = -\log(2,17 \times 10^{-10}) = 9,66$$

Na slici 12. prikazan je dio Excel tablice s proračunom teorijske krivulje titracije, dok se potpuna Excel tablica s korakom od 0,05 mL, što odgovara jednoj kapi kod klasične titracije, nalazi u digitalnom dijelu kao **Prilog 3**.

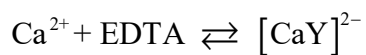
Slika 12. Excel tablica s proračunom teorijske krivulje titracije

$c_A =$	0,01	mol L ⁻¹		$K_f(\text{CaY}^{2-}) =$	4,90E+10	$K_f'(\text{CaY}^{2-}) =$	1,81E+10
$V_A =$	20,0	mL		$K_f(\text{MgY}^{2-}) =$	6,17E+08	$K_f'(\text{MgY}^{2-}) =$	2,28E+08
$c_T =$	0,01	mol L ⁻¹		pH =	10,0	$K_f'(\text{smjesa}) =$	1,84E+10
Proračun volumena točke ekvivalencije				$\alpha(Y^{4-}) =$	0,37	$K_f'(\text{potrebno}) =$	1,00E+08
$V_{t.e.} =$	20,0	mL					
	V/mL	c(EDTA)	[MY ²⁻]	[M ²⁺]	pM		
	0,00			0,01	2,00		
	1,00			0,009048	2,043465694		
	2,00			0,008182	2,087150176		
	3,00			0,007391	2,131278915		
	4,00			0,006667	2,176091259		
	5,00			0,006	2,22184875		
	6,00			0,005385	2,268845312		
	7,00			0,004815	2,317420412		
	8,00			0,004286	2,367976785		
	9,00			0,003793	2,421005313		
	10,00			0,003333	2,477121255		
	11,00			0,002903	2,537119184		
	12,00			0,0025	2,602059991		
	13,00			0,002121	2,6734159		
	14,00			0,001765	2,753327667		
	15,00			0,001429	2,84509804		
	16,00			0,001111	2,954242509		
	17,00			0,000811	3,091080469		
	18,00			0,000526	3,278753601		
	18,50			0,00039	3,40936947		
	19,00			0,000256	3,591064607		
	19,50			0,000127	3,897627091		
$V_{t.e.}$	20,00		0,005	5,22E-07	6,282431111		
	20,50	0,000123	0,004938272	2,18E-09	8,661772235		
	21,00	0,000244	0,004878049	1,09E-09	8,96280223		
	21,50	0,000361	0,004819277	7,26E-10	9,138893489		
	22,00	0,000476	0,004761905	5,45E-10	9,263832226		
	23,00	0,000698	0,004651163	3,63E-10	9,439923485		
	24,00	0,000909	0,004545455	2,72E-10	9,564862222		
	25,00	0,001111	0,004444444	2,18E-10	9,661772235		
	26,00	0,001304	0,004347826	1,82E-10	9,740953481		
	27,00	0,001489	0,004255319	1,56E-10	9,80790027		
	28,00	0,001667	0,004166667	1,36E-10	9,865892217		
	29,00	0,001837	0,004081633	1,21E-10	9,91704474		
	30,00	0,002	0,004	1,09E-10	9,96280223		



Slika 13. Teorijska krivulja titracije smjese Ca^{2+} i Mg^{2+} iona s otopinom EDTA u puferiranoj reakcijskoj otopini

Titracija kalcijevih iona



$$K_f([\text{CaY}]^{2-}) = 4,9 \times 10^{10}$$

$$\text{pH} = 12,0$$

$$\alpha(\text{Y}^{4-}) = 0,98$$

$$K'_f([\text{CaY}]^{2-}) = 4,9 \times 10^{10} \times 0,98 = 4,802 \times 10^{10}$$

Proračun volumena točke ekvivalencije:

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_A \times V_A = c_T \times V_{\text{t.e.}}$$

$$0,005 \text{ mmol mL}^{-1} \times 20,0 \text{ mL} = 0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times V_{\text{t.e.}}$$

$$V_{\text{t.e.}} = 10,0 \text{ mL}$$

- Prije točke ekvivalencije: $V = 5,00 \text{ mL}$

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{2+}] &= \frac{V_{\text{t.e.}} - V}{V_{\text{t.e.}}} \times c_A \times \frac{V_A}{V_A + V} = \\ &= \frac{10,00 \text{ mL} - 5,00 \text{ mL}}{10,00 \text{ mL}} \times 0,005 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{20,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 5,00 \text{ mL}} = \\ &= 0,002 \text{ mmol mL}^{-1} \\ \text{pCa} &= -\log [\text{Ca}^{2+}] = -\log 0,002 = 2,70 \end{aligned}$$

- U točki ekvivalencije: $V = 10,00 \text{ mL}$

$$\begin{aligned} [\text{CaY}^{2-}] &= c_A \times \frac{V_A}{V_A + V} = \\ &= 0,005 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{20,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 10,00 \text{ mL}} = 0,0033 \text{ mmol mL}^{-1} \\ K_f' &= \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \times c(\text{EDTA})} = \frac{0,0033 - x}{x^2} = 4,80 \times 10^{10} \\ x = [\text{Ca}^{2+}] &= \sqrt{\frac{0,0033}{4,80 \times 10^{10}}} = 2,64 \times 10^{-7} \text{ mmol mL}^{-1} \\ \text{pCa} &= -\log x = -\log (2,64 \times 10^{-7}) = 6,58 \end{aligned}$$

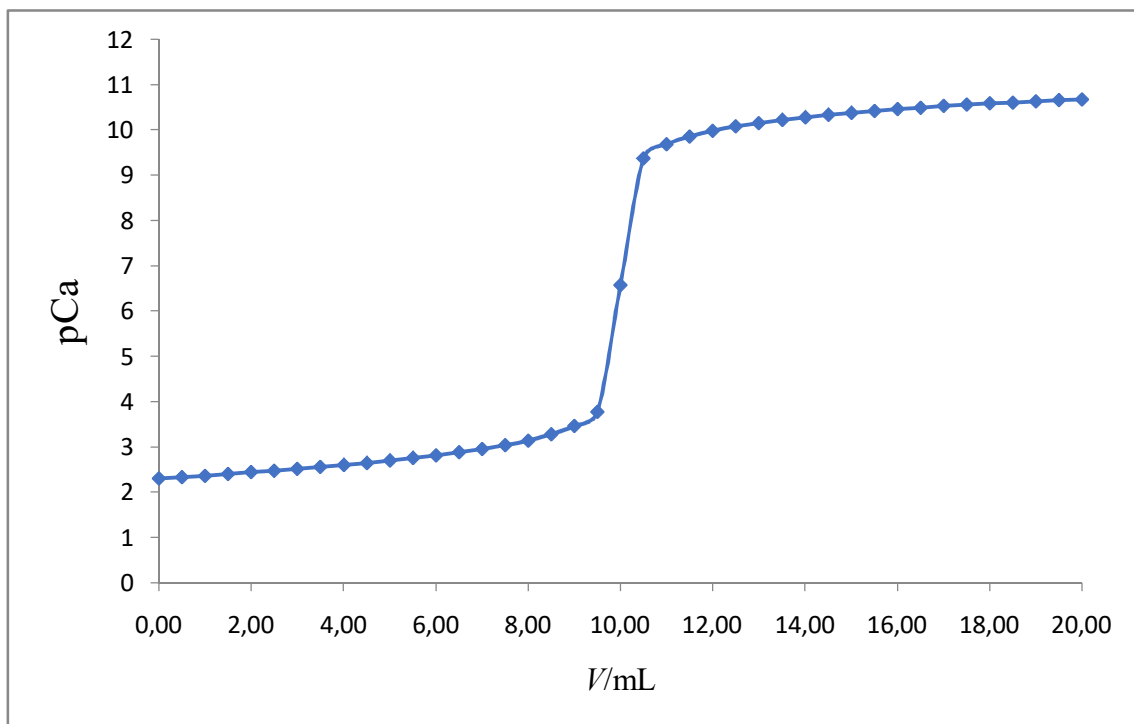
- Nakon točke ekvivalencije: $V = 15,00 \text{ mL}$

$$\begin{aligned} [\text{CaY}^{2-}] &= c_A \times \frac{V_A}{V_A + V} = \\ &= 0,005 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{20,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 15,00 \text{ mL}} = 0,00286 \text{ mmol mL}^{-1} \\ c(\text{EDTA}) &= c_T \times \frac{V - V_{\text{t.e.}}}{V_A + V} = \\ &= 0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times \frac{15,00 \text{ mL} - 10,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL} + 15,00 \text{ mL}} = 0,00143 \text{ mmol mL}^{-1} \\ K_f' &= \frac{[\text{CaY}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}] \times c(\text{EDTA})} = \frac{0,00286}{x \times 0,00143} = 4,8 \times 10^{10} \\ x = [\text{Ca}^{2+}] &= \frac{0,00286}{0,00143 \times 4,8 \times 10^{10}} = 4,17 \times 10^{-11} \text{ mmol mL}^{-1} \\ \text{pCa} &= -\log x = -\log (4,17 \times 10^{-11}) = 10,38 \end{aligned}$$

Na slici 14. prikazan je dio Excel tablice s proračunom teorijske krivulje titracije, dok se potpuna Excel tablica s korakom od 0,05 mL, što odgovara jednoj kapi kod klasične titracije, nalazi u digitalnom dijelu kao **Prilog 4**.

Slika 14. Excel tablica s proračunom teorijske krivulje titracije

$c_A =$	0,005	mol L ⁻¹		$K_f(\text{CaY}^{2-}) =$	4,90E+10	$K_f'(\text{CaY}^{2-}) =$	4,80E+10
$V_A =$	20,0	mL		pH =	12,0	$K_f'(\text{potreb})$	2,00E+08
$c_T =$	0,01	mol L ⁻¹		$\alpha(Y^{4-}) =$	0,98		
Proračun volumena točke ekvivalencije:							
$V_{t.e.} =$	10,0	mL					
	V/mL	c(EDTA)	[CaY ²⁻]	[Ca ²⁺]	pCa		
	0,00			0,005	2,30103		
	1,00			0,004285714	2,367977		
	2,00			0,003636364	2,439333		
	3,00			0,003043478	2,51663		
	4,00			0,0025	2,60206		
	5,00			0,002	2,69897		
	6,00			0,001538462	2,812913		
	7,00			0,001111111	2,954243		
	8,00			0,000714286	3,146128		
	8,50			0,000526316	3,278754		
	9,00			0,000344828	3,462398		
	9,50			0,000169492	3,770852		
$V_{t.e.}$	10,00		0,003333	2,63468E-07	6,579272		
	10,50	0,000164	0,003279	4,16E-10	9,380392		
	11,00	0,000323	0,003226	2,08E-10	9,681422		
	11,50	0,000476	0,003175	1,39E-10	9,857513		
	12,00	0,000625	0,003125	1,04E-10	9,982452		
	13,00	0,000909	0,00303	6,94E-11	10,15854		
	14,00	0,001176	0,002941	5,21E-11	10,28348		
	15,00	0,001429	0,002857	4,16E-11	10,38039		
	16,00	0,001667	0,002778	3,47E-11	10,45957		
	17,00	0,001892	0,002703	2,97E-11	10,52652		
	18,00	0,002105	0,002632	2,60E-11	10,58451		
	19,00	0,002308	0,002564	2,31E-11	10,63566		
	20,00	0,0025	0,0025	2,08E-11	10,68142		



Slika 15. Teorijska krivulja titracije Ca^{2+} iona s otopinom EDTA u puferiranoj reakcijskoj otopini

Određivanje koncentracije magnezijevih iona

Tablica 4. Teorijski određene vrijednosti volumena točke ekvivalencije

	$V_{t.e.}/\text{mL}$
Ca+Mg	20,00
Ca	10,00
Mg	10,00

$$c_T = 0,01 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_A = 20,00 \text{ mL}$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_A \times V_A = c_T \times V_T$$

$$c_A = \frac{c_T \times V_T}{V_A} = \frac{0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times 10,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL}} = 0,005 \text{ mmol mL}^{-1}$$

3.2.2. Eksperimentalni dio

Titracija smjese kalcijevih i magnezijevih iona

$$V_1 = 19,70 \text{ mL}$$

$$V_2 = 19,80 \text{ mL}$$

$$V_3 = 19,70 \text{ mL}$$

$$V_{\text{sr}} = \frac{19,70 \text{ mL} + 19,80 \text{ mL} + 19,70 \text{ mL}}{3} = 19,73 \text{ mL}$$

$$c_{\text{T}} = 0,01 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_{\text{A}} = 20,00 \text{ mL}$$

$$n(\text{M}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_{\text{A}} \times V_{\text{A}} = c_{\text{T}} \times V_{\text{T}}$$

$$c_{\text{A}} = \frac{c_{\text{T}} \times V_{\text{T}}}{V_{\text{A}}} = \frac{0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times 19,73 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL}} = 0,009865 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Tablica 5. Usporedba teorijske i eksperimentalne vrijednosti volumena točke ekvivalencije

	Teorijski	Eksperimentalno
$V_{\text{t.e.}}$	20,00 mL	19,73 mL

Izračun relativne pogreške

$$\text{Re} = \left| \frac{19,73 \text{ mL} - 20,00 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL}} \right| \times 100 \% = 1,35 \%$$



Slika 16. Boja prije točke ekvivalencije



Slika 17. Boja nakon točke ekvivalencije

Snimka provedene titracije smjese kalcijevih i magnezijevih iona nalazi se u digitalnom dijelu kao **Prilog 5**.

Titracija kalcijevih iona

$$V_1 = 9,70 \text{ mL}$$

$$V_2 = 9,65 \text{ mL}$$

$$V_3 = 9,70 \text{ mL}$$

$$V_{\text{sr}} = \frac{9,70 \text{ mL} + 9,65 \text{ mL} + 9,70 \text{ mL}}{3} = 9,68 \text{ mL}$$

$$c_{\text{T}} = 0,01 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_{\text{A}} = 20,00 \text{ mL}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_A \times V_A = c_T \times V_T$$

$$c_A = \frac{c_T \times V_T}{V_A} = \frac{0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times 9,68 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL}} = 0,00484 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Tablica 6. Usporedba teorijske i eksperimentalne vrijednosti volumena točke ekvivalencije

	Teorijski	Eksperimentalno
$V_{\text{t.e.}}$	10,00 mL	9,68 mL

Izračun relativne pogreške

$$\text{Re} = \left| \frac{9,68 \text{ mL} - 10,00 \text{ mL}}{10,00 \text{ mL}} \right| \times 100 \% = 3,2 \%$$

Snimka provedene titracije kalcijevih iona nalazi se u digitalnom dijelu kao **Prilog 6**.

Određivanje koncentracije magnezijevih iona

Tablica 7. Eksperimentalno određene vrijednosti volumena točke ekvivalencije

	$V_{\text{t.e.}}/\text{mL}$
Ca+Mg	19,73
Ca	9,68
Mg	10,05

$$c_T = 0,01 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_A = 20,00 \text{ mL}$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_A \times V_A = c_T \times V_T$$

$$c_A = \frac{c_T \times V_T}{V_A} = \frac{0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times 10,05 \text{ mL}}{20,00 \text{ mL}} = 0,005025 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Tablica 8. Usporedba teorijske i eksperimentalne vrijednosti volumena točke ekvivalencije

	Teorijski	Eksperimentalno
$V_{\text{t.e.}}$	10,00 mL	10,05 mL

Izračun relativne pogreške

$$\text{Re} = \left| \frac{10,05 \text{ mL} - 10,00 \text{ mL}}{10,00 \text{ mL}} \right| \times 100 \% = 0,5 \%$$

3.2.3. Realni uzorak morske vode

Titracija smjese kalcijevih i magnezijevih iona

$$V_1 = 8,70 \text{ mL}$$

$$V_2 = 8,75 \text{ mL}$$

$$V_3 = 8,65 \text{ mL}$$

$$V_{\text{sr}} = \frac{8,70 \text{ mL} + 8,75 \text{ mL} + 8,65 \text{ mL}}{3} = 8,70 \text{ mL}$$

$$c_T = 0,01 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_A = 25,00 \text{ mL}$$

$$n(\text{M}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_A \times V_A = c_T \times V_T$$

$$c_A = \frac{c_T \times V_T}{V_A} = \frac{0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times 8,70 \text{ mL}}{25,00 \text{ mL}} = 0,00348 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Proračun razrijeđenja:

$$c_1 = 0,00348 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_1 = 100 \text{ mL}$$

$$V_2 = 5,0 \text{ mL}$$

$$c_1 \times V_1 = c_2 \times V_2$$

$$0,00348 \text{ mmol mL}^{-1} \times 100 \text{ mL} = c_2 \times 5,0 \text{ mL}$$

$$c_2 = 0,0696 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Titracija kalcijevih iona

$$V_1 = 3,95 \text{ mL}$$

$$V_2 = 3,95 \text{ mL}$$

$$V_3 = 3,95 \text{ mL}$$

$$V_{\text{sr}} = \frac{3,95 \text{ mL} + 3,95 \text{ mL} + 3,95 \text{ mL}}{3} = 3,95 \text{ mL}$$

$$c_T = 0,01 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_A = 25,00 \text{ mL}$$

$$n(\text{Ca}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_A \times V_A = c_T \times V_T$$

$$c_A = \frac{c_T \times V_T}{V_A} = \frac{0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times 3,95 \text{ mL}}{25,00 \text{ mL}} = 0,00158 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Proračun razrijeđenja:

$$c_1 = 0,00158 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_1 = 100 \text{ mL}$$

$$V_2 = 5,0 \text{ mL}$$

$$c_1 \times V_1 = c_2 \times V_2$$

$$0,00158 \text{ mmol mL}^{-1} \times 100 \text{ mL} = c_2 \times 5,0 \text{ mL}$$

$$c_2 = 0,0316 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Izračunana množinska koncentracija pomnoži se s molarnom masom kalcija kako bi se dobila masena koncentracija kalcijevih iona u morskoj vodi te se ista izrazi u ppm (parts per million).

$$M(\text{Ca}) = 40,08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\gamma = c \times M = 0,0316 \text{ mol L}^{-1} \times 40,08 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\gamma = 1,266528 \text{ g L}^{-1} = \mathbf{1\,266,528 \text{ ppm}}$$

Određivanje koncentracije magnezijevih iona

Tablica 9. Eksperimentalno određene vrijednosti volumena točke ekvivalencije za realni uzorak morske vode

	$V_{\text{t.e.}}/\text{mL}$
Ca+Mg	8,70
Ca	3,95
Mg	4,75

$$c_T = 0,01 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_A = 25,00 \text{ mL}$$

$$n(\text{Mg}^{2+}) = n(\text{EDTA})$$

$$c_A \times V_A = c_T \times V_T$$

$$c_A = \frac{c_T \times V_T}{V_A} = \frac{0,01 \text{ mmol mL}^{-1} \times 4,75 \text{ mL}}{25,00 \text{ mL}} = 0,0019 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Proračun razrijeđenja:

$$c_1 = 0,0019 \text{ mmol mL}^{-1}$$

$$V_1 = 100 \text{ mL}$$

$$V_2 = 5,0 \text{ mL}$$

$$c_1 \times V_1 = c_2 \times V_2$$

$$0,0019 \text{ mmol mL}^{-1} \times 100 \text{ mL} = c_2 \times 5,0 \text{ mL}$$

$$c_2 = 0,038 \text{ mmol mL}^{-1}$$

Izračunana množinska koncentracija pomnoži se s molarnom masom magnezija kako bi se dobila masena koncentracija magnezijevih iona u morskoj vodi te se ista izrazi u ppm (parts per million).

$$M(\text{Mg}) = 24,31 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\gamma = c \times M = 0,038 \text{ mol L}^{-1} \times 24,31 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\gamma = 0,92378 \text{ g L}^{-1} = \mathbf{923,78 \text{ ppm}}$$

4. ZAKLJUČAK

1. Određivanje željezovih(III) iona obavljeno je teorijski i eksperimentalno te je iz usporedbe dobivenih vrijednosti izračunana relativna pogreška titracije u iznosu od 0,0897 %. Sama titracija obavljena je bez poteškoća, a uočavanje završne točke titracije pomoću vizualnog indikatora nije predstavljalo problem zbog jasne promjene boje u području točke ekvivalencije.
2. Određivanje kalcijevih i magnezijevih iona obavljeno je najprije za pripremljenu vodenu otopinu poznatih koncentracija metalnih iona. Prvo je teorijski i eksperimentalno određena ukupna koncentracija kalcijevih i magnezijevih iona te je usporedbom rezultata izračunana relativna pogreška titracije u iznosu od 1,35 %. Potom je teorijski i eksperimentalno određena koncentracija kalcijevih iona u prisustvu magnezijevih iona te je usporedbom rezultata izračunana relativna pogreška titracije u iznosu od 3,2 %. U konačnici je iz razlike dvaju mjerenja izračunana koncentracija magnezijevih iona te je usporedbom teorijskog i eksperimentalnog rezultata izračunana relativna pogreška od 0,5 %. Na ovaj način dobiven je uvid u to s kolikom točnošću se ove kompleksometrijske titracije mogu primjenjivati za uzorke nepoznatih koncentracija. Kvantitativnom analizom realnog uzorka morske vode određena je koncentracija od 1 266,528 ppm kalcijevih iona te 923,78 ppm magnezijevih iona.

5. LITERATURA

- (1) NJ. Radić, L. Kukoč Modun, *Uvod u analitičku kemiju*, Školska knjiga, d.d., Zagreb, 2016.
- (2) URL:[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_\(Harvey\)/09_Titrimetric_Methods/9.3%3A_Complexation_Titrations](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Analytical_Chemistry_2.0_(Harvey)/09_Titrimetric_Methods/9.3%3A_Complexation_Titrations) (10.9.2019.)
- (3) Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler, Stanley R. Crouch, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 8th ed., Thomson-Brooks/Cole, Ontario, 2004.
- (4) J. Inczedy, *Analytical Applications of Complex Equilibria*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1976.
- (5) *European Pharmacopoeia, Vol. VII.*, 7th ed., Council of Europe, Nordlingen, 2011.
- (6) B. J. Szabo, Determination of calcium and magnesium in sea water by (ethylenedinitrilo)tetraacetic acid titration, *Bulletin of Marine Science*, Institute of Marine Science, University of Miami, Miami, 1967., str. 544-550.
- (7) D. C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 8th. ed., William H. Freeman and Company, New York, 2010.
- (8) Gary D. Christian, *Analytical Chemistry*, 6th ed., John Wiley and Sons, Inc., Washington, 2004.
- (9) D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*, McGraw Hill, Boston, 2000.

6. PRILOZI

- **Prilog 1** – Excel proračun i tablica za teorijsku krivulju titracije određivanja željezovih(III) iona uz korak od 0,05 mL
- **Prilog 2** – Snimka provođenja eksperimenta: Određivanje željezovih(III) iona
- **Prilog 3** – Excel proračun i tablica za teorijsku krivulju titracije određivanja kalcijevih i magnezijevih iona uz korak od 0,05 mL
- **Prilog 4** – Excel proračun i tablica za teorijsku krivulju titracije određivanja kalcijevih iona uz korak od 0,05 mL
- **Prilog 5** – Snimka provođenja eksperimenta: Određivanje kalcijevih i magnezijevih iona u morskoj vodi
- **Prilog 6** – Snimka provođenja eksperimenta: Određivanje kalcijevih iona u morskoj vodi