

UVOD U KEMIJSKU ANALIZU

Analitička kemija je grana kemije koja proučava metode određivanja sastava tvari. Naziv potječe od grčke riječi „analysis“, što znači rastavljanje cjeline na sastavne dijelove. Analitičku kemiju dijelimo na **kvalitativnu i kvantitativnu**. U kvalitativnoj analizi dokazujemo iz kojih se sastavnih dijelova (atoma, iona, molekula) sastoji ispitivana tvar, dok se u kvantitativnoj analizi određuju količine ovih sastavnih dijelova. Kvalitativna analiza daje odgovor na pitanje što je prisutno u uzorku, a kvantitativna na pitanje koliko je čega prisutno.

Metode analitičke kemije su vrlo raznolike, pa ih stoga dijelimo u različite grupe. Najčešća je podjela na kemijske, fizikalno-kemijske i fizikalne analitičke metode.

U osnovi kemijskih metoda su kemijske reakcije. Kao rezultat tih reakcija mjerimo masu ili volumen, pa se metode mjerena mase nazivaju gravimetrijske, a metode mjerena volumena volumetrijske metode. Ove dvije metode često nazivamo klasičnim metodama analize.

Fizikalno-kemijske metode mjere intenzitet kemijske reakcije preko fizikalnih veličina, poput apsorpcije svjetlosti, elektroprovodljivosti, toplinskog zračenja, itd.

Ako analitički signal kemijskih reakcija nastaje kao rezultat fizikalnih pojava (emisija svjetlosti, luminiscencija, nuklearna i paramagnetična rezonancija, rentgensko i radioaktivno zračenje, itd.) govorimo o fizikalnim analitičkim metodama.

Između fizikalnih i fizikalno-kemijskih metoda ne postoje oštре granice pa se često zajednički nazivaju instrumentalne analitičke metode.

S obzirom na masu uzorka kojega ispitujemo, razlikujemo makro, semimikro, mikro i ultramikroanalizu.

METODA	MASA UZORKA / g	REAKCIJSKI VOLUMEN / mL
makro	>1	> 10
semimikro	0,1 – 1	1 – 10
mikro	0,01 – 0,1	0,1 – 1
ultramikro	< 0,001	< 0,1

Analitički signal: signal koji nam pruža informaciju o analitičkom sustavu u kojem se provodi analitički proces kvalitativnog odnosno kvantitativnog određivanja uzorka. Može biti različit: masa, volumen, intenzitet svjetlosti, vodljivost... .

Podjela analitičkih metoda prema vrsti analitičkog signala:

- uglavnom za kvantitativne metode:
 - masa – gravimetrijske metode
 - volumen – volumetrijske metode
 - intenzitet svjetlosti – spektrometrijske metode
 - vodljivost – konduktometrijske metode...

KVALITATIVNA ANALIZA

Kvalitativna analiza može biti potpuna ili djelomična. Zadatak potpune kvalitativne analize je utvrđivanje kemijskog sastava svih komponenti uzorka. U praksi češće izvodimo djelomične analize kojima utvrđujemo nazočnost ili odsutnost jedne ili više komponenti uzorka.

Na ovom stupnju obrazovanja bavit ćemo se klasičnom kvalitativnom analizom što znači da ćemo pojedine komponente uzorka dokazivati kemijskim reakcijama. Također uglavnom ćemo se fokusirati na analizi anorganskih krutina (uglavnom soli načinjene od kationa i aniona). Kemijske reakcije koje primjenjujemo za dokazivanje ili određivanje tvari nazivamo analitičkim reakcijama, a tvari poznatog sastava koje dodajemo da bi došlo do reakcije nazivamo reagensima. Prisutnost neke tvari određujemo prema nekim karakterističnim svojstvima, npr. promjena boje otopine, stvaranje taloga određene boje, izdvajanje plinova određenog mirisa itd.

Većinu analitičkih reakcija provodimo u otopinama, pa govorimo o analizi „mokrim“ putem. Kvalitativna analiza anorganskih tvari mokrim putem može biti sustavna (dokazivanje svih kationa i aniona razvrstanih u skupine) ili pojedinačna (tvar dokazujemo bez prethodnog odvajanja od ostalih tvari u otopini).

Ako ispitujemo svojstva čvrste tvari pri zagrijavanju ili taljenju uz dodatak sredstava za taljenje, govorimo o analizi „suhim“ putem. Ova analiza je obično dio preliminarnih ispitivanja koja izvodimo prije sustavne analize mokrim putem.

Kod kvalitativne kemijske analize nužno je prethodno razdvojiti ione. U tu svrhu primjenjujemo sustavnu kvalitativnu analizu. Kationi i anioni uzorka taloženjem grupnim reagensima razdvajaju se u analitičke skupine. Nakon toga pojedine ione određujemo karakterističnim analitičkim reakcijama.

KVALITATIVNA ANALIZA ANORGANSKIH KRUTINA

- nakon uzorkovanja uzorak se usitni i zatim se dalje klasična kvalitativna analiza provodi na slijedeći način:

- ## 1) PRELIMINARNA ISPITIVANJA

- gleda se boja uzorka te veličina i oblik kristala (pr. rompski i monoklinski sumpor)
 - boja plamena (alkalijski i zemnoalkalijski metali)
 - zagrijavanje uzorka u 2 M NaOH (radi dokazivanja amonijaka)

- #### 2) OTAPANJE UZORAKA

- određen je redoslijed otapala u kojima se uzorak pokušava otopiti; redoslijed je
sledeci:

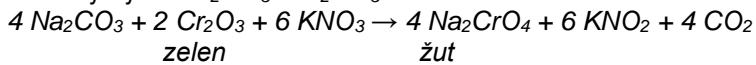
- destilirana voda
 - razrijeđene kiseline (najprije HCl pa onda HNO_3)
 - koncentrirane kiseline (najprije HCl pa onda HNO_3)
 - zlatotopka (smjesa konc. HCl i HNO_3 u omjeru 1 : 3): nascentni klor!

- za Al i legure aluminija otapanje se provodi u natrijevoj lužini

- ukoliko se uzorak ne otapa u navedenim otapalima radi se tzv. analiza „suhim putem“ koja se temelji na promjenama koje se zbivaju na povišenoj temperaturi:

- S

- Taljenje s Na_2CO_3 ili K_2CO_3



- #### ▪ Bojenje plamena

- nakon što se uzorak otopi razdvaja se na dva dijela i radi se

- ### 3) SISTEMATSKA ANALIZA KACIONA i

- #### 4) SISTEMATSKA ANALIZA ANIONA

ANALIZA KATIONA

Radi lakše analize, kationi su podijeljeni u 6 analitičkih skupina prema tzv. hidrogen-sulfidnoj metodi. Svaka skupina kationa (osim 6.) ima zajednički reagens (anion) koji sa kationima odgovarajuće skupine daje teško topljavu sol (talog). Time se kationi pojedine skupine razdvajaju kod analize i sama analiza se olakšava.

Skupine su slijedeće:

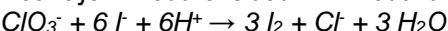
Skupina	Zajednički reagens	Kationi
1.	HCl/Cl ⁻	Pb ²⁺ , Hg ₂ ²⁺ , Ag ⁺
2.	H ₂ S (u HCl 3M)/S ²⁻	a) Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Bi ³⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ b) Sn ^{2+,4+} , As ^{3+,5+} , Sb ^{3+,5+}
3.	NH ₄ OH + NH ₄ Cl/OH ⁻	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Al ³⁺
4.	(NH ₄) ₂ S/S ²⁻	Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Mn ²⁺
5.	(NH ₄) ₂ CO ₃ /CO ₃ ²⁻	Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , (Mg ²⁺)
6.	nema	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺

Na vježbama će se provoditi pojedinačno dokazivanje kationa po skupinama na temelju karakterističnih reakcija.

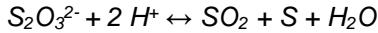
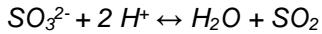
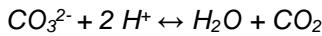
ANALIZA ANIONA

Anioni su uglavnom sastavljeni od više atoma (osim halogenida i sulfida), reaktivniji su te stoga znatno nestabilniji od kationa. Tijekom analize mogu se znatno mijenjati. Promjene mogu nastati zbož:

- a) Reakcije između oksidativnih i reduktivnih aniona



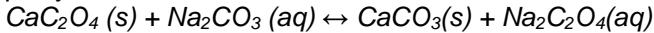
- b) *Djelovanja kiseline*



Te promjene se mogu i pozitivno iskoristiti. Naime, na temelju dobivenih produkata razgradnje aniona (posebno plinova) može se zaključiti o prisutnosti određenih aniona. Ipak, otopine za dokazivanje aniona ne trebaju se pripremati otapanjem uzorka u kiselinama zbog već spomenute povećane reaktivnosti aniona u kiselim otopinama.

Za dokazivanje aniona uzorak je najbolje otopiti u vodi (kao uzorci se zato koriste natrijeve, kalijeve i amonijeve soli jer su dobro topljive u vodi). Ukoliko pak uzorak za dokazivanje aniona nije topljiv u vodi dodajemo mu natrijev karbonat i kuhamo. Time dolazi do kemijskih procesa čija je posljedica nastajanje topljivih natrijevih soli aniona čime anioni prelaze u otopinu, dok kationi zaostaju kao talog u obliku neutralnih ili bazičnih karbonata.

- primjer:



Prije nego što pristupimo analizi aniona poželjno je ukloniti suvišak natrijevog karbonata. To radimo neutralizacijom sodne otopine octenom kiselinom:



Kod analize aniona pridržavamo se redoslijeda i određenih pravila:

1. Preliminarna ispitivanja
 - Dodatkom razrijeđene sumporne kiseline čvrstom uzorku za dokazivanje aniona može se oslobođiti slaba kiselina koja može biti lako hlapljiva (CH_3COOH) ili se može oslobođiti plin određenog mirisa ili boje (sulfidi, sulfiti, karbonati)
 - Konc. H_2SO_4 ujedno može djelovati kao oksidans na anione reducene
2. Priprema otopine za dokazivanje aniona
 - Otopina ne smije sadržavati aktione koji mogu smetati analizi aniona, zato koristimo natrijeve ili kalijeve soli
 - Ispituju se boja i pH otopine (bikromat je narančast, kromat žut, permanganat je ljubičast; u kiselim mediju se neki anioni razlažu)
3. Ispitivanje aniona na reduksijsko i oksidacijsko djelovanje
 - Koristimo otopine $KMnO_4$ (ljubičasta), I_2 (žuta) i KI (bezbojna)
 - Otopina uzorka se mora lagano zakiseliti s otopinom H_2SO_4 , a zatim se razdijeli na tri dijela
 - a. Jednom dijelu kisele otopine dodajemo kap po kap vrlo razrijeđene otopine $KMnO_4$ te zagrijemo do vrenja – ako se boja izgubi, prisutan je anion reducens ($C_2O_4^{2-}$, Br^- , I^- , SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} , CN^- , CNS^- , $[Fe(CN)_6]^{4-}$)
 - b. Drugom dijelu kisele otopine dodajemo kap po kap vrlo razrijeđene otopine joda koju smo prethodno obojili otopinom škroba (plavo) – ako boja nestane dodatkom jedne kapi uzorka prisutan je anion reducens (SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, S^{2-})
 - c. Trećem dijelu kisele otopine dodajemo otopinu KI i otopinu škroba – ukoliko se otopina oboji plavo prisutan je anion oksidans (CrO_4^{2-} , NO_2^- , ClO_3^- , $[Fe(CN)_6]^{3-}$)
4. Sustavno odjeljivanje aniona u otopini
 - Kod sustavne analize aniona najčešće primjenjujemo podjelu aniona u pet analitičkih skupina. Podjela je zasnovana na taloženju aniona pomoću grupnih reagensa. Kao reagense koristimo soli octene ili dušične kiseline. Shodno tome, acetatni ili nitratni anioni dokazuju se prije dodavanja zajedničkih reagensa.

Grupa	Reagens	Anioni
I	Ca^{2+}	$C_2O_4^{2-}$, $C_4H_4O_6^{2-}$, SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-}
II	Ba^{2+}	SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , IO_3^-
III	Zn^{2+}	S^{2-} , CN^- , $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$
IV	Ag^+	SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, Cl^- , Br^- , I^-
V	Nema	NO_2^- , NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , CH_3COO^- , BrO_3^-

- Unutar svake skupine postoje karakteristične reakcije za dokazivanje aniona.