

Хемија

МОДЕРНА АНАЛИТИЧКА ХЕМИЈА

Дејвид Харви

Универзитетот DePaul



Просветно дело АД



За македонското издание

Акционерско друштво за издавање учебници и наставни средства
ПРОСВЕТНО ДЕЛО – Скопје, ул. „Димитрија Чуповски“ бр. 15
© 2009 ПРОСВЕТНО ДЕЛО АД – Скопје

За издавачот

м–р Павле ПЕТРОВ, генерален директор

Главен уредник

м–р Ели МАКАЗЛИЕВА

Уредила

Софија ВУЛОВСКА

Превод

Орхидеја ГРУПЧЕ, Игор КУЗМАНОВСКИ,
Валентина ПАВЛОВА, Фани ХРИСТОВСКА, Драган
МИХАЈЛОВИЌ, Марина КАЈЏАНОСКА, Ванчо
КОЦЕВСКИ, Милена ТАСЕСКА, Ана ПЕТКОВСКА

Стручна и јазична редакција

Проф. д–р. Орхидеја ГРУПЧЕ

Технички уредник

Новко ГРУЕВСКИ

Компјутерска подготовка

Пепи ДАМЈАНОВСКИ
Симончо СИМОНОВСКИ

Наслов на оригиналот

Modern Analytical Chemistry
David Harvey
© 2000
ISBN 0-07-237547-7

Печати

Печатница: Напредок АД, Тетово

Оваа книга е дел од програмата на Владата на Република Македонија за преведување на 500 стручни, научни книги и учебници од кои се учи на врвните, најдобрите и најреномираните универзитети во САД и Европската Унија, а е организирано од Министерство за образование и наука на Република Македонија.

Translation from the english language edition : Modern Analytical Chemistry by David Harvey
Copyright© David Harvey, 2000, All rights reserved.

Преводот од англиски јазик на Модерна аналитичка хемија од Дејвид Харви, е на Просветно дело АД, Скопје. Сите права задржани.

CIP – Каталогизација во публикација

Национална и универзитетска библиотека “ Св. Климент Охридски”,
Скопје

543

Харви, Дејвид

Модерна аналитичка хемија/ Дејвид Харви; (превод Орхидеја Групче...и др.) – Скопје: Просветно дело, 2009, XVI, 798 стр. : илустр. , 23 см

Превод на делото : Modern analytical chemistry / David Harvey

Регистар

ISBN 978–9989 -0-0749-1

1. Harvey, David види Харви , Дејвид

а) Аналитичка хемија

COBISS. MK – ID 80856330



Содржина

Поглавје 1

Вовед 1

- 1А Што е аналитичка хемија? 2
- 1Б Аналитичко гледиште 5
- 1В Вообичаени аналитички проблеми 8
- 1Г Клучни термини 9
- 1Д Преглед 9
- 1Ѓ Задачи 9
- 1Е Препорачана литература 10
- 1Ж Референци 10

Поглавје 2

Основни средства на аналитичката хемија 11

- 2А Броеви во аналитичката хемија 12
 - 2А.1 Основни мерни единици 12
 - 2А.2 Значајни цифри 13
- 2Б Начини за изразување на концентрација 15
 - 2Б.1 Моларност и формалност 15
 - 2Б.2 Нормалност 16
 - 2Б.3 Моалност 18
 - 2Б.4 Масен, волуменски и маса-на-волумен однос 18
 - 2Б.5 Претворба на единиците за концентрација* 18
 - 2Б.6 р-функции 19
- 2В Стехиометриски пресметки 20
 - 2В.1 Еднаквост на масите 22
 - 2В.2 Еднаквост на полнеж 22
 - 2В.4 Еднаквост на електронски двојки 23
 - 2В.5 Еднаквост на електрони 23

- 2В.6 Употребување на принципите на еднаквост во стехиометриските задачи 23

2Г Основен прибор и инструменти 25

- 2Г.1 Инструменти за мерење маса 25
- 2Г.2 Прибор за мерење волумен 26
- 2Г.3 Прибор за сушење примероци 29

2Д Подготвување раствори 30

- 2Д.1 Подготвување на стандарден раствор 30
- 2Д.2 Подготвување на раствори со разредување 31

2Ѓ Лабораториски дневник 32

2Е Клучни термини 32

2Ж Преглед 33

2З Задачи 33

2S Препорачана литература 34

2И Референци 34

Поглавје 3

Јазикот на аналитичката хемија

- 3А Анализа, определување и мерење 36
- 3Б Техники, методи, постапки и протоколи 36
- 3В Класификација на аналитички техники 37
- 3Г Избор на аналитичка метода 38
 - 3Г.1 Точност 38
 - 3Г.2 Прецизност 39
 - 3Г.3 Осетливост 39
 - 3Г.4 Селективност 40
 - 3Г.6 Робустност и отпорност 42
 - 3Г.6 Интервал на работа 42
 - 3Г.7 Опрема, време и цена 44
 - 3Г.8 Правење на краен избор 44

3Д Развивање на постапка	45
3Д.1 Компензирање (отстранување) на интерференции	45
3Д.2 Калибрација и стандардизација	47
3Д.3 Земање примерок	47
3Д.4 Валидација	47
3Г Протоколи	48
3Е Важноста на аналитичката методологија	48
3Ж Клучни термини	50
3З Преглед	50
3С Задачи	51
3И Предложена литература	52
3Ј Референци	52

Поглавје 4

Анализа на аналитички податоци	53
4А Карактеризирање на мерењата и на резултатите	54
4А.1 Мерки за централна тенденција	54
4А.2 Мерки на расејување	55
4Б Карактеризирање на експерименталната грешка	57
4Б.1 Точност	57
4Б.2 Прецизност	62
4Б.3 Грешка и несигурност	64
4В Пренесување (пропагација) на несигурноста	64
4В.1 Неколку симболи	65
4В.2 Пресметување на несигурноста при собирање и одземање	65
4В.3 Пресметување на несигурности при множење и делење	66
4В.4 Пресметување на несигурности при употреба на различни аритметички операции	66
4В.5 Пресметување на несигурности при употреба на други математички функции	67
4В.6 Дали пресметувањето на несигурноста е применливо?	68
4Г Распределба на мерењата и на резултатите	70
4Г.1 Популација и образец	71
4Г.2 Распределба на веројатност на популацијата	71
4Г.3 Интервали на доверба за популација	75
4Г.4 Веројатноста на распределба, за обрасци	77
4Г.5 Интервали на доверба за обрасци	80

4Г.6 Важна напомена	81
4Д Статистичка анализа на податоци	82
4Д.1 Тестови на значајност	82
4Д.2 Постапување на тестовите на значајност	83
4Д.3 Еднострани и двострани тестови на значајност	84
4Д.4 Грешки во тестовите на значајност	84
4Ѓ Статистички методи за нормална распределба	85
4Ѓ.1 Споредба на $\bar{X}$ со μ	85
4Ѓ.2 Споредба на s^2 со σ^2	87
4Ѓ.3 Споредба на варијанците на два обрасци	88
4Ѓ.4 Споредба на средните вредности за два обрасци	88
4Ѓ.5 Детектирање на екстремни вредности	93
4Е Граници на детекција	95
4Ж Клучни термини	96
4З Преглед	96
4С Предложени експерименти	97
4И Задачи	98
4Ј Препорачана литература	102
4М Референци	102

Поглавје 5

Калибрации, стандардизации и слепи проби 104

5А Калибрирање на сигналите	105
5Б Стандардизирање на методите	106
5Б.1 Реагенси што се користат како стандарди	106
5Б.2 Стандардизирање со еден стандард наспроти стандардизирање со повеќе стандарди	108
5Б.3 Надворешни стандарди	109
5Б.5 Внатрешни стандарди	115
5В Линеарна регресија и калибрациони криви	117
5В.1 Линеарна регресија и калибрациони прави	118
5В.2 Линеарна регресија, без тежински коефициенти, со грешки во y	119
5В.3 Линеарна регресија со тежински коефициенти каде грешката се јавува во y	124
5В.4 Линеарна регресија со тежински коефициенти, каде грешките се јавуваат и во x и во y	127
5В.5 Неправолиниска регресија и регресија со повеќе променливи	127
5Г Слепа проба	128
5Д Клучни термини	130
5Ѓ Преглед	130

5Ж	Задачи	131
5З	Препорачана литература	133
5С	Референци	134

Поглавје 6

Хемиски рамнотежи		135
6А	Реверзибилни реакции и хемиска рамнотежа	136
6Б	Термодинамика и хемија на рамнотежи	136
6В	Користење на константите на рамнотежа	138
6Г	Константи на рамнотежа за хемиски реакции	139
6Г.1	Реакции на таложење	139
6Г.2	Киселинско-базни реакции	140
6Г.3	Реакции на градење на комплекси	144
6Г.4	Оксидационо-редукциони реакции	145
6Д	Принцип на Le Châtelier	148
6Ѓ	Скалести дијаграми	150
6Ѓ.1	Скалест дијаграм за киселинско-базна рамнотежа	150
6Ѓ.2	Скалести дијаграми за рамнотежи на градење на комплекси	153
6Ѓ.3	Скалест дијаграм за оксидационо-редукциона рамнотежа	155
6Е	Решавање на проблеми, за системи во рамнотежа	156
6Е.1	Едноставен проблем: Растворливост на $Pb(IO_3)_2$ во вода	156
6Е.2	Покомплексен проблем: Ефект на заеднички јон	157
6Е.3	Систематски пристап кон решавање на проблеми за системи во рамнотежа	159
6Е.4	pH на монопротонска слаба киселина	160
6Е.5	pH на полипротонска киселина или база	163
6Е.6	Влијание на образување на комплекси врз растворливоста	165
6Ж	Пуферни раствори	167
6Ж.1	Систематско решение на проблеми со пуфери	168
6Ж.2	Претставување на пуферни раствори со скалести дијаграми	170
6З	Влијание на активитетот	171
6С	Две крајни размисли во врска со хемијата на рамнотежи	175
6И	Клучни термини	175
6Ј	Преглед	175

6К	Предложени експерименти	176
6Л	Задачи	176
6Љ	Предложена литература	178
6М	Референци	178

Поглавје 7

Земање и подготовка на примероците за анализа		179
7Б	Нацрт план за земање примерок	182
7Б.1	Од каде да се земе примерок од целната популација	182
7Б.3	Колку примерок да се земе	187
7Б.4	Колку примероци да се земат	191
7Б.5	Минимизирање на вкупната варијанца	192
7В	Примена на планот за земање примерок	193
7В.1	Раствори	193
7В.2	Гасови	195
7В.3	Цврсти супстанции	196
7Г	Раздвојување на аналитот од интерференти	201
7Д	Општа теорија за ефикасност на раздвојување	202
7Ѓ	Класификација на техниките за раздвојување	205
7Ѓ.1	Раздвојувања базирани на големина	205
7Ѓ.2	Раздвојувања базирани на маса или густина	206
7Ѓ.3	Раздвојувања базирани на реакции на образување на комплекси (маскирање)	207
7Ѓ.4	Раздвојувања базирани на промена во состојбата	209
7Ѓ.5	Раздвојувања базирани на распределба помеѓу фази	211
7Е	Течно-течни екстракции	215
7Е.1	Коефициент на распределба и распределителен однос	216
7Е.2	Течно-течна екстракција без споредни реакции	216
7Е.3	Течно-течни екстракции кои вклучуваат киселинско-базна рамнотежа	219
7Е.4	Течно-течни екстракции со хелатни реагенси	221
7Ж	Раздвојување за претконцентрирање	223
7З	Клучни термини	224
7С	Преглед	224
7Ј	Задачи	226
7К	Предложена литература	230
7Л	Референци	231

Поглавје 8

Гравиметриски методи на анализа 232

8А Преглед на гравиметријата 233

- 8А.1 Употреба на масата како сигнал 233
- 8А.2 Типови гравиметриски методи 234
- 8А.3 Принцип на еднаквост на масите 234
- 8А.4 Зошто е важна гравиметријата 235

8Б Таложна гравиметрија 235

- 8Б.1 Теорија и пракса 235
- 8Б.2 Квантитативна примена 247
- 8Б.3. Квалитативна примена 254
- 8Б.4. Проценка на таложната гравиметрија 254

8В Гравиметрија со испарување 255

- 8В.1 Теорија и пракса 255
- 8В.2. Квантитативна примена 259
- 8В.3. Проценка на гравиметријата со испарување 262

8Г Гравиметрија на честички 262

- 8Г.1 Теорија и пракса 263
- 8Г.2 Квантитативна примена 264
- 8Г.3 Проценка на гравиметријата на честички 265

8Д Клучни термини 265

8Ѓ Преглед 266

8Е Предложени експерименти 266

8Ж Задачи 267

8З Препорачана литература 271

8С Референци

Поглавје 9

Титриметриски методи за анализа 273

9.А Преглед на титриметријата 274

- 9.А.1 Еквивалентна точка и завршна точка 274
- 9.А.2 Волуменот како сигнал 274
- 9.А.3 Криви на титрација 275
- 9.А.4 Бирети 277

9.Б Титрации базирани на киселинско–базни реакции 278

- 9Б.1 Киселинско–базни криви на титрација 279
- 9Б.2 Избор и проценка на завршната точка 287
- 9Б.3 Титрации во неводни растворувачи 295
- 9Б.4 Репрезентативна метода 296
- 9Б.5 Квантитативни примени 298
- 9Б.6 Квалитативни примени 308
- 9Б.7 Карактеристични определувања 309

9Б.8 Оценка на киселинско–базната титриметрија 311

9В Титрации базирани на реакции на комплексирање 314

- 9В.1 Хемиски својства на EDTA 315
- 9В.2 Криви на комплексометриски титрации со EDTA 317
- 9В.3 Избор и проценка на завршната точка 322
- 9В.4 Репрезентативна метода 324
- 9В.5 Квантитативна примена 327
- 9В.6 Проценка на комплексометриска титриметрија 331

9Г Титрации базирани на редокс реакции 331

- 9Г.1 Криви на редокс титрации 332
- 9Г.2 Избор и проценка на завршната точка 337
- 9Г.3 Репрезентативна метода 340
- 9Г.4 Квантитативни примени 341
- 9Г.5 Проценка на редокс титриметријата 350

9Д Таложни титрации 350

- 9Д.1 Криви на титрација 350
- 9Д.2 Избор и проценка на завршната точка 354
- 9Е.3 Квантитативни примени 354
- 9Е.4 Проценка на таложна титриметрија 357

9Ѓ Клучни термини 357

9Е Преглед 357

9З Задачи 360

9Ј Предложена литература 366

9К Референци 367

Поглавје 10

Спектроскопски методи на анализа 368

10А Осврт на спектроскопијата 369

- 10А.1. Што е електромагнетно зрачење 369
- 10А.2 Мерење фотони како аналитички сигнал 372

10.Б Основни компоненти на спектроскопските инструменти 374

- 10.Б.1 Извори на енергија 375
- 10.Б.2 Избор на бранова должина 376
- 10.Б.3 Детектори 379
- 10Б.4 Обработувачи на сигналот 380

10В Спектроскопија заснована на апсорпција 380

- 10В.1 Апсорпција на електромагнетно зрачење 380
- 10В.2 Трансмитанца и апсорбанца 384
- 10В.3 Апсорбанца и концентрација: Беров закон 385
- 10В.4 Беров закон и повеќекомпонентни примероци 386
- 10В.5 Ограничувања на Беровиот закон 386

10Г Ултравиолетова/видлива и инфрацрвена спектрофотометрија 388

- 10Г.1 Опрема 388
- 10Г.2 Квантитативни примени 394
- 10Г.3 Квалитативни примени 402
- 10Г.4 Карактеристични примени 403
- 10Г.5 Проценка 409

10Д Атомска апсорпциона спектроскопијата 412

- 10Д.1 Инструментација 412
- 10Д.2 Квантитативни примени 415
- 10Д.3 Оценка 422

10Ѓ Спектроскопија базирана на емисија 423

10Е Молекулска фотолуминесцентна спектроскопија 423

- 10Е.1 Молекулски флуоресцентни и фосфоресцентни спектри 424
- 10Е.2 Инструментација 427
- 10Е.3 Квантитативни примени на молекулската флуоресценција 429
- 10Е.4 Оценка 432

10Ж Атомска емисиона спектроскопија 434

- 10Ж.1 Атомски емисиони спектри 434
- 10Ж.2 Опрема 435
- 10Ж.3 Примена во квантитативни анализи 437
- 10Ж.4 Оценка 440

10З Спектроскопија заснована на расејување 441

- 10.3.1 Извори на расејување 441
- 10.3.2 Турбидиметрија и нефелометрија 441

10С Клучни термини 446

10И Преглед 446

10Ј Предложени експерименти 447

10К Проблеми 450

10Л Препорачана литература 458

10И Референци 459

Поглавје 11

Електрохемиски методи за анализа 461

11А Класификација на електрохемиските методи 462

- 11А.1 Електрохемиски методи што се засновани на процеси на гранична површина 462
- 11А.2 Контролирање и мерење на струја и потенцијал 462

11Б Потенциометриски методи за анализа 465

- 11Б.1 Потенциометриски мерења 466
- 11Б.2 Референтни електроди 471

11Б.3 Метални индикаторски електроди 473

11Б.4 Мембрански електроди 475

11Б.5 Квантитативна примена 485

11Б.6 Оценка 494

11В Кулометриски методи за анализа 496

- 11В.1 Кулометрија со контролиран потенцијал 497
- 11В.2 Кулометрија со контролирана струја 499
- 11В.3 Квантитативна примена 501
- 11В.4 Примена 506
- 11В.5 Оценка 507

11Г Волтаметриски методи за анализа 508

- 11Г.1 Волтаметриски мерења 509
- 11Г.2 Струјата во волтаметријата 510
- 11Г.3 Форма на волтамограми 513
- 11Г.4 Квантитативни и квалитативни аспекти на волтаметријата 514
- 11Г.5 Волтаметриски техники 515
- 11Г.6 Квантитативна примена 520
- 11Г.7 Примени за карактеризација 527
- 11Г.8 Оценка 531

11Д Клучни зборови 532

11Ѓ Преглед 532

11Ж Задачи 535

11З Препорачана литература 540

11И Референци 541

Поглавје 12

Хроматографски и електрофоретски методи 543

12А Преглед на аналитичките раздвојувања 544

- 12А.1 Проблеми со прости раздвојувања 544
- 12А.2 Подобар начин за раздвојување на смеси 544
- 12А.3 Класификација на аналитичките раздвојувања 546

12Б Општа теорија за хроматографија во колона 547

- 12Б.1 Хроматографска резолуција 549
- 12Б.2 Ретенционен (капацитетен) фактор 550
- 12Б.3 Селективност на колона 552
- 12Б.4 Ефикасност на колона 552
- 12Б.5 Капацитет на пикот 554
- 12Б.6 Неидеално однесување 555

12В Оптимизирање на хроматографски раздвојувања 556

- 12 В. 1 Употреба на ретенциониот фактор за оптимизирање на резолуцијата 556
- 12В.2 Користење на селективноста на колоната при оптимизирање на резолуцијата 558

12В.3 Примена на ефикасноста на колоната при оптимизирање на резолуцијата	559
12Г Гасна хроматографија	563
12Г.1 Мобилна фаза	563
12Г.2 Хроматографски колони	564
12Г.3 Стационарни фази	565
12Г.4 Внесување примерок	567
12Г.5 Контрола на температурата	568
12Г.6 Детектори за гасна хроматографија	569
12Г.7 Квантитативни примени	571
12Г.8 Квалитативни примени	575
12Г.9. Репрезентативна метода	576
12.Г10 Проценка	577
12.Д. Високоефикасна течна хроматографија (HPLC)	578
12.Д.1 HPLC колони	578
12.Д.2 Стационарни фази	579
12.Д.3 Мобилни фази	580
12.Д.4 HPLC поврзување	583
12.Д.5 Внесување на примерок	584
12.Д.6 Детектори за HPLC	584
12.Д.7 Квантитативни примени	586
12.Д.8 Репрезентативна метода	588
12.Д.9 Проценка	589
12Г Течно-цврста адсорпциона хроматографија	590
12Е Јоно-разменувачка хроматографија	590
12Ж Димензионо исклучувачка хроматографија	593
123 Хроматографија со суперкритични флуиди	596
12S Електрофореза	597
12S.1 Теорија за капиларна електрофореза	598
12S.2 Инструментација	601
12S.3 Капиларни електрофоретски методи	604
12S.4 Репрезентативна метода	607
12S.5 Проценка	609
12И Клучни термини	609
12Ј Преглед	610
12К Предложени експерименти	610
12Л Задачи	615
12М Предложена литература	620
12Н Референци	620

Поглавје 13

Кинетички методи на анализа	622
-----------------------------	-----

13А Методи базирани на хемиска кинетика	623
13.А.1 Теорија и пракса	624
13.2 Инструментација	634
13А.3 Квантитативни примени	636
13А.4 Карактеристични примени	638
13А.5 Проценка на хемиските кинетички методи	639
13Б Радиохемиски методи на анализа	642
13Б.1 Теорија и пракса	643
13Б.2 Инструментација	643
13Б.3 Квантитативна примена	644
13Б.4 Карактеристични примени	647
13Б.5 Проценка	648
13В Анализа со проточно инјектирање	649
13В.1 Теорија и пракса	649
13В.2 Инструментација	651
13.В.3 Примена за квантитативни определувања	655
13В.4 Проценка	658
13 Г Клучни термини	658
13Д Преглед	659
13Е Задачи	661
13Ж Препорачана литература	664
133 Референци	665

Поглавје 14

Развивање стандардна метода	666
14А Оптимизирање на експериментална постапка	667
14А.1 Површини на одговор	667
14А.2 Пребарувачки алгоритам за површини на одговор	668
14А.3 Математички модели за површини на одговор	674
14Б Верифицирање на метода	683
14Б.1 Карактеристики на методата при нејзино користење од страна на еден аналитичар	683
14Б.2 Анализа на стандарден примерок	683
14Б.3 Тестирање на робустноста на методата	684
14Б.4 Тест на еквивалентност	687
14В Валидација на методата како стандардна метода	687
14В.1 Меѓулабораториско тестирање со два примероци	688
14В.2 Меѓулабораториско тестирање и анализа на варијанца	693
14В.3 Кој резултат од меѓулабораторско тестирање е прифатлив?	
14Г Клучни термини	699

14Д ПРЕГЛЕД	699
14Г Предложени експерименти	699
14Е Задачи	700
14Ж Препорачана литература	704
14З Референци	704

Поглавје 15

Обезбедување квалитет	705
15А Контрола на квалитетот	706
15Б. Оценување на квалитетот	708
15Б.1 Внатрешни методи за оценување на квалитетот	708
15Б.2 Надворешни методи за оценување на квалитетот	711
15В Оценување на податоците за обезбедување квалитет	712
15В.1 Нормативен пристап	712
15В.2 Пристап базиран на постигнати резултати	714
15Г Клучни термини	721
15Д Преглед	722
15Е Задачи	722
15Ж Препорачана литература	724
15З Референци	724

Додатоци

Додаток 1А	Еднострана нормална дистрибуција	725
Додаток 1Б	t -Табела	726
Додаток 1В	F -Табела	727
Додаток 1Г	Критични вредности за Q тест	728
Додаток 1Д	Табела за случаен распоред на броеви	728
Додаток 2	Препорачани реагенси за подготовка на стандардни раствори	729
Додаток 3А	Производи на растворливост	731
Додаток 3Б	Константи на дисоцијација на киселини	732
Додаток 3В	Константи на формирање на метал-лиганд комплекси	739
Додаток 3Г	Стандардни редукциони потенцијали	743
Додаток 3Д	Одбрани поларографски полубранови потенцијали	747
Додаток 4	Израмнување на редокс реакции	748
Додаток 5	Преглед на хемиската кинетика	750
Додаток 6	Наизменични раздвојувања	755
Додаток 7	Одговори на одбрани задачи	762
Речник		769
Индекс		781

Водич за користење на текстовите

.... во поглавјето

Репрезентативни методи

Се разгледуваат методи на типични аналитички постапки што ја поврзуваат теоријата со примената. Прикажаниот начин ги поттикнува студентите да размислуваат за развивање на постапки за анализа.

246 Модерна аналитичка хемија

Дополнителен проблем е ако изолираната цврста фаза е нестехиометриска. На пример, таложењето на Mn^{2+} како $Mn(OH)_2$, проследено со жарење за да се добие оксид, дава остаток со стехиометрија MnO_x , каде x се менува од 1 до 2. Во овој случај, нестехиометричниот продукт се добива како смес од неколку оксиди со различна оксидациона состојба на манганот. Понатаму, нестехиометриски соединенија се формираат како резултат на дефекти во кристалната структура.⁶

Репрезентативна метода Најдобар начин за проценка на важноста на теоретските и практичните подробности разгледани во претходното поглавје е разгледување на една карактеристична, таложна, гравиметриска анализа. Иако секоја метода има своја важност, определувањето на Mg^{2+} во вода и отпадна вода со таложење како $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и добивањето на $Mg_2P_2O_7$ дава нагледен пример за карактеристична постапка.

Метода 8.1 Определување на Mg^{2+} во вода и отпадна вода⁷

Опис на методата. Магнезиумот се таложи како $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ со употреба на $(NH_4)_2HPO_4$ како таложен реагенси. Растворливоста на талогот во неутрални раствори е релативно висока, (0,0065 g/100 mL во чиста вода на 10 °C), но е многу помалку растворлив во присуство на разреден амонијак (0,0003 g/100 mL во NH_3 со концентрација од 0,6 mol/dm³). Таложниот реагенси не е многу селективен, па на почетокот е нужно одделување на Mg^{2+} од потенцијалните интерференти. Калциумот, кој е најважниот интерферент, најчесто се отстранува со претходно таложење во форма на оксалат. Присуството на вишокот од амониумови соли од таложниот реагенси или додатокот од премногу амонијак може да доведе до формирање на $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$, кој при сушењето поминува во $Mg(PO_3)_2$. Талогот се одвојува со филтрирање, а раствор за промивање е разреден амонијак. По филтрирањето, талогот се преведува во $Mg_2P_2O_7$ и се вага.

Постапка. Примерок што не содржи повеќе од 60 mg Mg^{2+} се става во чаша од 600 mL. Се додаваат 2-3 капки индикатор метил црвено и ако е потребно се дотерува волуменот до 150 mL. Растворот се закиселува со HCl со концентрација од 6 mol/dm³ и се додава 10 mL 30 % w/v $(NH_4)_2HPO_4$. По ладењето, се додава, со постојано мешање, капка по капка концентриран NH_3 се додека метил црвено не стане бледо жолт (pH=6,3). После 5 минути мешање, се додава 5 mL концентриран NH_3 и се продолжува со мешање дополнителни 10 минути. Потоа талогот и растворот се оставаат преку ноќ. Талогот се филтрира, со промивање со 5 % v/v NH_3 . Потоа се раствора во 50 mL 10 % v/v HCl и повторно се таложи по истата постапка. По филтрирањето, филтерната хартија внимателно се согорува.

110 Модерна аналитичка хемија

во таа точка. Во обата случаи, од калибрациона крива се гледа зависноста на концентрацијата на аналитот од $S_{\text{примок}}$.

Пример 5.3

Понатаму спектрофотометриска метода за квантитативно определување на концентрацијата на Pb^{2+} во крв дава линеарна нормална калибрациона крива, за која

$$S_{\text{станд}} = (0,296 \text{ ppb}^{-1}) \times C_S + 0,003$$

Кокава е концентрацијата на Pb^{2+} (изразена во ppb), во примерок од крв ако се знае дека $S_{\text{примок}}$ изнесува 0,397?

Решение

За да се определи концентрацијата на Pb^{2+} во примерокот од крв, $S_{\text{станд}}$ се заменува во калибрационата равенка со $S_{\text{примок}}$ и се решава по C_A

$$C_A = \frac{S_{\text{примок}} - 0,003}{0,296 \text{ ppb}^{-1}} = \frac{0,397 - 0,003}{0,296 \text{ ppb}^{-1}} = 1,33 \text{ ppb}$$

Во оваа задача, калибрационата равенка вклучува дополнителен член кој не се наоѓа во равенката 5.3. Во идеален случај, се очекува калибрациона крива да даде сигнал еднаков на нула кога C_S изнесува нула. Затоа се користи слепата проба - за да се коригира измерениот сигнал. Вредноста на дополнителниот член од +0,003 во дадената калибрациона равенка е резултат на несигурноста во определувањето на слепата проба и на стандардите.

Надворешната стандардизација овозможува анализирање на слични серии

Примери на карактеристични задачи

Секој пример на карактеристична задача вклучува детално решение што им помага на студентите да го применат материјалот од поглавјето за практични примени.

Поднесување на матрицата

Поднесување на матрицата на надворешните стандарди за да биде што е можно по слично со матрицата на примероците кои треба да се анализираат.

Метода на стандардни додатоци

Постапка за стандардизација при која аликвоти од стандардниот раствор се додаваат кон примерокот.

квантитативна анализа користат надворешна стандардизација.

Сепак, постојат сериозни ограничувања при користењето на надворешната стандардизација. Односот помеѓу $S_{\text{станд}}$ и C_S во равенката 5.3 е определен кога аналитот е присутен во матрица која е идентична на матрицата во која се наоѓа надворешниот стандард. Кога се применува надворешна стандардизација, се прифаќа претпоставката дека разликата помеѓу матрицата во која се наоѓаат стандардите и матрицата во која се наоѓа примерокот нема никаков ефект врз вредноста на k . Но доколку постои разлика помеѓу двете матрици, се појавува пропорционална определена грешка која не смее да се занемари. Пример е даден на слика 5.4 каде што односот помеѓу сигналот и концентрацијата на аналитот во примерокот е определен во матрицата на примерокот и во матрицата на стандардот. Во овој пример, користење на калибрационата крива доведува до појава на негативна определена грешка. Ако се појават проблеми што се должат на матрицата, потребно е да се направи поднесување на матрицата на стандардите во однос на матрицата на примерокот. Ова е познато како **поднесување на матрицата**. Кога матрицата на примерокот не е позната, треба да се докаже дека нејзиното влијание е занемарливо. Доколку тоа не е можно, треба да се користи поинаква метода за стандардизација. Обата пристапа се разгледуваат во следните секции.

55.4 Стандардни додатоци

Проблемите со поднесувањето на матрицата на стандардите со онаа на примерокот може да се избегнат ако се примени стандардизација во самиот примерок. Оваа постапка е позната како **метода на стандардни додатоци**.

Клучни зборови напишани со задебелени букви, сместени на маргините

Клучните зборови се појавуваат со задебелени букви, при првото споменување во текстот. Изразот и неговата дефиниција се наоѓа на маргината, за брзо потсетување на студентите. Сите клучни зборови се наоѓаат и во појмовниот речник.

...крај на поглавјето

5Д КЛУЧНИ ТЕРМИНИ

Аликвот (стр. 111)	Надворешен стандард (стр. 109)	Стандардизација со еден стандард (една точка) (стр. 108)
Вкупна Youden-ова слепа проба (стр. 129)	Прилагодување на матрицата (стр. 110)	Стандардизација со повеќе стандарди (точки) (стр. 109)
Внатрешен стандард (стр. 116)	Примарен стандард (стр. 106)	Стандардна девијација на регресијата (стр. 121)
Калибрациона крива (стр. 109)	Реагенс со аналитичка чистота (стр. 107)	
Линеарна регресија (стр. 118)	Резидуална грешка (стр. 118)	
Метода на стандардни додатоци (стр. 110)	Секундарен реагенс (стр. 107)	

5Г ПРЕГЛЕД

При квантитативната анализа се мери сигналот и се пресметува количеството од аналитот со користење на една од следните равенки

$$S_{\text{meas}} = kA_A + S_{\text{reag}}$$

$$S_{\text{meas}} = kC_A + S_{\text{reag}}$$

За да се добијат точни резултати мора да се отстранат можното присуство на определени грешки што влијаат врз сигналот, S_{meas} , врз осетливоста на методата, k , како и сигналот што се должи на присутните реагенси, S_{reag} .

За да се обезбеди точно мерење на S_{meas} , приборот и инструментите што се користат за определување на сигналот се калибрираат. Вагите се калибрираат со користење на стандардни тегови, Доколку е потребно, мерената маса може да се коригира за вредноста на потисокот. Волуметриските салони може да се калибрираат со мерење на масата на водата која може да се пренесе со нив. Производителите препорачуваат стандарди за калибрација за инструментите.

Аналитичките методи се стандардизираат со определување на нивната осетливост. Постојат повеќе пристапи за стандардизација. Тука спаѓаат користењето на надворешни стандарди,

методата на стандардни додатоци и употребата на внатрешни стандарди. Најсоодветна стратегија за стандардизација е со користење на надворешни стандарди. Методата на стандардни додатоци, во која точно познато количество од стандардот се додава кон примерокот, се користи кога матрицата на примерокот ја комплицира анализата. Внатрешен стандард е супстанца (но не аналит) што се додава кон сите примероци и стандардите се користи кога постапка, нема репродукцибилност при работата.

Стандардизацијата со само еден стандард е вообичаена, но е подложна на поголеми несигурности во определувањето на концентрациите. Секоегаш кога е тоа можно треба да се користи стандардизација со повеќе стандарди. Со линеарната регресија може да се добие равенката за стандардизација.

Слепата проба што ги содржи реагенсите го коригира мерениот сигналот за вредноста за која реагенсите влијаат врз него. Највообичаен начин на подготвување на овој тип на слепа проба е со користење на сите реагенси, но без аналитот. Кога овој тип на слепа проба не ги компензира сите фактори на определена грешка, може да се користат други типови на слепа проба, како што е на пример вкупната Youden-ова слепа проба.

7Е Предложени ЕКСПЕРИМЕНТИ

Следниве вежби и експерименти имаат цел да го поврзат разгледуваниот материјал во оваа поглавје со работата во лабораторија

Калибрација – Волуметрскиот прибор (бирети, пипети и ерленмејери) може да се калибрираат на начинот што беше опишан во пример 5.1. Поголемиот број инструменти се испоручуваат со примероци кои служат за проверка на точноста и на прецизноста на инструментот. На пример, како што беше објаснето во оваа поглавје, раствор од 60,06 ppm од $K_2Cr_2O_7$ растворен во 0,0050 mol/L H_2SO_4 треба, при мерење на апсорбацијата на 350,0 nm, да даде вредност од $0,640 \pm 0,010$. При ова се користат H_2SO_4 со концентрација од 0,0050 mol/L како слепа проба. Со овој експеримент се вежба користењето на стаклен инвентар, мерење на примероци и подготовка на раствори.

Стандардизација – При квантитативната анализа на големо

се користат надворешни стандарди, стандардни додатоци и внатрешни стандарди. Предложените експерименти, со употреба на овие методи за стандардизација, се во другите поглавја од оваа книга. Секогаш кога е тоа можно треба да се користи стандардизација со повеќе стандарди. Со линеарната регресија може да се добие равенката за стандардизација.

1Е ПРЕПОРАЧАНА ЛИТЕРАТУРА

Улогата на аналитичка хемија во пошироката дисциплина на хемијата е дискутирана од многу влијателни аналитички хемичари. Следуваат неколку вистакнати примери.

- Baillyscu, G. E.; Patroescu, C.; Chalmers, R. A. *Education and Teaching in Analytical Chemistry*. Ellis Horwood: Chichester, 1982.
- Hieftje, G. M. "The Two Sides of Analytical Chemistry," *Anal. Chem.* **1985**, 57, 256A–267A.
- Kissinger, P. T. "Analytical Chemistry—What is It? Who Needs It? Why Teach It?" *Trends Anal. Chem.* **1992**, 11, 54–57.
- Laitinen, H. A. "Analytical Chemistry in a Changing World," *Anal. Chem.* **1980**, 52, 605A–609A.
- Laitinen, H. A. "History of Analytical Chemistry in the U.S.A.," *Talanta* **1989**, 36, 1–9.
- Laitinen, H. A.; Ewing, G. (eds). *A History of Analytical Chemistry*. The Division of Analytical Chemistry of the American Chemical Society: Washington, D.C., 1972.
- McLafferty, F. W. "Analytical Chemistry: Historic and Modern," *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 63–64.

1Ж РЕФЕРЕНЦИ

1. Ravey, M. *Spectroscopy* **1990**, 5(7), 11.
2. de Haseth, J. *Spectroscopy* **1990**, 5(7), 11.
3. Fresenius, C. R. *A System of Instruction in Quantitative Chemical Analysis*. John Wiley and Sons: New York, 1881.
4. H. H. G. M. "The Two Sides of Analytical Chemistry," *Anal. Chem.* **1985**, 57, 256A–267A.
5. Kissinger, P. T. "Analytical Chemistry—What is It? Who Needs It? Why Teach It?" *Trends Anal. Chem.* **1992**, 11, 54–57.
6. Laitinen, H. A. "Analytical Chemistry in a Changing World," *Anal. Chem.* **1980**, 52, 605A–609A.
7. Laitinen, H. A. "History of Analytical Chemistry in the U.S.A.," *Talanta* **1989**, 36, 1–9.
8. Kissinger, P. T. "Analytical Chemistry—What is It? Who Needs It? Why Teach It?" *Trends Anal. Chem.* **1992**, 11, 54–57.

Mottola, H. A. "The Interdisciplinary and Multidisciplinary Nature of Contemporary Analytical Chemistry and Its Core Components," *Anal. Chim. Acta* **1991**, 242, 1–3.

Tyson, J. *Analytic What Analytical Chemists Do*. Royal Society of Chemistry: Cambridge, England, 1988.

Неколку списанија како *Analytical Chemistry*, *Analytica Chimica Acta* и *Talanta* се посветени на објавување научни прилози од пошироката област на аналитичката хемија. Голем број други списанија (списокот е предлог) се посветени на објавување прилози од само една област на аналитичката хемија.

Тековните истражувања во областите од квалитативна анализа, квантитативна анализа и карактеризациона анализа се издаваат како преглед секое втора година (чифтен број на години) во „Application Reviews“ од *Analytical Chemistry*.

Тековните истражувања во областите од фундаменталните развојни истражувања се издаваат како преглед секое втора година (чифтен број на години) во „Fundamentals Reviews“ од *Analytical Chemistry*.

Референци

Референците цитирани во поглавјето овозможуваат дополнителни информации.

3S ЗАДАЧИ

1. Кога се работи со цврст примерок, често е неопходно да се преведе аналитот во раствор со растворување на примерокот во соодветен растворувач. Заостатите цврсти неопштествачи, пред продолжување на анализата, се отстрануваат со филтрација. Во типична метода на вкупна анализа, во постапката може да се прочита:

После растворување на примерокот во лабораториска чаша, остатокот се отстранува со поминување на растворот, кој го содржи аналитот, низ филтерна хартија, а филтратот се собира во чист ерленмејер. Исплакани ја чашата со неколку мали порции од растворувач, помини го растворот низ филтерната хартија и собери го во истиот ерленмејер. Конечно, исплакани ја филтерната хартија со неколку порции од растворувач, собирајќи го растворот во истиот ерленмејер.

Meitoux, за типична концентрациска метода, постапката

4. Определување на концентрацијата од аналит во примерок. Под условите на анализата, осетливоста е $17,2 \text{ ppm}^{-1}$. Колку е концентрацијата од аналит ако S_{meas} е $35,2$, а S_{reag} е $0,6$?

5. За метода за анализа на Ca^{2+} во вода, присуството на Zn^{2+} е интерференција. Кога концентрацијата од Ca^{2+} е 50 пати поголема од онаа на Zn^{2+} , анализата на Ca^{2+} дава релативна грешка од $-2,0 \%$. Колку е вредноста на коефициентот на селективност за оваа анализа? Во истото истражување

6. Квантитативната анализа на редуциран глутадон во крв се компликува во присуството на многу потенцијални интерференти. Во едно истражување, кога се анализира раствор со 10 ppb глутадон и 1,5 ppb аскорбинска киселина, сигналот бил 5,43 пати поголем од оној добиен со анализата на 10 ppb глутадон. Коку е коефициентот на селективност за оваа анализа? Во истото истражување утврдено е дека кога се анализира раствор од 350 ppb

Список на клучни зборови

Клучните зборови, внесени во поглавјето, се извлечени на крајот од секое поглавје. Референцата за страницата го насочува студентот до дефиницијата во текстот.

Преглед

Прегледот дава кратка содржина за важните концепти во поглавјето.

Предложени експерименти

Даден е список на карактеристични примери, преземени од *Journal of Chemical Education*.

Предложена литература

Предложената литература им нуди на студентите пошироки сознанија за темите што се разгледуваат во поглавјата.

Задачи

Различните задачи, повеќето се темелат на податоци од литературата на аналитичката хемија, им нудат на студентите практични примери од теконите истражувања.



Во воведниот курс по аналитичка хемија, онака како што се предава денес, фокусот е на квантитативните (и понекогаш квалитативните) методи на анализа, спрегнати во голем дел, со хемијата на рамнотежи. Но аналитичката хемија е многу повеќе од хемијата на рамнотежи и збирка на аналитички методи; тоа е приод кон решавање на хемиските проблеми. Иако разгледувањето на различни методи е важно, тоа не треба да се прави за сметка на други, еднакво важни теми. Воведниот курс по аналитичка хемија е идеално место, во наставната програма по хемија, за разработка на теми како што се развивање на експериментална постапка, земање на примероци, стратегии при калибрација, стандардизација, оптимизација, статистика и валидација на експерименталните податоци. Овие теми се важни при развивањето на добри експериментални постапки и за интерпретација на експерименталните резултати. Ако хемијата е навистина експериментална наука, од суштинска важност е студентите по хемија да разберат како овие теми се поврзани со експериментите што тие ги изведуваат во курсевите од други области на хемијата.

Достапните учебници, денес, добро ги покриваат различните области на класичната и инструменталната аналитичка анализа, со кои располагаат хемичарите. Иако постои несложување околу вистинската рамнотежа помеѓу класичните техники, како што е гравиметријата или титриметријата и инструменталните аналитички техники како што е спектрофотометријата, во сите достапни учебници се внесени разнобразни техники. Но, овие учебници го занемаруваат или даваат само краток приод кон добивањето на репрезентативен образец, како да се обработуваат интерферентите, како да се оптимизира метода, да се анализираат податоци, како да се врши валидација на податоци и како да се обезбеди собирање податоци во статистички контролиран систем.

Во подготовката на овој учебник, се обидов да изнајдам посоодветна рамнотежа помеѓу теоријата и праксата, помеѓу класичните и модерните методи на анализа, помеѓу анализирањето на примероците и собирање и подготовка на примероците за анализа; и помеѓу аналитичките методи и анализата на податоците. Јасно е дека обемот на материјалот во овој учебник ги надминува рамките на настава во еден семестар; но се надевам дека разновидноста на темите ќе одговори на потребите на различни наставници, а може да доведе до разгледување и на некои нови теми.

Овој учебник е наменет за студентите по хемија, како и за студенти од другите области на природните науки (биологија, биохемија, еколошки науки, инженерство, геологија и др.) што сакаат да се стекнат со солидна основа од хемиската анализа. Особено е погодна за студентите по хемија, што студираат три години и кој често не ги слушаат напредните курсеви по аналитичка хемија за кои е потребно предзнаење од физичка хемија. Секако, како предуслов потребно е претходно завршен курс по општа хемија. Потребно е знаење од алгебра, а математичката анализа се користи само повремено, но не е битен услов за разгледување на материјалот.

Главни карактеристики на овој учебник

Главните карактеристики, што го одвојуваат овој учебник од сите други достапни учебници:

- *Посилен нагласок на проценка на податоциите.* Вклучени се методите за карактеризирање на хемиските мерења, резултатите и грешките (вклучително зголемување на грешките). Претставени се биномната и нормалната дистрибуција, а внесена е и поимот за интервал на доверба. Во статистичките методи, за проценка на податоците се вклучени *t*-тест (за едностран и двостран податоци), *F*-тест и обработка на екстремни вредности. Границите на детекција се разгледуваат од статистичка перспектива. Други статистички методи како ANOVA и тест на робустност се прикажани во подоцнешните поглавја.
- *Посилајќиот на стандардизација и калибрација се разгледуваат во исто поглавје.* Важен е изборот на најпогодна калибрациона метода и затоа во едно поглавје дадени се заедно методата на надворешен стандард, методата на стандарден додаток и внатрешен стандард. Разгледувана е постапката на подесување на кривата (curve fitting), а во ова поглавје вклучена е и статистичката основа за линеарна регресија (со и без тежински коефициент).
- *Многу внимание е посветено на изборот и добивањето на репрезентативен примерок.* Развивањето на план за собирање примероци што има статистичка подлога и неговата примена се разгледуваат порано и со повеќе детали отколку во други учебници. Темите што се разгледуваат се во врска со добивањето репрезентативен примерок, колку од примерокот да се земе, колкав број примероци да се соберат, како да се намали вкупната варјанца за определена метода, каква е опремата за собирање податоци и како се чуваат примероците.
- *Нагласена е важноста на отстранување на интерференцииите.* Во едно поглавје прикажани се заедно секојдневните методи за одвојување на интерферентите од аналитот, како што се дестилација, маскирање и екстракција со растворувачи.
- *Одмерена застапеност на аналитичките техники.* На шесте подрачја на аналитичката хемија - гравиметрија, титриметрија, спектроскопија, електрохемија, хроматографија и кинетика посветено е приближно исто внимание, што овозможува покривање на интересите на оние заинтересирани за класичните методи како и за оние, заинтересирани за инструменталните методи. Сродните методи се прикажани заедно, во едно поглавје, што им овозможува на студентите да ги согледаат сличностите помеѓу методите како и разликите.
- *Акцентирана е практичната примена.* Низ целиот текст вметнати се работни примери, репрезентативни методи и задачи на крајот од поглавјето, од органска, неорганска, клиничка хемија, хемија на животната средина како и биохемијата.
- *Врската помеѓу теоријата и практиката е прикажана со репрезентативни методи.* Овие вработени карактеристични примери, прикажуваат типични аналитички постапки на начин што ги охрабрува студентите да размислуваат за постапката и за начинот на кој таа функционира.
- *Дадени се посебни поглавја за развој на стандардна метода и оценка на квалитетот.* Двете поглавја ги покриваат методите што се користат при развојот на стандардна метода за анализа и за оценка на квалитет. Поглавјето за развој на стандардна метода покрива теми како што се оптимизирање на експериментални услови со користење на површински одговор, верификација на методата преку анализирање на непознати стандардни примероци, со тест на робустност и здружени тестирања користејќи Youden-овиот дво-примерочен приод и ANOVA. Во поглавјето за оценка

на квалитетот се разгледува контролата на квалитет како и надворешните и внатрешните техники за проценка на квалитетот, со користење на паралелни примероци, слепи проби, отскокнувачки приноси и контролни карти.

- *Прилагодени примери од литературата.* Многу од примерите прикажани во поглавјата како и задачите на крај од поглавјата се темелат на податоци од аналитичката литература, што им овозможува на студентите увид во тековните истражувања на аналитичката хемија.
- *Истакнајќи ја важноста на критичкото мислење.* Се охрабрува приод со критичко мислење, низ проблемите каде студентот е запрашан да објасни зошто определени активности се вклучени во аналитичката постапка или да определи каков е ефектот на експерименталната грешка врз резултатите од анализата.
- *Предложени експерименти од Journal of Chemical Education.* Наместо да се даде кратка збирка на експерименти со акцент на определување на стандардни непознати, на крајот од повеќето поглавија додаден е список на репрезентативни експерименти од *Journal of Chemical Education*. Овие експерименти може да се изведуваат самостојно или да служат како почетна точка за индивидуални или групни проекти.

Улогата на хемијата на рамнотежи во аналитичката хемија

Хемијата на рамнотежи често добива значајна улога во воведните курсеви по аналитичка хемија. Иако е важна тема, нејзиното пренагласување може да доведе до тоа студентите да ја изедначуваат аналитичката хемија со хемијата на рамнотежи. Иако е важно решавањето на проблеми од хемијата на рамнотежи, важно е студентите да увидат дека овие пресметки не се практични, и дека за поедноставни случаи, поприфатлив е квалитативниот приод. На пример, при разгледување на гравиметриската анализа на Ag^+ како AgCl , неважно е да се пресметува рамнотежната растворливост на AgCl бидејќи ретко се случува да е позната концентрацијата на Cl^- во рамнотежа. Од друга страна, важно е квалитативно да се знае дека голем вишок на Cl^- ја зголемува растворливоста на AgCl , заради образување на растворливи сребро-хлориди комплекси. За да се ублажи строгиот приод кон решавањето на задачи од областа на хемијата на рамнотежи, во овој текст се внесени т.н. скалести дијаграми како начин за добивање на квалитативна слика за системот во рамнотежа. На студентите им се препорачува, во погодни ситуации, да го користат овој приод.

Компјутерски софтвер

За многу од разгледуваните теми во аналитичката хемија, достапниот соодветен компјутерски софтвер е од голема полза. При подготовката на овој текст, свесно одлучив да избегнувам прикажување на еден тип на компјутерска подршка или софтверски пакети. Студентите и факултетите сè повеќе користат компјутери, електронски табели и подршка за анализа на податоци; па најдобро е изборот секој да го направи сам, според своевидување, или по препорака на наставникот (асистентот).

Организација

Организацијата на учебникот може да се подели на четири дела. Поголавјата 1-3 служат како воведни делови, давајќи преглед на аналитичката хемија (поглавје 1); преглед на основните средства и прибор во аналитичката хемија, значајни броеви, единици и стехиометрија (поглавје 2); вовед во терминологијата што се користи во аналитичката хемија (поглавје 3). Потсетување на материјалот од поглавјата е даден на крај од секое поглавје.

Поглавјата 4-7 содржат бројни теми што објаснуваат како делуваат поедини аналитички методи. Подоцнешните поглавја се независни во однос на материјалот на претходните поглавја. Наставниците може да одберат помеѓу темите на овие поглавја, според планот на поедините наставни курсеви. Статистичка анализа на податоците е дадена во поглавје 4, на повисоко ниво од она што е вообичаено во воведните учебници по аналитичка хемија. Методите за калибрирање на опремата, методите за стандардизација и линеарната регресија се дадени заедно во поглавје 5. Поглавје 6 нуди вовед во хемијата на рамнотежи, при што се прикажани строгите начини за решавање на задачите од рамнотежа но и примената на семи-квантитативни начини, како што се на пр. скалестите дијаграми. Важноста од правилен избор на примерок, како и методите за раздвојување на аналитите од интерференциите се прикажани во поглавје 7.

Во поглавјата 8-13 се прикажани важните области на анализата, како што е гравиметријата (поглавје 8), титриметријата (поглавје 9), спектроскопијата (поглавје 10), електрохемијата (поглавје 11), хроматографија и електрофореза (поглавје 12) и кинетички методи (поглавје 13). Техниките што имаат извесна сличност, како на пр. киселинско-базната титриметрија и редокс титриметријата или пак потенциометрија и волтаметрија се прикажани во исто поглавје. Сместувањето на слични техники во исто поглавје им овозможува на студентите да ги согледаат сличностите помеѓу методите, без обзир на разликите. Како прва техника, во секое поглавје, се прикажува онаа што најчесто се користи во воведниот курс.

Учебникот завршува со две поглавја, во кои се разгледува разработката и примената на аналитичките методи; две теми, многу важни за аналитичките хемичари. Во поглавје 14 се прикажува како се развива аналитичка метода, заедно со оптимизација, верификација и валидација. Контролата на квалитет и оценка на квалитетот се прикажани во поглавје 15.

Благодарност

Пред да станам наставник, јас, се разбира, бев студент. Мојот интерес кон хемијата и наставната кариера беа негувани и подржувани од повеќе многу добри наставници во Westtown Friends School, Knox College, North Carolina University во Chapel Hill; нивните здружени влијанија сèуште даваат плод. Посебно сакам да го истакнам David MacInnes, Alan Hiebert, Robert Kooser и Richard Linton.

За време на 17 годишното предавање на додипломските студии по хемија на Stockton State College и DePauw University, имав среќа да работам со многу добри колеги. Особено сум благодарен за пријателството и водството на Jon Griffiths и Ed Paul, за време на четирите години што ги проведов на Stockton State College. На DePauw University, Jim George и Bryan Hanson спремно ги поделија со мене нивните идеи за наставата, а мене внимателно ме слушаа.

Околу 300 студенти ми се придружија во размислувањето и учењето за аналитичката хемија; нивните прашања и коментари ми помагаа и ме водеа да го зацртаам овој учебник. Јасно ми е дека да работиш без званичен учебник е тешко и фрустрирачко; заради тоа уште повеќе го ценам нивниот труд и макотрпна работа.

Следните лица ревидираа поедини поглавја од текстот, во различни фази од пишувањето

David Ballantine
Northern Illinois University
John E. Bauer
Illinois State University
Ali Bazzi
University of Michigan–Dearborn
Steven D. Brown
University of Delaware

Wendy Cleverger
University of Tennessee–Chattanooga
Cathy Cobb
Augusta State University
Paul Flowers
University of North Carolina–Pembroke
Nancy Gordon
University of Southern Maine

Virginia M. Indivero
Swarthmore College
 Michael Janusa
Nicholls State University
 J. David Jenkins
Georgia Southern University
 Richard S. Mitchell

Arkansas State University
 George A. Pearse, Jr.
Le Moyne College
 Gary Rayson
New Mexico State University
 David Redfield
NW Nazarene University

Особено сум им благодарен за нивните детални, пишани, коментари и сугестии за подобрување на ракописот. Повеќето од добрите работи во конечниот ракопис е дело на нивниот интерес и идеи. George Foy (*York College of Pennsylvania*), John McBride (*Hofstra University*), и David Karpovich (*Saginaw Valley State University*) ја проверуваа точноста на задачите во овој учебник. Gary Kinsel (*University of Texas at Arlington*) ја ревидираше конечната печатена верзија и предложи додатни подобрувања.

Овој проект започна во летото 1992 со помош на грант за развој на наставни содржини на DePauw University's Faculty Development Fund. Додатни финансиски средства беа обезбедени од DePauw University's Presidential Discretionary Fund, за што сум им многу благодарен. Делови од првата верзија беа напишани за време на есенскиот семестар 1993/94. Fisher Fellowship ми овозможи отсуство во есента 1995, при што беше комплетирана втората верзија од ракописот.

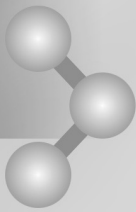
Alltech и соработниците (Deerfield, IL) дозволија користење на хроматограмите во поглавје 12; голема благодарност на помошта кон Jim Anderson, заменик директор и Julia Puncher, директор на печатење. Fred Soster и Marilyn Culler, обажцата од DePauw University помогнаа со некои од фотографиите.

Едиторскиот одбор на McGraw-Hill го водеше неискусниот низ процесот на обликување на овој текст. Особено сум благодарен за подршката и увереноста покажана од Jim Smith, издавачот за хемија, Shirley Oberbroeckling, развоен едитор за хемија, и Jaune Klein, главен проект менаџер, кои трпеливо одговараа на моите прашања и успешно ме водеа низ издавачкиот процес.

И секако, на крај сакам да го истакнам значењето на подршката и храбрењето на моето семејство, особено на моите родители. Специјална благодарност кон мојата ќерка Девон, за подароците кои се многубројни за набројување.

Како да стапите во контакт со авторот

Пишувањето на учебник беше интересен и исцрпувачки предизвик. И покрај моите напори, уверен сум дека дошло до понекој пропуст, дека постојат подобри примери, поинтересни задачи за на крај од поглавјето и подобар начин на размислување за по некоја од темите. Добредојдени се сите коментари, сугестии, и податоци за интересни проблеми кои може да се испратат до мене на DePauw University, 602 S. College St., Greencastle, IN 46135, или електронски harvey@depauw.edu.



Поглавје 1

Вовед

Хемијата се занимава со изучување на материјата, во однос на нејзиниот состав, структура, физичките својства и реактивноста. Постојат различни приоди кон изучување на хемијата, но, традиционално, таа е поделена во пет области: органска, неорганска, физичка, аналитичка и биохемија. Иако оваа поделба е историска и произволна, што станува очигледно од тековните интереси за интердисциплинарните области како што се биоаналитичката и органометалната хемија, овие пет области остануваат наједноставната поделба што ги покрива сите дисциплини на хемијата

Обуката во секоја од овие области дава специфично гледиште кон изучувањето на хемијата. Додипломските курсеви и учебниците по хемија се повеќе од колекција на факти; тие се еден вид на подготовка и тренинг. Продолжувајќи во истиот дух, овој текст ја воведува областа на аналитичката хемија и специфичното гледиште што хемичарите-аналитичари го воведуваат во изучувањето на хемијата.

1A Што е аналитичка хемија?

*„Аналитичка хемија е тоа што аналитичките хемичари го прават“**

Овој пасус започнува со привидно едноставно прашање. Што е аналитичка хемија? Како и сите области од хемијата, аналитичката хемија е многу широка и активна дисциплина за да може едноставно или комплетно да се дефинира во еден уведен учебник. Наместо тоа, ќе биде кажано малку за тоа што е аналитичка хемија, како и малку за тоа што не е аналитичка хемија.

Аналитичката хемија често се опишува како област од хемијата одговорна за карактеризација на составот на материјата; и квалитативниот (што е присутно) и квантитативниот (колку е присутно). Овој опис не е точен. Сè разбира дека речиси сите хемичари рутински прават квалитативни или квантитативни мерења. Искажано е мислење дека аналитичката хемија не е одделна гранка од хемијата, но едноставно е примена на хемиското знаење.¹ Всушност, квантитативни и квалитативни анализи се прават и во другите хемиски курсеви. На пример, многу уводни курсеви по хемија вклучуваат квалитативни шеми за идентификација на неоргански јони или квантитативни анализи кои вклучуваат титрации.

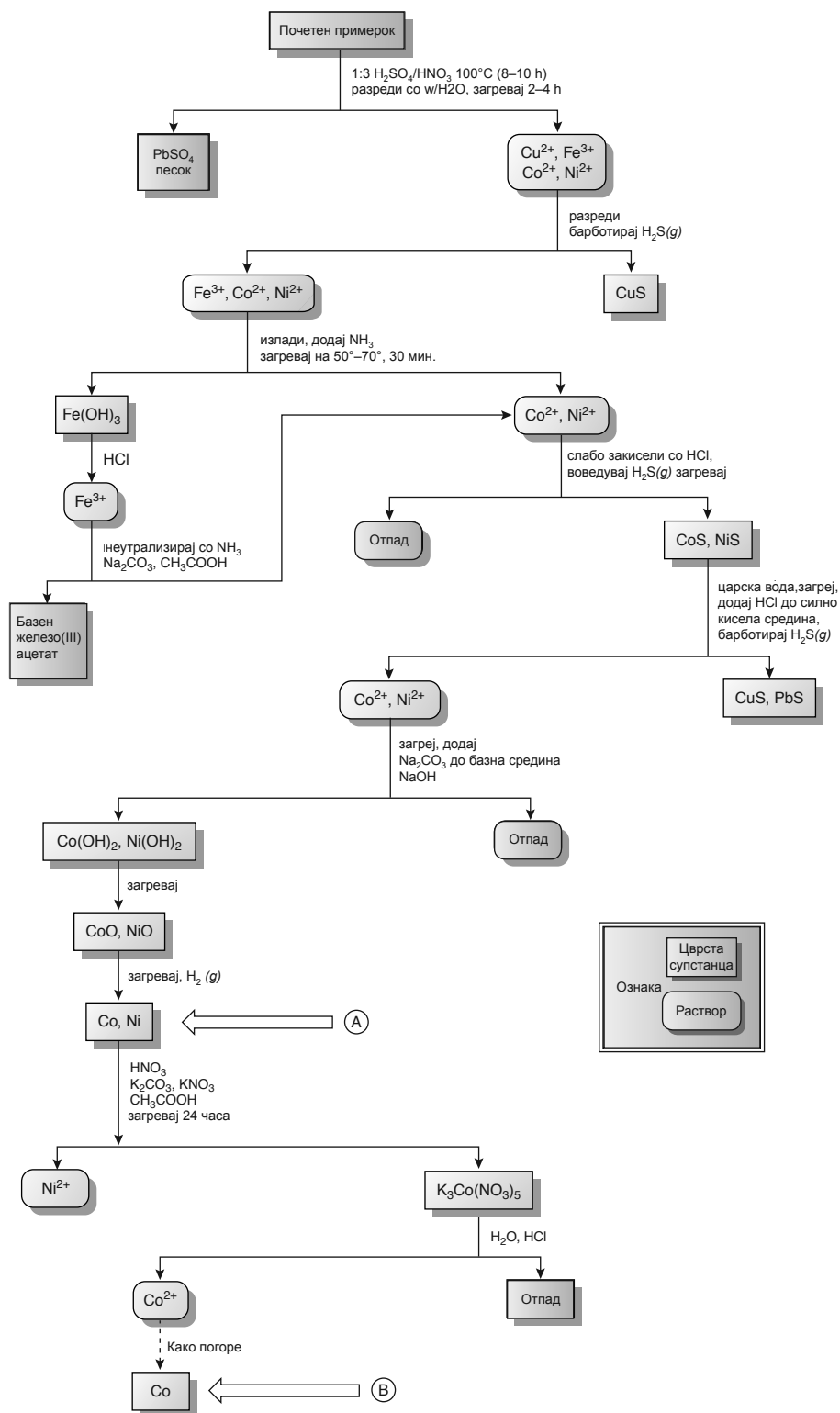
За жал, овој опис го занемарува специфичното гледиште кое аналитичките хемичари го воведуваат во изучување на хемијата. Умешноста на аналитичката хемија не е правењето рутински анализи на рутински примерок (што посоодветно се нарекува хемиска анализа), туку во подобрување на воспоставените методи, проширување на постоечките методи за нови видови примероци и создавање на нови методи за мерење хемиски феномени.²

Еве еден пример за разграничувањето помеѓу аналитичката хемија и хемиската анализа. Рударските инженери ја проценуваат економската оправданост за ископување руда споредувајќи ја цената за откопот на рудата со цената на нејзината содржина. За да се предвиди нејзината вредност, тие анализираат примерок од руда. Предизвикот за создавање и валидација на метода, што ќе обезбеди ваква информација, е одговорност на аналитичкиот хемичар. Кога еднаш е развиена, рутинската, дневна примена на методата станува работа на хемискиот аналитичар.

Друга разлика помеѓу аналитички хемичар и хемиски аналитичар е тоа што аналитичкиот хемичар работи за подобрување на веќе воспоставените методи. На пример, неколку фактори ја комплицираат квантитативната анализа на Ni^{2+} во руди, како што е присуството на комплексни хетерогени смеси од силикати и оксиди, ниски концентрации од Ni^{2+} во рудите и присуството на други метали што може да пречат во анализата. На слика 1.1 даден е шематски нацрт на една стандардна метода која се употребувала на крајот од деветнаесеттиот век.³ После растворање на примерок од руда во смеса од H_2SO_4 и HNO_3 , металите во траги што пречат на анализата, како Pb^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} се отстрануваат со таложење. Целиот кобалт и никел во примерокот се редуцираат до Co и Ni , се одвојуваат со филтрирање и се вагаат (точка А). После растворање на цврстата смеса, Co се одвојува и се вага (точка В). Количеството никел во примерокот руда се определува како разлика помеѓу масите во точките А и В.

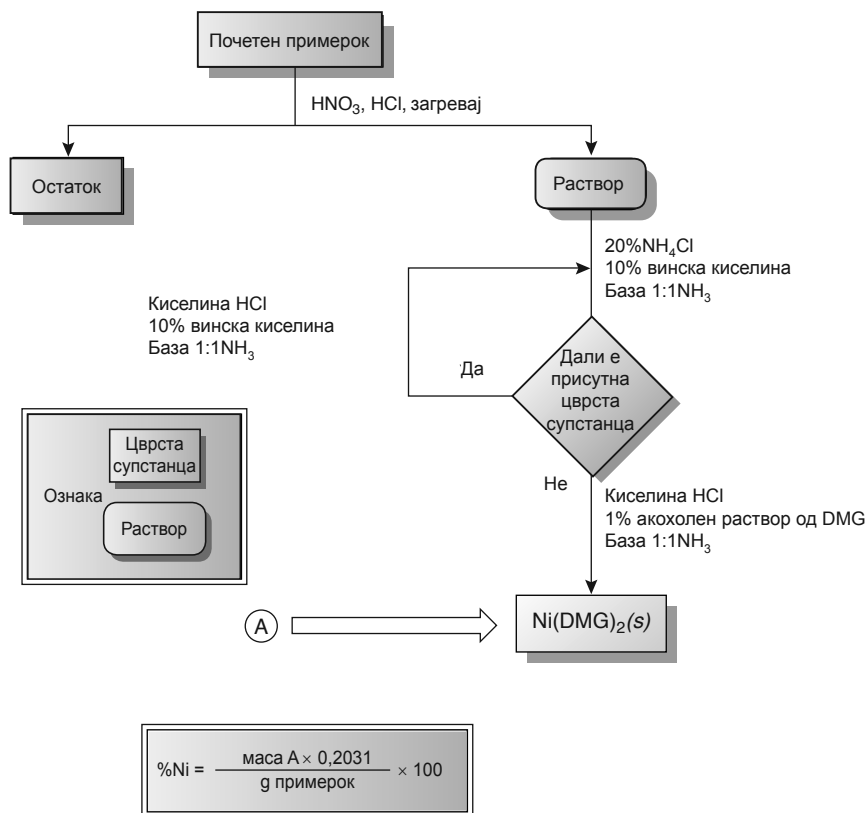
$$\% \text{Ni} = \frac{\text{маса во точка А} - \text{маса во точка В}}{\text{маса на примерок}} \times 100$$

*Припишано на C. N. Reilly (1925–1981) при доделување на Фишеровата награда за аналитичка хемија во 1965 г. Тој беше професор по аналитичка хемија на Универзитетот Северна Каролина кај Chapel Hill, и беше еден од највлијателните аналитички хемичари во втората половина на XX век.



Слика 7.1

Аналитичка шема вовода од Fresenius³ за гравиметриска анализа на Ni во руди.

**Слика 1.2**

Аналитичка шема прикажана од Hillebrand и Lindell⁴ за гравиметриска анализа на Ni во руди (DMG = диметилглиоксим). Факторот од 0,2031 во равенството за %Ni се однесува на односот помеѓу моларните маси од Ni(DMG)₂ и Ni; погледни поглавје 8 за повеќе детали.

Комбинацијата од определување на масата од Ni²⁺ од разлика, и многубројните нужни реакции и филтрации ја прави оваа постапка многу долга и тешка за изведување, ако е потребна голема точност.

Синтезата на диметилглиоксим (DMG), реагенс кој селективно таложи со Ni²⁺ и Pb²⁺, во 1905, доведе до развој на подобра аналитичка метода за определување на Ni²⁺ во руди.⁴ Како што е прикажано на слика 1.2, масата од Ni²⁺ се мери директно, и се користат помалку претворби и помалку време. Во 1970-тите, стандардната метода за анализа на Ni²⁺ во руди напредна од таложење во форма на Ni(DMG)₂ до пламена атомска апсорпциона спектрометрија,⁵ што доведе до уште побрза анализа. Сегашните интереси се насочени кон употребата на индуктивно спрегната плазма за определување на траги од метали во руди.

Како заклучок, посоодветен опис за аналитичка хемија е „... наука која создава и применува концепти, принципи и ... стратегии за мерење на карактеристиките на хемиските системи и соединенијата.“⁶ Аналитичките хемичари вообичаено работат на проблематичните делови од анализата, проширувајќи ја и подобрувајќи ја способноста на сите хемичари да направат значајни мерења на помали примероци, на покомплексни системи, за пократко време и на соединенија присутни во пониски концентрации. Во својата историја, аналитичката хемија дала придонес во развојот на голем број алатки и методи неопходни за истражување во другите четири традиционални области од хемијата и применила мултидисциплинарни истражувања во, на пр., медицинската хемија, клиничката хемија, токсикологијата, форензичката хемија, науката за материјали, геохемијата и хемијата на животна средина.

Во овој текст се сретнуваат бројни примери на квалитативни и квантитативни методи, од кои поголемиот број се рутински примери на хемиската анализа. Но, важно е да се запамети дека проблемите вон доменот на рутината ги поттикнуале аналитичките хемичари да ги создадат овие методи. Секогаш кога е возможно, овие методи ќе бидат сместени во нивниот соодветен историски контекст. Како додаток, низ текстот се сретнуваат примери на проблеми од аналитичка хемија кои моментално се истражуваат.

Следниот пат во библиотека, разгледај поново издание од аналитички ориентирано списание, како *Analytical Chemistry*. Внимателно разгледај ги насловите и апстрактите од истражувачките статии. Иако нема да ги препознаеш сите термини и методи, ќе почнеш да одговараш на прашањето „Што е аналитичка хемија?“.

1Б Аналитичко гледиште

Имајќи предвид дека секоја област од хемијата дава специфично гледиште кон изучувањето на хемија, се стасува до второто, привидно едноставно, прашање. Што е „аналитичко гледиште“? Многу аналитички хемичари го опишуваат ова гледиште како аналитички пристап кон решавање на проблемите.⁷ Иако веројатно има толку описи на аналитичкиот пристап колку што има аналитички хемичари, погодно е да го третираме како процес од пет чекори:

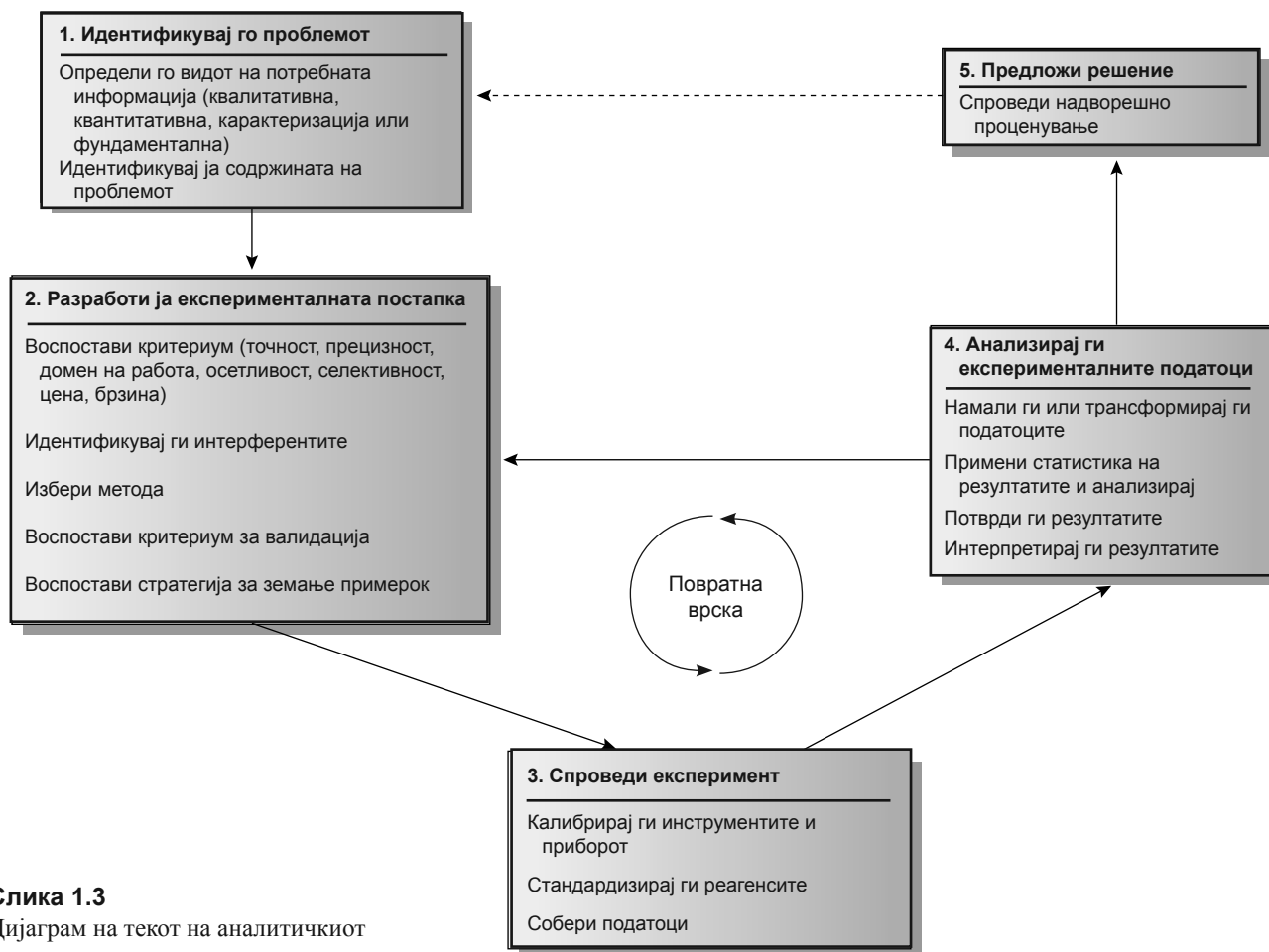
1. Идентификување и дефинирање на проблемот
2. Разработка на експериментална постапка
3. Изведба на експеримент и собирање на податоци
4. Анализа на експерименталните податоци
5. Предложено решение за проблемот

Слика 1.3 дава приказ на аналитичкиот пристап заедно со некои важни забелешки за секој чекор. Три општи особини на овој пристап заслужуваат внимание. Прво, чекорите 1 и 5 обезбедуваат можност аналитичките хемичари да соработуваат со поединци надвор од доменот на аналитичката хемија. Всушност, многу проблеми на кои работат аналитичките хемичари потекнуваат од други области. Второ, аналитичкиот пристап не е линеарен, но вклучува „повратна јамка“ која се состои од чекорите 2, 3 и 4, кај кои резултатот од еден чекор може да предизвика повторно проценување на другите два. Конечно, решението на еден проблем често доведува до нов проблем.

Аналитичката хемија започнува со проблем, на пример, проценка на количество-то прашина и почва што ја голтаат децата, како индикатор за нивната изложеноста кон загадувачи во честички од околината; објаснување на контрадикторниот доказ што се однесува на токсичноста на перфлуоро полимерите за време на согорувањето или создавање на брзи и осетливи детектори за хемиски воени реагенси.* На ова место, аналитичкиот пристап вклучува соработка помеѓу аналитичкиот хемичар и поединците одговорни за проблемот. Заедно, тие одлучуваат каква информација е потребна. Неопходно е, исто така, аналитичкиот хемичар да разбере како разгледуваниот проблем е поврзан со пошироките цели на истражувањето. Потребниот вид на информација и содржината на проблемот се неопходни за разработка на соодветна експериментална постапка.

Разработката на експериментална постапка вклучува избор на соодветна метода на анализа, што се темели на воспоставени критериуми, како што се точност, прецизност, осетливост и граница на детекција; колку итно се резултатите неопходни; цената на чинење на една анализа; бројот на примероци кои треба да бидат анализирани; и бројот на примероци достапни за анализа. Изнаоѓањето на соодвет-

* Овие примери се земени од серија статии, со наслов „Аналитички Пристап“, кои се појавуваат како редовни статии во списанието *Analytical Chemistry* од 1974.)

**Слика 1.3**

Дијаграм на текот на аналитичкиот пристап кон решавање на проблемите; модифициран според Atkinson.^{7c}

на рамнотежа помеѓу овие параметри е често сложено, поради нивната меѓусебна зависност. На пример, подобрување на прецизноста на анализата може да бара поголем примерок. Акцентирана е и важноста на земање, чување и приготвување примероци, и дали хемиските или физичките интерференти ќе влијаат на анализата. Конечно, добрата експериментална постапка може сè уште да даде некорисна информација ако нема метода за валидација на резултатите.

Највидливиот дел од аналитичкиот пристап се случува во лабораторија. Како дел од процесот на валидација, соодветни хемиски и физички стандарди се употребуваат за калибрирање на било која опрема која се користи и било кој раствор, чија концентрација мора да се знае. Тогаш избраните примероци се анализираат и се забележуваат необработените податоци.

Необработените податоци, собрани за време на експериментот потоа се анализираат. Често, податоците треба да се намалат или претворат во форма која полесно се анализира. Статистички третман на податоците се употребува за проценување на точноста и прецизноста на анализата и за валидација на постапката. Овие резултати се споредуваат со критериумите воспоставени за време на разработката на експериментот и тогаш постапката повторно се разгледува, се прават додатни експериментални опити или се предлага решение на проблемот.

Кога е предложено решение, резултатите се предмет на надворешна проценка што може да доведе до нов проблем и започнување на нов аналитички циклус.

Како вежба, да го адаптираме овој модел на аналитички пристап на реален проблем. Пример е, определување на изворот на честички од загадувачи кои се носени од воздух. Опис за проблемот може да се најде во статијата:

“Tracing Aerosol Pollutants with Rare Earth Isotopes”

Ondov, J. M.; Kelly, W. R. Anal. Chem. 1991, 63, 691A–697A.

Добро е да ја прочиташ статијата, и да ги разграничиш дискусиите кои одговараат на секој од петте чекори прикажани на слика 1.3. При тоа, разгледај ги и следните прашања:

1. Што е аналитичкиот проблем?
2. Каков вид на информација е неопходен за решавање на проблемот?
3. Како ќе се примени решението на овој проблем?
4. Какви критериуми се разгледувани при разработката на експерименталната постапка?
5. Имаше ли било какви потенцијални интерференти кои треба да бидат отстранети? Ако имаше, како беа третирани?
6. Дали има план за валидација на експерименталната метода?
7. Како беа собрани примероците?
8. Дали има доказ дека чекорите 2, 3 и 4 од аналитичкиот пристап се повторени повеќе од еднаш?
9. Дали имаше успешен заклучок за проблемот?

Според овој модел, аналитичкиот пристап започнува со проблем. Поттикот за ова истражување беше да се создаде метода за следење на преносот на честички од цврсти аеросоли после нивното ослободување од високо-температурните постројки за согорување. Бидејќи овие честички содржат значителни концентрации од токсични тешки метали и карциногени органски соединенија, тие претставуваат значајна опасност кон околината.

Аеросол е суспензија од цврста супстанца или течност во гас. Магла, на пример, е суспензија на мали капки од течна вода во воздух, а чадот е суспензија на мали цврсти честички во гасови кои се ослободуваат при горење. И во двата случаи, течните или цврстите честички мора да бидат доволно мали за да останат суспендирани во гасот подолго време. Цврстите честички во аеросол, кои беа во центарот на овој проблем, вообичаено имаат микрометарски или субмикрометарски дијаметар. Со тек на време, цврстите честички од гасот се таложат, паѓајќи на Земјата како сув депозит.

Постоечките методи за следење на транспортот на гасови се несоодветни за изучување на аеросоли. За да се реши проблемот, неопходни се квалитативни и квантитативни информации за определување на изворот на загадувачи и нивниот придонес кон вкупниот сув депозит на дадена локација. Евентуално, методите создадени во ова истражување може да се употребат за разработка на модели кои ги предвидуваат приносите на определени извори на загадување во степенот на загадување на определени локации.

За следење на движењето на загадувачите носени од воздухот, потребен е природен или вештачки маркер (соединение специфично за изворот на загадувачите што се носени од воздух) кој може експериментално да се мери на места оддалечени од изворот. Ограничувањата поврзани со маркерот, според тоа, управуваат со разработката на експерименталната постапка. Тие ограничувања вклучуваат цена на чинење, потреба за детекција на мало количество од маркерот и отсуство на маркерот од други природни извори. Освен тоа, аеросолите се ослободуваат од високо-температурни постројки за согорување кои произведуваат големи количества од многу реактивни соединенија. Маркерот, според тоа, треба да биде и термички

и хемиски стабилен. На база на овој критериум, изотопите на ретките земји, како оние на Nd, беа избрани како маркери. Изборот на маркер, всушност, ја диктира аналитичката метода (термална јонизациона масена спектрометрија или TIMS) за мерење на распространетоста на изотопите од Nd во примероците. За несреќа, масена спектрометрија не е селективна техника. Масениот спектар обезбедува информации за присуството на јони со дадена маса. Меѓутоа не може да прави разлика помеѓу различни јони со иста маса. Поради тоа, изборот на TIMS бара создавање на постапка за раздвојување на маркерот од честичките од аеросол.

Валидацијата на конечниот експериментален протокол беше завршена со спроведување на моделно истражување при кое ^{148}Nd беше ослободен во атмосферата од 100 MW термоелектрана. На 13 локации, оддалечени 20 km од постројката беа собрани примероци. Експерименталните резултати беа споредени со предвидувањата, определени од брзината со која маркерот беше ослободен и позната распределба на ослободените гасови.

Конечно, развојот на оваа постапка не се случи со едно, линеарно поминување низ аналитичкиот пристап. Со развој на истражувањето, се јавуваа проблеми и се правеа модификации, претставувајќи го циклусот низ чекорите 2, 3 и 4 од аналитичкиот пристап.

Беше нагласено, со право, дека аналитичкиот пристап прикажан овде не е единствен за аналитичката хемија, туку е вообичаен за било кој аспект од науката што вклучува анализа.⁸ Ова, повторно, помага да се направи разлика помеѓу хемиската анализа и аналитичка хемија. За други, аналитички ориентирани научници, како физичките хемичари и физико-органските хемичари, главниот нагласок е на проблемот, а резултатите од анализата ги поткрепуваат повеќето цели на истражување вклучувајќи ги фундаменталните истражувања на хемиските или физичките процеси. Суштината на аналитичката хемија, меѓутоа, е во вториот, третиот и четвртиот чекор од аналитичкиот пристап. Покрај поткрепување на пошироките цели на истражувањето со создавање и валидација на аналитички методи, овие методи го дефинираат типот и квалитетот на информациите достапни на другите истражувачи. Понекогаш, успешна аналитичка метода може да доведе до нови проблеми за истражување.

1.В Вообичаени аналитички проблеми

Во делот 1А е нагласено дека аналитичката хемија е повеќе од колекција на квалитативни и квантитативни методи на анализа. Сепак, многу проблеми на кои аналитичките хемичари работат, на крајот вклучуваат или квалитативни или квантитативни мерења. Други проблеми може да се однесуваат на карактеризација на хемиските или физичките својства на примерокот. Конечно, многу аналитички хемичари навлегуваат во фундаменталните истражувања на аналитичките методи. Во овој дел, на кратко ќе се разгледаат овие четири области на анализата.

Многу проблеми во аналитичката хемија започнуваат со потребата да се идентификува она што е присутно во примерокот. Ова е подрачјето на **квалитативна анализа**, каде примерите се однесуваат на идентификација на продуктите од хемиската реакција, испитување на присуство на допинг супстанции во урината од спортист или определување на просторната распределба на Pb на површината од честички во воздухот. Голем дел од историската почетна активност во аналитичката хемија, се однесува на развивање на едноставни хемиски тестови за да се идентификува присуството на неоргански јони или органски функционални групи. Класичните лабораториски курсеви по неорганска и органска квалитативна анализа,⁹ кои сè уште се предаваат во некои школи, се темелат на оваа работа. Денес, повеќето квалитативни анализи употребуваат методи како инфрацрвена спектроскопија, нуклеарно магнетна резонанца и масена спектрометрија. Овие методи на квалитативна

квалитативна анализа
Анализа во која се определува идентитетот на некое соединение во примерокот.

анализа за идентификување на органски и неоргански соединенија се соодветно опфатени на друго место во наставната програма за додипломски студии и нема да се разгледуваат во овој текст.

Можеби најчест вид на задачи што се сретнуваат во аналитичката лабораторија е **квантитативната анализа**. Примери за типични квантитативни анализи вклучуваат елементарна анализа на ново-синтезирани соединенија, мерење на концентрацијата од глукоза во крв или определување на разликата помеѓу концентрацијата на Cr на површината и во внатрешноста од челик. Голем дел од аналитичката работа во клинички, фармацевтски, еколошки и индустриски лаборатории се однесува на создавање на нови методи за определување на концентрацијата на целни видови во комплексни примероци. Повеќето примери во овој текст доаѓаат од областа на квантитативната анализа.

Друга важна област на аналитичката хемија, на која се обрнува внимание во овој текст, е создавањето на нови методи за карактеризација на физички и хемиски својства. Определувањето на хемиска структура, константи на рамнотежа, големина на честички и структура на површина се примери за **карактеризациона анализа**.

Целта на квалитативната, квантитативната и карактеризационата анализа е да се реши проблем поврзан со примерокот. **Фундаменталната анализа**, од друга страна, е насочена кон подобрување на експерименталните методи кои се употребуваат во други области од аналитичка хемија. Проширување и подобрување на теоријата врз која методата се темели, изучување на ограничувањата на методата и разработка на нови и модифицирање на стари методи, се примери на фундаментални изучувања во аналитичка хемија.

квантитативна анализа

Анализа во која се определува колку од некое соединение е присутно во примерок.

карактеризациона анализа

Анализа во која се проценуваат хемиските или физичките својства на примерок.

фундаментална анализа

Анализа чија цел е подобрување на можностите на една аналитичка метода.



1Г КЛУЧНИ ТЕРМИНИ

квалитативна анализа (сѝр. 8)
квантитативна анализа (сѝр. 9)

карактеризациона анализа (сѝр. 9)
фундаментална анализа (сѝр. 9)



1Д ПРЕГЛЕД

Активноста на аналитичките хемичари е насочена кон подобрување на способноста на сите хемичари да изведуваат значајни мерења. Хемичарите кои работат во медицинската хемија, клиничката хемија, форензичката хемија и хемијата на животна средина, како и потрадиционалните области од хемијата, имаат потреба од подобри средства за анализа на материјали. Потребата за работа со помали количества од материјал, со покомплексни материјали, со процеси кои се одвиваат за кусо време како и со соединенија присутни во многу ниски

концентрации се предизвик на аналитичките хемичари да ги подобрат веќе постоечките аналитички методи и да создадат нови аналитички техники.

Типичните проблеми со кои аналитичките хемичари се занимаваат се однесуваат на квалитативни анализи (што е присутно?), квантитативни анализи (колку е присутно?), карактеризациони анализи (кои се хемиските и физичките својства на материјалот?) и фундаментални анализи (како работи оваа метода и како може да се подобри?).



1Г ЗАДАЧИ

- За секоја од следните задачи, укажи дали решението бара квалитативно, квантитативно, карактеризационо или фундаментално истражување. За некои од задачите може да бидат соодветни повеќе од еден вид анализа.
 - Од депонија на штетен отпад истекуваат загадувачи во локалните подземни води.
 - Музеј на уметност е загрижен дека скорешната набавка е плагијат.
 - Обезбедувањето на аеродром има потреба од посигурен метода за детекција на присуството на експлозивни материјали во багаж.
 - Треба да биде определена структурата на штотуку откриен вирус.
 - Потребен е нов визуелен индикатор за киселинско-базни титрации.
 - Според новиот закон, потребна е метода за проценување дали автомобилите емитираат премногу јаглерод моноксид.
- Прочитај неодамнешна статија од колумната „Analytical Approach“, издадена во *Analytical Chemistry*, или статија зададена од твојот професор и напиши есеј сумирајќи ја природата на проблемот и како бил решен. Како водич, потсети се на Слика 1.3 за модел на аналитички пристап.



1Е ПРЕПОРАЧАНА ЛИТЕРАТУРА

Улогата на аналитичка хемија во пошироката дисциплина на хемијата е дискутирана од многу влијателни аналитички хемичари. Следуваат неколку истакнати примери.

Baiulescu, G. E.; Patroescu, C.; Chalmers, R. A. *Education and Teaching in Analytical Chemistry*. Ellis Horwood: Chichester, 1982.

Hieftje, G. M. "The Two Sides of Analytical Chemistry," *Anal. Chem.* **1985**, 57, 256A–267A.

Kissinger, P. T. "Analytical Chemistry—What is It? Who Needs It? Why Teach It?" *Trends Anal. Chem.* **1992**, 11, 54–57.

Laitinen, H. A. "Analytical Chemistry in a Changing World," *Anal. Chem.* **1980**, 52, 605A–609A.

Laitinen, H. A. "History of Analytical Chemistry in the U.S.A.," *Talanta* **1989**, 36, 1–9.

Laitinen, H. A.; Ewing, G. (eds). *A History of Analytical Chemistry*. The Division of Analytical Chemistry of the American Chemical Society: Washington, D.C., 1972.

McLafferty, F. W. "Analytical Chemistry: Historic and Modern," *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 63–64.

Mottola, H. A. "The Interdisciplinary and Multidisciplinary Nature of Contemporary Analytical Chemistry and Its Core Components," *Anal. Chim. Acta* **1991**, 242, 1–3.

Tyson, J. *Analysis: What Analytical Chemists Do*. Royal Society of Chemistry: Cambridge, England, 1988.

Неколку списанија како *Analytical Chemistry*, *Analytica Chimica Acta* и *Talanta* се посветени на објавување научни прилози од пошироката областа на аналитичката хемија. Голем број други списанија (списокот е предолг) се посветени на објавување прилози од само една област на аналитичката хемија.

Тековните истражувања во областите од квалитативна анализа, квантитативна анализа и карактеризациона анализа се издаваат како преглед секоја втора година (чифтен број на години) во „Application Reviews“ од *Analytical Chemistry*.

Тековните истражувања во областите од фундаменталните развојни истражувања се издаваат како преглед секоја втора година (чифтен број на години) во „Fundamentals Reviews“ од *Analytical Chemistry*.



1Ж РЕФЕРЕНЦИ

1. Ravey, M. *Spectroscopy* **1990**, 5(7), 11.
2. de Haseth, J. *Spectroscopy* **1990**, 5(7), 11.
3. Fresenius, C. R. *A System of Instruction in Quantitative Chemical Analysis*. John Wiley and Sons: New York, 1881.
4. Hillebrand, W. F.; Lundell, G. E. F. *Applied Inorganic Analysis*, John Wiley and Sons: New York, 1953.
5. Van Loon, J. C. *Analytical Atomic Absorption Spectroscopy*. Academic Press: New York, 1980.
6. Murray, R. W. *Anal. Chem.* **1991**, 63, 271A.
7. For several different viewpoints see (a) Beilby, A. L. *J. Chem. Educ.* **1970**, 47, 237–238; (b) Lucchesi, C. A. *Am. Lab.* **1980**, October,

113–119; (c) Atkinson, G. F. *J. Chem. Educ.* **1982**, 59, 201–202; (d) Pardue, H. L.; Woo, J. J. *J. Chem. Educ.* **1984**, 61, 409–412; (e) Guarnieri, M. *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 201–203; (f) de Haseth, J. *Spectroscopy* **1990**, 5, 20–21; (g) Strobel, H. A. *Am. Lab.* **1990**, October, 17–24.

8. Hieftje, G. M. *Am. Lab.* **1993**, October, 53–61.

9. See, for example, the following laboratory texts: (a) Sorum, C. H.; Lagowski, J. J. *Introduction to Semimicro Qualitative Analysis*, 5th ed. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1977; (b) Shriner, R. L.; Fuson, R. C.; Curtin, D. Y. *The Systematic Identification of Organic Compounds*, 5th ed. John Wiley and Sons: New York, 1964.



Поглавје 2

Основни средства на аналитичката хемија

Во поглавјата што следуваат ќе бидат прикажани спецификите на аналитичката хемија. Во нив ќе се поставуваат прашања и ќе се даваат одговори на теми како што се „Како се обработуваат експерименталните податоци?“ „Која е сигурноста дека резултатите се точни“ „Како се зема репрезентативен примерок?“ и „Како се прави избор на соодветна аналитичка техника?“. Пред поблиску да се разгледаат овие и други прашања, даден е преглед на нумеричките и експерименталните средства, од важност за аналитичките хемичари.

2А Броеви во аналитичката хемија

Аналитичката хемија, по дефиниција, е квантитативна наука. Дали се определува концентрацијата на хемиските видови во раствор, или се проценува константата на рамнотежа, се мери брзината на реакција или се поставува врската помеѓу структурата на соединението и неговата реактивност, аналитичките хемичари прават мерења и вршат пресметки. Во ова поглавје е даден краток осврт на неколку важни аспекти во врска со употребата на броеви во аналитичката хемија.

2А.1 Основни мерни единици

Ако се дадени следните упатства за лабораториска постапка: „Пренеси 1,5 од примерокот во волуметриска колба од 100 и дополни до марката“, можно ли е да се изведе тоа? Очигледно, овие инструкции се нецелосни бидејќи не се наведени мерните единици. Комплетната инструкција гласи: „Пренеси 1,5 g од примерокот во волуметриска колба од 100 mL и дополни до марката“. Ова е упатство што може лесно да се следи.

Мерењата, вообичаено, се изразуваат преку единици и броеви кои ја изразуваат големината од таа единица. Но, многу различни единици може да се употребат за изразување на исти физички величини. На пример, измерената маса на примерок од 1,5 g може да се изрази и како 0,0033 lb или 0,053 oz. Заради усогласеност и за да се избегнат недоразбирања, научниците употребуваат вообичаена серија од основни единици, од кои неколку се прикажани во табелата 2.1. Овие единици се нарекуваат **SI единици** според *Système International d'Unités*. Другите величини се дефинираат, употребувајќи ги овие основни SI единици. На пример, количеството топлина, добиено за време на хемиска реакција, се мери во џули, [J], каде

$$1 \text{ J} = 1 \frac{\text{m}^2\text{kg}}{\text{s}^2}$$

Во табела 2.2 дадени се други важни изведени SI единици, како и неколку често употребувани не-SI единици.

Хемичарите најчесто работат со величини кои се многу големи или многу мали. Еден мол, на пример, содржи 602.213.670.000.000.000.000.000 честички, а некои аналитички техники може да детектираат и до 0,000000000000001 g од соединение. За поедноставување, овие мерни единици се изразуваат употребувајќи **научна нотација**; прикажано на тој начин, еден мол содржи $6,0221367 \cdot 10^{23}$ честички, а наведената маса е $1 \cdot 10^{-15}$ g. Понекогаш најпогодно е величините да се изразуваат без експоненцијалниот член, заменувајќи го со префикс. Маса од $1 \cdot 10^{-15}$ g е исто што и 1 фемтограм. Во табела 2.3 се прикажани други, вообичаени префикси.

SI единици

Кратенка за *Système International d'Unités*; интернационално договорени единици за величини.

научна нотација

Метода на скратено изразување на многу големи или многу мали броеви, со употреба на десет на степен; на пример 1000 е $1 \cdot 10^3$.

Табела 2.1 Основни SI единици

Величина	Единица	Симбол
маса	килограм	kg
волумен	литар	L
должина	метар	m
температура	келвин	K
време	секунда	s
електрична струја	ампер	A
количество супстанца	мол	мол

Табела 2.2 Други SI и не SI единици

Величина	Единка	Симбол	Еквивалентни SI единици
должина	ангстрем	Å	$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
сила	њутн	N	$1 \text{ N} = 1 \text{ m} \cdot \text{kg/s}^2$
притисок	паскал	Pa	$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg/(m} \cdot \text{s}^2)$
	атмосфера	atm	$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa}$
енергија, работа, топлина	џул	J	$1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}^2$
моќност	ват	W	$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}^3$
полнеж	кулон	C	$1 \text{ C} = 1 \text{ A} \cdot \text{s}$
потенцијал	волт	V	$1 \text{ V} = 1 \text{ W/A} = 1 \text{ m}^2 \cdot \text{kg/(s}^3 \cdot \text{A)}$
температура	Целзиусов степен	°C	$^{\circ}\text{C} = \text{K} - 273.15$
	Фаренхајтов степен	°F	$^{\circ}\text{F} = 1.8(\text{K} - 273.15) + 32$

Табела 2.3 Вообичаени префикси за експоненцијална нотација

Експонент	Префикс	Симбол
10^{12}	тера	T
10^9	гига	G
10^6	мега	M
10^3	кило	k
10^{-1}	деци	d
10^{-2}	центи	c
10^{-3}	мили	m
10^{-6}	микро	μ
10^{-9}	нано	n
10^{-12}	пико	p
10^{-15}	фемто	f
10^{-18}	ато	a

2A.2 Значајни цифри

Со мерењето на физичката величина, се обезбедува информација поврзана и со нејзината големина и со нејзината неопределеност. На пример, ако се мери примерок на вага и неговата маса е запишана како 1,2637 g, претпоставка е дека сите цифри, освен последната, се точно познати. Според претпоставката, последната цифра има неопределеност барем од ± 1 , давајќи апсолутна неопределеност од $\pm 0,0001 \text{ g}$ или релативна неопределеност од

$$\frac{\pm 0.0001 \text{ g}}{1.2637 \text{ g}} \times 100 = \pm 0.0079\%$$

Значајните цифри претставуваат одраз на неопределеноста на физичката величина. Бројот на значајни цифри е еднаков на бројот на цифри во величината, со исклучокот на нулата (0) кога се употребува за определување на местоположбата на децималната запирка; во тој случај, не се смета за значајна. Оваа дефиниција може да биде двосмислена. На пример, колку значајни цифри има бројот 100? Ако

значајни цифри

Цифрите во мерената величина, вклучувајќи ги сите цифри кои се точно познати и една цифра (последната) чија величина е неопределена.

се мери до најблиската стотка, тогаш има само една значајна цифра. Меѓутоа, ако е мерен до најблиската десетка тогаш се опфатени две значајни цифри. За да се избегне двосмисленоста, се употребува научна нотација. Според тоа, $1 \cdot 10^2$ има една значајна цифра, додека $1,0 \cdot 10^2$ има две значајни цифри.

За величините каде се користи логаритам, како pH, бројот на значајни цифри е еднаков со бројот на цифри на десно од децималата, вклучувајќи ги сите нули. Цифрите на лево од децималата не се вклучени како значајни цифри бидејќи тие само покажуваат степените на 10. pH од 2,45, според тоа, содржи две значајни цифри.

Егзактни броеви, како што се стехиометриските коефициенти во хемиските формули или реакции и факторите за претворба на единиците, имаат бесконечен број на значајни цифри. Еден мол од CaCl_2 , на пример, содржи точно два мола од хлор и еден мол од калциум. Во равенството

$$1000 \text{ ml} = 1 \text{ L}$$

двата броеви имаат бесконечен број на значајни цифри.

Мерењето на величината до точниот број на значајни цифри е важно бидејќи покажува колку прецизно се направени мерењата. На пример, при мерење на објект на вага што мери до најблискиот $\pm 0,1 \text{ mg}$, неговата маса е запишана како 1,762 g, наместо 1,7620 g. Ако не се забележи последната нула, која е значајна цифра, изгледа како масата да била определена употребувајќи вага која мери само до најблискиот $\pm 1 \text{ mg}$. Слично, од бирета со скала која го означува секој 0,1 mL може да се отчита најблискиот 0,01 mL. Цифрата на местото од стотинките е последната значајна цифра, што значи мора да се определи нејзината вредност. Ако се прикаже волумен од 12,241 mL изгледа дека скалата на биретата е попрецизна од тоа што вистински е, со поделци помеѓу секој 0,01 mL.

Значајните цифри се важни и затоа што го насочуваат забележувањето на резултатите од анализа. Кога се користи величина во пресметките, резултатот од таа пресметка не може да биде посигурен од неопределеноста на величината. Едноставно кажано, резултатот од анализата не може да биде посигурен од најнесигурното мерење вклучено во анализата.

Како општо правило, математички операции со собирање и одземање се изведуваат до последните цифри што се значајни за сите броеви вклучени во пресметката. Според тоа, сумата од 135,621, 0,33 и 21, 2163 е 157,17 бидејќи последната цифра која е значајна за сите броеви е на местото од стотинките.

$$135,621 + 0,33 + 21,2163 = 157,1673 = 157,17$$

Кога се множи и дели, општо правило е дека резултатот содржи ист број на значајни цифри како и оној број во пресметката кој има најмалку значајни цифри. Според тоа,

$$\frac{22,91 \times 0,152}{16,302} = 0,21361 = 0,214$$

Меѓутоа, важно е да се запомни дека овие правила се само општи насоки. Она што се запазува при пресметките, не е бројот на значајни цифри, туку апсолутната неопределеност кога се работи за собирање или одземање, и релативната неопределеност, за случај на множење или делење. На пример, во следната пресметка се прикажува одговор до точниот број на значајни цифри, и покрај тоа што го нарушува општото правило кое беше кажана претходно.

$$\frac{101}{99} = 1,02$$

Бидејќи релативната неопределеност во двете величини е приближно 1 % (101 ± 1 , 99 ± 1), релативната неопределеност во крајниот одговор мора да биде приближно 1 %.

Забележувањето на одговорот само со две значајни цифри (1,0), како што бара општото правило, подразбира релативна неопределеност од 10 %. Точниот одговор, со три значајни цифри, ја дава очекуваната релативна неопределеност. Во поглавје 4 е прикажан потемелен приод кон неопределеноста и нејзината важност во забележувањето на резултатите од анализа.

Конечно, за да се избегнат грешки во заокружувањето, добар приод е да се задржи најмалку една дополнителна значајна цифра низ пресметките. Оваа практика се применува во овој учебник. Уште подобро е да се работи со добар научен калкулатор кој дозволува долги пресметки без запишување на интермедијарни вредности. Кога пресметката е завршена, крајниот одговор може да се заокружи на точниот број значајни цифри употребувајќи ги следните едноставни правила.

1. Последната значајна цифра останува непроменета, ако таа и цифрите што следат по неа се помали од половината на следниот поголем број; од тука, заокружувањето на 12,442 на најблиската десетинка дава 12,4 бидејќи 0,442 е помала од половината помеѓу 0,400 и 0,500.
2. Последната значајна цифра се зголемува за 1 ако таа со цифрите што следат се поголеми од половината до следниот поголем број; според тоа, заокружувањето на 12,476 на најблиската десетинка дава 12,5 бидејќи 0,476 е поголема од половината помеѓу 0,400 и 0,500.
3. Ако последната значајна цифра и цифрите кои следат се точно на половината до следниот поголем број, тогаш последната значајна цифра се заокружува на најблискиот чифтен број; според тоа, заокружувањето на 12,450 на најблиската десетинка дава 12,4, но заокружувањето на 12,550 на најблиската десетинка дава 12,6. Заокружувањето на ваков начин спречува воведување на пристрасност, бидејќи заокружувањето е понекогаш нагоре понекогаш надолу.

2Б Начини за изразување на концентрација

Концентрација* е општа мерна единица со која се прикажува количеството растворена супстанца во познато количество од раствор

$$\text{Концентрација} = \frac{\text{количество од растворена супстанца}}{\text{познато количество од раствор}} \quad 2.1$$

Иако термините „растворена супстанца“ и „раствор“ често се поврзуваат со течни примероци, тие, може да се прошират и за примероци во гасна и цврста фаза. Реалните единици за прикажување на концентрацијата зависат од тоа како се мери количеството на растворена супстанца и растворувачот. Во табела 2.4¹ се прикажани најчестите единици за концентрација.

2Б.1 Моларност и формалност

Обете, моларност и формалност, ја изразуваат концентрацијата како молови од растворена супстанца на литар раствор. Но постои суптилна разлика помеѓу моларноста и формалноста. **Моларност** е концентрацијата на определен хемиски вид во растворот. **Формалност**, од друга страна, е вкупната концентрација на супстанцата во растворот, без обзир на специфичните хемиски форми. Нема разлика помеѓу моларноста и формалноста на една супстанца ако таа се раствора без дисоцијација на јони. Моларната концентрација на раствор од глюкоза, на пример, е иста со нејзината формалност.

За супстанците што се јонизираат во раствор, како NaCl, моларноста и формалноста се различни. На пример, растворувајќи 0,1 mol NaCl во 1 L вода се добива раствор што содржи 0,1 mol Na⁺ и 0,1 mol Cl⁻. Моларноста од NaCl, според тоа, е нула бидејќи во суштина нема недисоциран NaCl во раствор.

* Ваквото претставување на концентрацијата не е според препораките на IUPAC. За повеќе детали и насоки за препорачаните начини на изразување на состав и концентрација на раствори, погледнете во E.R. Cohen, T. Cvitaš, J.G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, A.J. Thor, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, Third Edn., IUPAC 2007, RSC Publishing, 2007.

концентрација

Израз што го покажува релативното количество од растворената супстанца на единичен волумен или единична маса на раствор.

моларност

Бројот молови од растворена супстанца на литар раствор (M)

формалност

Бројот молови од растворена супстанца, без обзир на хемиските форми, на литар раствор (F).

Табела 2.4 Вообичаени начини за запишување на концентрација		
Име	Единици	Симбол
моларност	<u>молови од растворена супстанца</u> литри од раствор	M
формалност	<u>молови од растворена супстанца</u> литри од раствор	F
нормалност	<u>број еквиваленти од растворена супстанца</u> литри од раствор	N
молалност	<u>молови од растворена супстанца</u> kg од растворуван	m
масен %	<u>g од растворена супстанца</u> 100 g раствор	% w/w
волуменски %	<u>ml од растворена супстанца</u> 100 mL раствор	% v/v
маса-на-волумен %	<u>g од растворена супстанца</u> 100 mL раствор	% w/v
делови од милион	<u>g од растворена супстанца</u> 10^6 g раствор	ppm
делови од милијарда	<u>g од растворена супстанца</u> 10^9 g раствор	ppb

Наместо тоа, растворот има 0,1 M од Na^+ и 0,1 mol од Cl^- . Формалноста од NaCl, меѓутоа, е 0,1 F бидејќи ја претставува вкупната количина од NaCl во растворот. Ригорозната дефиниција за моларноста, независно од последиците, е сосема игнорирана во тековната литература, како и во овој текст. Кога се вели дека раствор има 0,1 M NaCl, се подразбира дека се состои од Na^+ и Cl^- јони. Единицата за формалност се употребува единствено кога овозможува појасен опис на хемијата на раствори.

Моларните концентрации се употребуваат толку често што често се користи симболичка нотација за поедноставување на нивните изрази во равенствата и пишувањето. Употребата на средни загради околу еден вид укажува дека се однесува на моларната концентрација на тој вид. Според тоа, $[\text{Na}^+]$ се чита како „моларна концентрација од натриумови јони“.

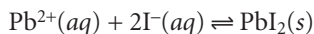
2Б.2 Нормалност

Нормалноста е постара единица за концентрација која што, иако некогаш често употребувана, во денешните лаборатории е најчесто занемарена. Нормалноста сè уште се употребува во некои учебници за аналитички методи и, поради тоа, корисно е да се разбере нејзиното значење. На пример, нормалноста се употребува како единица за концентрација во *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*,¹ често употребуван извор на аналитички методи во еколошките лабораториите.

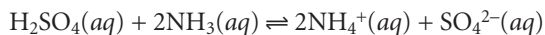
Нормалноста го користи хемискиот еквивалент, кој е количество од еден хемиски вид кој стехиометриски реагира со друг хемиски вид. Треба да се забележи дека оваа дефиниција го прави еквивалентот, а со тоа и нормалноста, функција од хемиската реакција во која учествуваат дадените хемиски видови. Иако раствор од H_2SO_4 има фиксна моларност, нејзината нормалност зависи од конкретна реакција.

нормалност
Бројот на еквиваленти од растворена супстанца на литар од раствор (N).

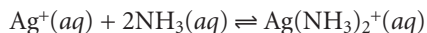
Бројот на **еквиваленти**, n , зависи од реакционата единка, што го претставува оној дел од хемискиот вид што е вклучен во реакцијата. Во таложните реакции, на пример, реакциона единка е полнежот од катјонот или анијонот вклучен во реакцијата; според тоа за реакцијата



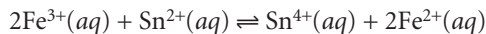
$n=2$ за Pb^{2+} и $n=1$ за I^{-} . Во киселинско-базни реакции, реакционата единка е бројот од H^{+} јони донирани од киселината или примени од базата. За реакцијата помеѓу сулфурна киселина и амонијак



се наоѓа дека $n=2$ за H_2SO_4 и $n=1$ за NH_3 . За реакции на градење комплекси, реакционата единка е бројот на електронски двојки кои може да бидат примени од металот или донирани од лигандот. Во реакцијата помеѓу Ag^{+} и NH_3



вредноста на n за Ag^{+} е 2, а онаа за NH_3 е 1. Конечно, во оксидационо-редукционите реакции, реакционата единка е бројот на електрони испуштени од редукциониот реагенси или примени од оксидациониот реагенси; според тоа, за реакцијата



$n=1$ за Fe^{3+} и $n=2$ за Sn^{2+} . За определувањето на бројот на еквиваленти за хемискиот вид потребно е разбирање на начинот на кој учествува во реакцијата.

Нормалноста е бројот на **маси на еквивалент** (E) на единица волумен и, исто како и формалноста, не зависи од образувањето на соединението. Маса на еквивалент е дефинирана како однос од **моларната маса** на хемиското соединение и бројот на еквиваленти

$$EW = \frac{M}{n}$$

Од тука, постојат следните едноставни релации помеѓу нормалноста и моларноста.

$$N = n \times M$$

Во примерот 2.1 е прикажана врската помеѓу хемиската реактивност, масата на еквивалентот и нормалноста.

еквивалент

Молови од хемиски вид што донираат една реакциона единка.

маса на еквивалент

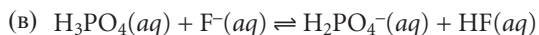
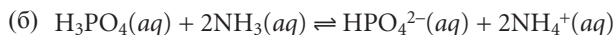
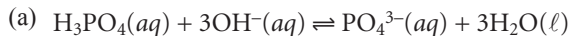
Маса од соединение кое содржи еден еквивалент (E).

моларна маса

Масата од соединение кое содржи еден мол (M).

ПРИМЕР 2.1

Пресметај ја еквивалентната маса и нормалноста за раствор од 6,0 М H_3PO_4 ако се дадени следните реакции:



РЕШЕНИЕ

За фосфорна киселина, бројот на еквиваленти е еднаков со бројот на H^{+} јони донирани на базата. За реакциите под (а), (б) и (в) бројот на еквиваленти е 3, 2 и 1, соодветно. Според тоа, пресметаните еквивалентни маси и нормалности се

$$\begin{array}{ll}
 \text{а)} & E = \frac{M}{n} = \frac{97,994}{3} = 32,665 \quad N = n \times M = 3 \times 6,0 = 18 \text{ N} \\
 \text{б)} & E = \frac{M}{n} = \frac{97,994}{2} = 48,997 \quad N = n \times M = 2 \times 6,0 = 12 \text{ N} \\
 \text{в)} & E = \frac{M}{n} = \frac{97,994}{1} = 97,994 \quad N = n \times M = 1 \times 6,0 = 6,0 \text{ N}
 \end{array}$$

2Б.3 Молаљност

Молаљноста се употребува во термодинамички пресметки, каде е нужна единица која не зависи од температурата. Моларноста, формалноста и нормалноста зависат од волуменот на растворот во кој е растворена супстанцата, па според тоа, неговата моларна, формална и нормална концентрација ќе се менува како функција од температурата. Со употреба на масата од растворувачот наместо неговиот волумен, добиената концентрација не зависи од температурата.

2Б.4 Масен, волуменски и маса-на-волумен однос*

Масен процент* (% w/w), **волуменски процент*** (% v/v) и **маса-на-волумен процент*** (% w/v) го изразуваат составот како единици од растворена супстанца на 100 единици примерок. Раствор, во кој растворената супстанца содржи 23 % w/v содржи 23 g растворена супстанца на 100 mL раствор.

Делови од милион (ppm) и **делови од милијарда** (ppb) се масени односи од грами растворена супстанца на еден милион или една милијарда грами од примерок. На пример, челик со содржина на Mn од 450 ppm содржи 450 µg Mn на секој грам од челик. Под претпоставка дека густината на водниот раствор е 1,00 g/mL, концентрацијата на растворот може да се изрази во делови од милион или делови од милијарда, употребувајќи ги следните релации.

$$\begin{aligned}
 \text{ppm} &= \frac{\text{mg}}{\text{литар}} = \frac{\mu\text{g}}{\text{mL}} \\
 \text{ppb} &= \frac{\mu\text{g}}{\text{литар}} = \frac{\text{ng}}{\text{mL}}
 \end{aligned}$$

За гасови, вообичаениот волуменски однос е делови од милион. Според тоа, концентрација на хелиум од 6,3 ppm значи дека еден литар воздух содржи 6,3 µL He.

2Б.5 Претворба на единиците за концентрација*

Единици за концентрација* кои најчесто се сретнуваат во аналитичката хемија се моларност, масен процент, волуменски процент, маса-на-волумен процент, делови од милион и делови од милијарда. Препознавајќи ја општата дефиниција за концентрација, дадена во равенство 2.1, лесно е да се претвора помеѓу единиците за концентрација.

Пример

ПРИМЕР 2.2

Концентриран воден раствор од амонијак е со 28,0 % w/w NH₃ и има густина од 0,899 g/mL. Колку е моларната концентрација од NH₃ во растворот?

РЕШЕНИЕ

$$\frac{28,0 \text{ g NH}_3}{100 \text{ g раствор}} \cdot \frac{0,899 \text{ g раствор}}{\text{mL раствор}} \cdot \frac{1 \text{ мол NH}_3}{17,04 \text{ g NH}_3} \cdot \frac{1000 \text{ mL}}{\text{литар}} = 14,8 \text{ M}$$

*Ваквото претставување на составот и концентрацијата на растворот не е според препораките на IUPAC. За повеќе детали и насоки за препорачаните начини на изразување на состав и концентрација, погледнете во E.R. Cohen, T. Cvitaš, J.G. Frey, B. Holmström, K. Kuchitsu, R. Marquardt, I. Mills, F. Pavese, M. Quack, J. Stohner, H. L. Strauss, M. Takami, A.J. Thor, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, Third Edn., IUPAC 2007, RSC Publishing, 2007.

молаљност

Број на молови од растворена супстанца на килограм растворувач (*m*).

масен процент*

Грами од растворена супстанца на 100 g раствор (% w/w).

волуменски процент*

Милилитри од растворена супстанца на 100 mL раствор (% v/v).

маса-на-волумен процент*

Грами од растворена супстанца на 100 mL од раствор (% w/v).

делови од милион

Микрограми од растворена супстанца на грам од раствор; за водни раствори, единиците често се изразуваат како милиграми од растворена супстанца на литар од раствор (ppm).

делови од милијарда

Нанограми од растворена супстанца на грам од раствор; за водни раствори единиците често се изразуваат како микрограми од растворена супстанца на литар од раствор (ppb).

ПРИМЕР 2.3

Максимално дозволената концентрација од хлориди во водата за пиење од јавните водоводи е $2,50 \cdot 10^2$ ppm Cl^- . Кога оваа граница е надмината, водата добива особен солен вкус. Колку е концентрацијата во молови од Cl^- /литар?

РЕШЕНИЕ

$$\frac{2,50 \cdot 10^2 \text{ mg Cl}^-}{\text{L}} \cdot \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}^-}{35,453 \text{ g Cl}^-} = 7,05 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

2Б.6 р-функции

Понекогаш не е погодно да се употребуваат единиците за концентрација од табела 2.4. На пример, за време на некоја реакција, концентрацијата од реактантот може да се промени за неколку реда на големина. Ако графички се следи токот на реакцијата, може да се нанесе концентрацијата од реактантот како функција од времето или како функција од волуменот на додадениот реагенс во реакцијата. Таков е случајот на слика 2.1, каде моларната концентрација од H^+ е нанесена (у-оска на левата страна од сликата) како функција од волуменот од NaOH додаден во растворот од HCl. Почетната $[\text{H}^+]$ е 0,10 M, а после додавањето на 75 mL NaOH, таа изнесува $5,0 \cdot 10^{-13}$. Лесно се следат промените на $[\text{H}^+]$ за време на првите 14 додавања од NaOH. Но, за последните десет додавања од NaOH, промените на $[\text{H}^+]$ се многу мали за да се забележат.

Кога се работи со концентрации кои се распространети на повеќе реда на големина, погодно е концентрацијата да се изрази како **р-функција**. р-функцијата од бројот X се запишува како pX и е дефинирана како

$$\text{pX} = -\log(X)$$

Според тоа, pH на раствор кој има 0,10 M H^+ е

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(0,10) = 1,00$$

и pH на $5,0 \cdot 10^{-13}$ M H^+ е

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = -\log(5,0 \times 10^{-13}) = 12,30$$

Слика 2.1 покажува како нанесувањето на pH наместо $[\text{H}^+]$ овозможува повеќе детали во врска со тоа како концентрацијата од H^+ се менува со додавање на NaOH.

р-функција

Функција од формата pX, каде .

$$\text{pX} = -\log(X).$$

ПРИМЕР 2.4

Колку е pNa на раствор од $1,76 \cdot 10^{-3}$ M Na_3PO_4 ?

РЕШЕНИЕ

Бидејќи секој мол од Na_3PO_4 содржи три молови од Na^+ , концентрацијата од Na^+ е

$$[\text{Na}^+] = \frac{3 \text{ mol Na}^+}{\text{mol Na}_3\text{PO}_4} \cdot 1,76 \cdot 10^{-3} \text{ M} = 5,28 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

и pNa е

$$\text{pNa} = -\log[\text{Na}^+] = -\log(5,28 \cdot 10^{-3}) = 2,277$$

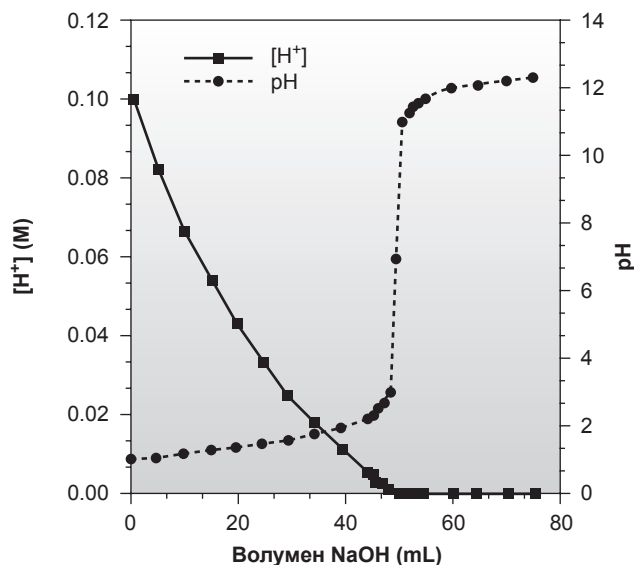
**Слика 2.1**

График на зависноста на $[H^+]$ и pH од волуменот од NaOH за реакцијата на 0,10 M HCl со 0,10 M NaOH.

Пример

ПРИМЕР 2.5

Колку е $[H^+]$ на раствор кој има pH од 5,16?

РЕШЕНИЕ

Концентрацијата од $[H^+]$ е

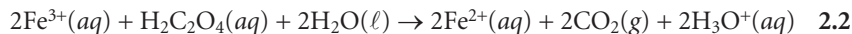
$$pH = -\log[H^+] = 5,16$$

$$\log[H^+] = -5,16$$

$$[H^+] = \text{antilog}(-5,16) = 10^{-5,16} = 6,9 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

2B Стехиометриски пресметки

Израмнетата хемиска реакција ги покажува квантитативните односи помеѓу моловите од реактантите и продуктите. Многу аналитички пресметки се темелат на овие стехиометриски односи. На пример, определувањето количество оксална киселина, $H_2C_2O_4$, во зеље. Една од методите за оваа анализа се темели на реакцијата, при која оксалната киселина се оксидира до CO_2 .



Израмнетата хемиска реакција ги дава стехиометриските односи помеѓу потрошените молови од Fe^{3+} и моловите од оксална киселина што биле анализирани во примерокот; според тоа, еден мол од оксална киселина реагира со два мола од Fe^{3+} . Како што е прикажано во пример 2.6, израмнетата хемиска реакција може да се употреби за определување на количеството оксална киселина во примерокот, бидејќи е позната информацијата за бројот на молови од Fe^{3+} .

ПРИМЕР 2.6

Количеството оксална киселина во примерок од зеље се определува преку реакција со Fe^{3+} , како што е прикажано во реакцијата 2.2. Во типична анализа, оксалната киселина од 10,62 g зеље се екстрахира со соодветен растворувач. За целосната оксидација на оксалната киселина до CO_2 се троши 36,44 mL 0,0130 M Fe^{3+} . Колкав е масениот процент од оксална киселина во примерокот?

РЕШЕНИЕ

Се започнува со пресметување на моловите од Fe^{3+} употребени во реакцијата

$$\frac{0,0130 \text{ mol Fe}^{3+}}{\text{L}} \cdot 0,03644 \text{ L} = 4,747 \cdot 10^{-4} \text{ mol Fe}^{3+}$$

Моловите од оксална киселина кои реагирале со Fe^{3+} , според тоа, се

$$4,747 \cdot 10^{-4} \text{ mol Fe}^{3+} \cdot \frac{1 \text{ mol C}_2\text{H}_2\text{O}_4}{2 \text{ mol Fe}^{3+}} \cdot 0,03644 \text{ L} = 2,369 \cdot 10^{-4} \text{ mol C}_2\text{H}_2\text{O}_4$$

Претворајќи ги моловите од оксална киселина во грами од оксална киселина

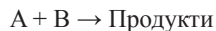
$$2,369 \cdot 10^{-4} \text{ mol C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot \frac{90,03 \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O}_4}{\text{mol C}_2\text{H}_2\text{O}_4} \cdot 0,03644 \text{ L} = 2,132 \cdot 10^{-2} \text{ g оксална киселина}$$

Со претворањето во масени проценти, се добива застапеноста на оксалната киселина во примерокот од зеље како

$$\frac{2,132 \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O}_4}{10,62 \text{ g зеље}} \cdot 100 = 0,201 \% \text{ w/w C}_2\text{H}_2\text{O}_4$$

Во анализата од примерот 2.6, оксалната киселина е застапена во потребната, за пресметка, форма. Во многу аналитички методи, определуваното соединение мора да се преведе во поинаква форма пред да се отпочне со анализата. На пример, според една метода за квантитативна анализа на тетраетилтиурам дисулфид ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$), активната состојка во лекот Antabuse (дисулфирам), потребна е S да се оксидира до SO_2 ; SO_2 се воведува низ H_2O_2 за да се добие H_2SO_4 , за потоа да следи киселинско-базна титрација на H_2SO_4 со NaOH. Иако може да се напишат и израмнат хемиските реакции за секој од овие чекори, често е полесно да се примени принципот на еднаквост на реакционите единици.

Реакциона единица е оној дел од хемиското соединение што е вклучен во реакцијата. На пример, општа неизрамнета хемиска реакција



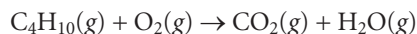
Според правилото на еднаквоста на реакционите единици, потребно е бројот на реакционите единици поврзани со реактантот A да биде еднаков со бројот на реакционите единици поврзани со реактантот B. Преведувањето на оваа изјава во математичка форма дава

$$\frac{\text{број на реакциони единици од A} \times \text{молови од A}}{\text{број на реакциони единици од B} \times \text{молови од B}} = 2.3$$

Ако е познат бројот на молови од A, како и бројот на реакционите единици поврзани со A и B, може да се пресметаат моловите од B. Треба да се истакне дека еднаквоста на реакционите единици, како што е дефинирано во равенството 2.3, се однесува само за двете дадени соединенија. Има пет важни приода кои вклучуваат еднаквост на реакционите единици: маса, полнеж, протони, електронски двојки и електрони.

2B.1 Еднаквост на масите

Наједноставниот приод за разбирање е еднаквоста на масите. Освен за јадрените реакции, вкупната маса на елементот на крајот од реакцијата мора да биде иста со онаа присутна на почетокот од реакцијата; според тоа, елементот служи како најфундаментална реакциона единка. На пример, горењето на бутан при што се добива CO_2 и H_2O , за кое неизрамнетата реакција е



Целокупниот јаглерод во CO_2 потекнува од бутанот, според тоа јаглеродот може да се избере како реакциона единка. Бидејќи во бутанот има четири јаглеродни атоми, а еден јаглероден атом во CO_2 , се запишува

$$4 \cdot \text{молови од } \text{C}_4\text{H}_{10} = 1 \cdot \text{мол од } \text{CO}_2$$

Водородот, исто така, може да се одбере за реакциона единка, бидејќи сите водороди од бутан завршуваат во H_2O , добиена за време на горењето. Според тоа, може да се запише

$$10 \cdot \text{молови од } \text{C}_4\text{H}_{10} = 2 \cdot \text{молови од } \text{H}_2\text{O}$$

Иако масата од кислородот се запазува за време на реакцијата, не може да се примени равенството 2.3 бидејќи O_2 потрошен за време на горењето не завршува само во еден продукт.

Еднаквост на масите, може, внимателно да се примени и на групи од атоми. На пример, амониум јонот, NH_4^+ , може да се исталожи како $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Изборот на NH_4^+ како реакциона единка дава

$$2 \cdot \text{молови од } \text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 1 \cdot \text{мол од } \text{NH}_4^+$$

2B.2 Еднаквост на полнеж

Стехиометријата помеѓу два реактанти во таложна реакција е управувана од еднаквоста на полнежот, при што треба да биде еднаков вкупниот полнеж на катјоните со вкупниот полнеж на анјоните во талогот. Реакционите единки во реакциите на таложење, според тоа, се апсолутните вредности од полнежите на катјонот и анјонот, кои го образуваат талогот. Применувајќи го равенството 2.3 на талогот од $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, образуван од реакцијата помеѓу Ca^{2+} и PO_4^{3-} , се запишува

$$2 \cdot \text{молови од } \text{Ca}^{2+} = 3 \cdot \text{молови од } \text{PO}_4^{3-}$$

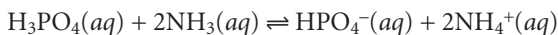
2B.3 Еднаквост на протони

Во киселинско-базните реакции, протонот е реакционата единка. За една киселина, бројот на реакционите единки е даден со бројот на протони кои може да бидат донирани на базата; а за базата, бројот на реакциони единки е бројот на протони кои базата може да ги прими од киселината. Во реакција помеѓу H_3PO_4 и NaOH , на пример, слабата киселина H_3PO_4 може да ги донира нејзините три протони на NaOH , додека силната база NaOH може да прими само еден протон. Според тоа, се запишува

$$3 \cdot \text{молови од } \text{H}_3\text{PO}_4 = 1 \cdot \text{мол од } \text{NaOH}$$

Бројот на реакционите единки, поврзани со киселината и базата треба внимателно да се определува. Бројот на реакциони единки за една киселина, на пример, не зависи само од тоа колку киселински протони се присутни, но и од тоа

колку од тие протони се способни да реагираат со дадената база. Во реакцијата помеѓу H_3PO_4 и NH_3



за еднаквоста на протони се запишува

$$2 \cdot \text{молови од } \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{молови од } \text{NH}_3$$

2В.4 Еднаквост на електронски двојки

Кај реакциите на градење на комплекси, реакционите единици се електронските двојки. За металот, бројот на реакциони единици е бројот на координациони места, достапни за сврзување, на лигандите. За лигандот, бројот на реакциони единици е еднаков со бројот на електронски двојки кои може да се донираат на металот. Една од најважните аналитички реакции на градење на комплекси е онаа помеѓу етилендиамминететраоцетната киселина (EDTA), која може да донира 6 електронски двојки и метален јон, на пр. Cu^{2+} ; со 6 координациони места, според тоа

$$6 \cdot \text{молови од } \text{Cu}^{2+} = 6 \cdot \text{молови од EDTA}$$

2В.5 Еднаквост на електрони

Во редокс реакции, реакционата единица е електрон пренесен од редуциониот реагенси на оксидациониот реагенси. Бројот на реакционите единици за редуциониот реагенси е еднаков со бројот на оддадени електрони за време на неговата оксидација. За оксидациониот реагенси, бројот на реакциони единици е даден со бројот на електрони потребни да предизвикаат негова редуција. Во реакцијата помеѓу Fe^{3+} и оксалната киселина (реакција 2.2), на пример, Fe^{3+} се редуцира од 1 електрон. Секој јаглороден атом од оксалната киселина на почетокот од реакцијата е присутен во оксидациона состојба +3, додека јаглородниот атом во CO_2 е во оксидациона состојба +4. Според тоа, може да се запише

$$1 \cdot \text{мол од } \text{Fe}^{3+} = 2 \cdot \text{молови од } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Треба да се забележи дека молите од оксална киселина се множат со 2, бидејќи има два јаглородни атоми, од кои секој се редуцира со по 1 електрон.

2В.6 Употребување на принципите на еднаквост во стехиометриските задачи

Како што е прикажано во следните примери, примената на принципите на еднаквост ги поедноставува стехиометриските пресметки.

ПРИМЕР 2.7

Да се преработи примерот 2.6 употребувајќи ги принципите за еднаквост:

РЕШЕНИЕ

Од еднаквоста на електроните, за оваа редокс реакција потребно е да

$$\text{молови од } \text{Fe}^{3+} = 2 \cdot \text{молови од } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

што може да се изрази преку запишување на молите како производ од моларноста и волуменот или грамите на моларна маса.

$$c_{\text{Fe}^{3+}} \times V_{\text{Fe}^{3+}} = \frac{2 \times g_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}$$

Решавајќи за g од $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ се добива

$$\frac{c_{\text{Fe}^{3+}} \times V_{\text{Fe}^{3+}} \times M_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{2} = \frac{(0,0130 \text{ M})(0,03644 \text{ L})(90,03 \text{ g/mol})}{2}$$

$$= 2,132 \times 10^{-2} \text{ g H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

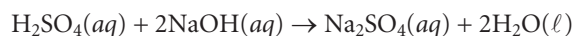
а волуменскиот процент од оксална киселина е

$$\frac{2,132 \times 10^{-2} \text{ g C}_2\text{H}_2\text{O}_4}{10,62 \text{ g зеље}} \times 100 = 0,201\% \text{ w/w C}_2\text{H}_2\text{O}_4$$

Пример

ПРИМЕР 2.8

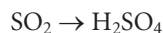
Во квантитативната аналитичка метода за тетраетилтиурам дисулфид, $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$ (Antabuse), се врши оксидација на сулфурот до SO_2 и спроведување на добиениот SO_2 низ H_2O_2 за да се добие H_2SO_4 . H_2SO_4 потоа реагира со NaOH според реакцијата



Со примена на соодветни принципи за еднаквост, да се изведат равенствата што ги поврзуваат моловите од $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$ со моловите од NaOH. Колкав е масениот процент од $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$ во примерокот од Antabuse, ако H_2SO_4 добиена од 0,4613 g примерок реагира со 34,85 mL од 0,02500 M NaOH?

РЕШЕНИЕ

Неизрамнетите хемиски реакции на претворање на $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$ во H_2SO_4 се



Со примена на принципот за еднаквост на маса, се добива

$$4 \cdot \text{молови од на } \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4 = \text{молови од } \text{SO}_2 = \text{молови од } \text{H}_2\text{SO}_4$$

Од принципот за еднаквост на протони, за реакцијата на H_2SO_4 со NaOH се добива

$$2 \cdot \text{молови од } \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{молови од NaOH}$$

Собирањето на двете равенства, го дава следното стехиометриско равенство помеѓу $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$ и NaOH

$$8 \cdot \text{молови од } \text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4 = \text{молови од NaOH}$$

Правејќи соодветни замени за моловите од $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$ и моловите од NaOH се добива

$$\frac{8 \times g_{\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4}}{M_{\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4}} = c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}$$

Решавајќи за g $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$ се добива

$$g_{\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4} = \frac{1}{8} \times c_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4}$$

$$\frac{1}{8} (0,02500 \text{ M})(0,03485 \text{ L})(296,54 \text{ g/mol}) = 0,032295 \text{ g C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4$$

Масениот процент од $C_{10}H_{20}N_2S_4$ во примерокот, според тоа, е

$$\frac{0.32295 \text{ g } C_{10}H_{20}N_2S_4}{0.4613 \text{ g примерок}} \times 100 = 7.001\% \text{ w/w } C_{10}H_{20}N_2S_4$$

2Г Основен прибор и инструменти

Мерењата се вршат употребувајќи соодветен прибор или инструменти. Опсегот на прибор и инструменти што се употребуваат во аналитичката хемија е импресивен, и опфаќа од едноставни и ефтини, до комплексни и скапи. Со два исклучоци, разгледувањето на приборот и инструментите е сместено во оние поглавја, каде што е дадена нивната примена. Во овој дел се прикажани само инструментите кои се употребуваат за мерење маса и мноштвото прибор за мерење на волумен, што се важни за сите аналитички техники.

2Г.1 Инструменти за мерење маса

За мерење на масата на објектот најчесто се употребува **вага**. Најчестиот вид на вага е електронска вага, каде тасот е поставен над електромагнет (слика 2.2). Примерокот што треба да се вага се става на тасот за примерок, поместувајќи го тасот надолу со сила еднаква на производот од масата на примерокот и земјината гравитација. Вагата го забележува ова движење надолу и создава против сила употребувајќи електромагнет. Струјата потребна за добивање на оваа сила е пропорционална со масата од објектот. Типична електронска вага има капацитет од 100-200 g и мери маса до најблискиот $\pm 0,01$ до ± 1 mg.

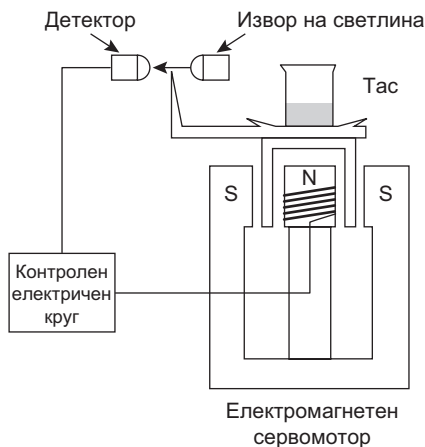
Друг вид на вага е вага со еден тас и нееднаков лост (слика 2.3). Кај оваа механичка вага, тасот и серијата подвижни стандардни тегови, од една страна од лостот, се урамнотежени со фиксирана противтежа, на другата страна од лостот. Самиот лост е поставен на потпора со остар раб. Со ставање на примерокот на тасот, се поместува лостот од неговата рамнотежна точка. Стандардни тегови се додаваат сè додека лостот не се врати во рамнотежа. Збирот од масата на додадените тегови е еднаков со масата од примерокот. Капацитетите и ограничувањата на мерењето со овие ваги се споредливи со електронските ваги.

вага

Апарат што се употребува за мерење маса



а)



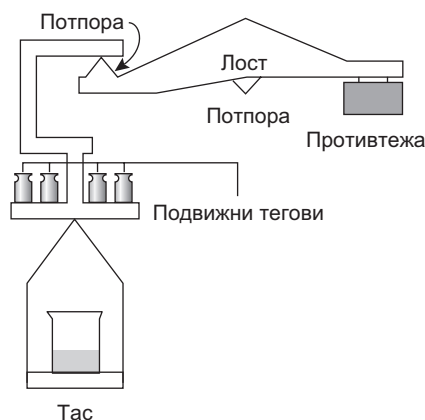
б)

Слика 2.2

(а) Слика од типична електронска вага.
(б) Шематски приказ на електронска вага; ставањето на примерокот го поместува тасот надолу, дозволувајќи повеќе светлост да дојде до детекторот. Контролниот електричен круг го наведува електромагнетниот сервомотор да создаде против сила, со која примерокот се подигнува нагоре, се додека на детекторот не се постигне почетниот интензитет на светлина.

Слика 2.3

Шематски приказ на механичка вага со еден лост.



Масата на примерокот се определува од разлика. Ако материјалот кој се вага не е осетлив на влага, чист и сув сад се става на вагата. Масата од овој сад се нарекува **тара**. Голем дел од вагите овозможуваат автоматско одземање на тарата (тарирање), за да се отчита нулта маса. Потоа примерокот се пренесува во садот, новата маса се мери и масата од примерокот се определува со одземање на тарата. Примероците кои апсорбираат влага од воздух се вагаат поинаку. Примерокот се става во покриен сад за мерење и се определува нивната заедничка маса. Дел од примерокот се пренесува во друг сад и се вага садот со остатокот од примерокот. Разликата помеѓу овие две маси ја дава масата на пренесениот примерок.

Грешките при мерење на масата на објектот се минимизираат ако се применат неколку важни предострожности. Вагите треба да се сместени на цврсти подлоги за да се минимизира ефектот на вибрации од околината и треба да се одржуваат во рамна положба. Аналитичките ваги се толку осетливи што може да измерат маса на отисок од прст. Поради ова, материјалите кои се сместуваат на вагата треба да се допираат употребувајќи ракавици или лабораториски марамчиња. Примероци од испарливи течности треба да се вагаат во затворен сад за да се избегне загубата на примерокот заради испарување. Струењето на воздухот значително може да влијае на мерењето на примерок. За да се избегнат струењата на воздухот, при вагање, стаклените врати од вагата треба да бидат затворени односно стаклениот штитник од вагата треба да биде поставен на место. Примерок кој е поладен или потопол од околниот воздух создава конвексни воздушни струи кои неповолно влијаат на мерењето. И на крај, примероците кои се сушени во сушилица, треба да се чуваат во ексикатор за да се спречи повторно апсорбирање на влага од атмосферата.

2Г.2 Прибор за мерење волумен

Во аналитичката хемија се користи мноштво стаклен прибор за мерење волумен; неколку примери се прикажани на слика 2.4. Во зависност од потребната точност при мерењето волумен, зависи и видот на употребениот стаклен прибор. За приближно мерење на волуменот се употребуваат чаши, пастерови пипети и мензури, со просечна грешка од неколку проценти.

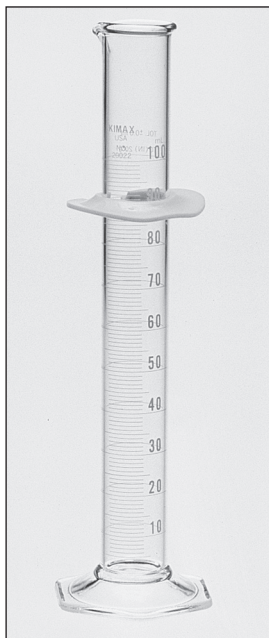
Пипетите и волуметриските колби овозможуваат поточни мерење на волуменот. Кога ќе се наполни до марката, **волуметриската колба** го содржи назначениот волумен од растворот, на дадена температура, вообичаено 20 °C. Вистинскиот волумен кој се содржи во волуметриската колба вообичаено отстапува за 0,03 % – 0,02 % од назначената вредност. Волуметриски колби со содржина помала од 100 mL обично мерат волумен, со точност до десеттиот дел од милилитарот. На пример, волуметриска колба од 10 mL содржи 10,00 mL, но волуметриска колба од 250 mL

волуметриска колба

Стаклен прибор што, кога ќе се наполни до ознаката (марката), содржи назначен волумен од раствор.



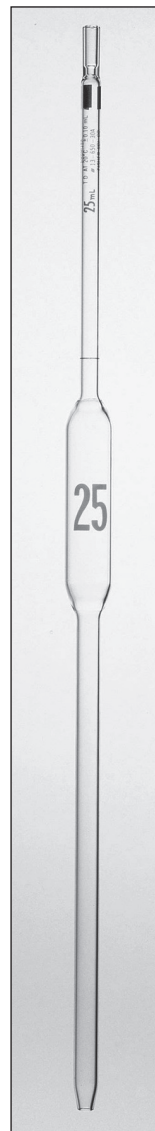
а)



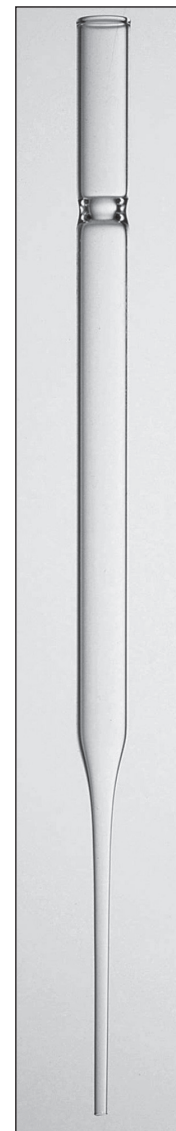
б)



в)



г)



д)

Слика 2.4

Стаклен прибор кој се употребува за мерење на волумен: (а) лабораториска чаша; (б) мензура; (в) волуметриска колба; (г) пипета; (е) капалка.

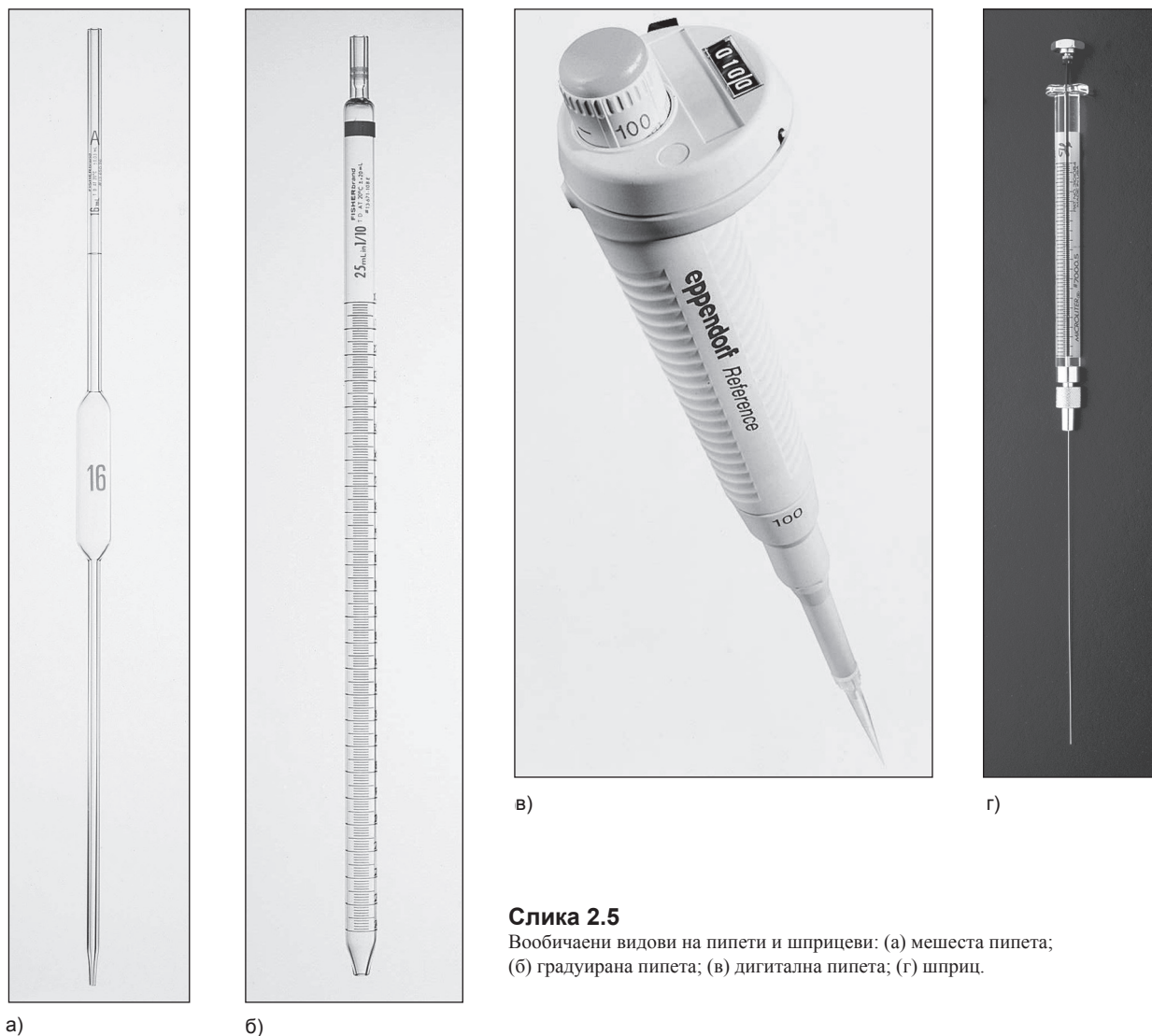
содржи 250,0 mL (ова е важно кога се води грижа за значајните цифри).

Волуметриските колби се користат при подготвувањето раствори со точна концентрација. Реагенсот се пренесува во волуметриската колба и се додава доволно растворувач за да го раствори реагенсот. Откако реагенсот е растворен, дополнително се додава растворувач во неколку порции, мешајќи го растворот после секое додавање. Употребувајќи капалка, се врши крајното дотерување на волуменот, до марката од колбата. За да се комплетира процесот на мешање, волуметриската колба треба да се промеша најмалку десет пати.

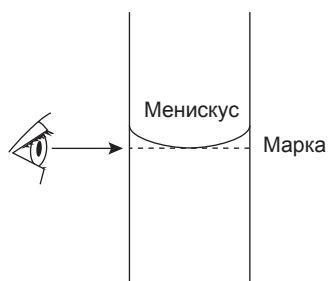
Пипета се употребува за пренесување на назначен волумен од раствор. Достапни се неколку различни видови пипети (слика 2.5). Со мешестите пипети се обезбедува најточно пренесување на волумен од растворот; нивната грешка во волумен е слична со онаа на соодветната волуметриска колба. Со мешеста пипета од 250 mL, на пример, се пренесуваат 250,0 mL. За да се наполни мешестата пипета, односно за да се повлече течноста над марката, се користи всмукување со гумена топка (*никогаш* да се користи уста за всмукување на раствор во пипета). Откако ќе се замени топката со прст, нивото на течноста се прилагодува до марката и се брише надворешноста од пипетата. Содржината од пипетата се остава да истече во садот така што врвот од пипетата го допира сидот на садот. Мал дел од течноста останува на врвот од пипетата и тоа не треба да се отстранува со дување. Градуирани пипети се употребуваат за пренесување на различни волумени, но со помала точност од мешестите пипети. Кај некои градуирани пипети, при пренесувањето на калибрираниот волумен од растворот, се отстранува заостанатиот волумен од врвот со дување. За пренесување на мали волумени од неколку микролитри, се употребуваат дигитални пипети и шприцеви.

пипета

Стаклен прибор за пренесување на назначен волумен од раствор, кога е наполнет до ознаката (марка).

**Слика 2.5**

Вообичаени видови на пипети и шприцеви: (а) мешеста пипета; (б) градуирана пипета; (в) дигитална пипета; (г) шприц.

**Слика 2.6**

Правилен начин на отчитување на менискус кај волуметриска колба или пипета

При работа со пипети и волуметриски колби, се применуваат три важни предострожности. Прво, стаклениот прибор мора да е чист, пред да се пристапи кон преносот на волуменот со пипета или префрлање на растворот во волуметриска колба. Онечистувањата и маснотиите на внатрешната површина го попречуваат рамномерното истекување на течностите, оставајќи капки од течноста на ѕидовите од садот. За пипета, ова ќе значи дека пренесениот волумен е помал од калибрираниот волумен, додека капки од течност над марката значи дека волуметриската колба содржи повеќе од нејзиниот калибриран волумен. За чистење на пипети и волуметриски колби се употребуваат комерцијално достапни раствори за чистење.

Второ, кога се полни пипета или волуметриска колба, нивото на течноста се поставува точно на марката. Горната површина од течноста е закривена во **менискус**, чие дно треба да биде точно израмнето со марката од стаклениот прибор (слика 2.6). Менискусот се дотерува на марката држејќи го садот во висина на очите, за да се избегне грешката на паралакса. Ако нивото на очите е над марката, пипетата или волуметриската колба ќе изгледа преполнета. Пипетата или волуметриската колба ќе изгледа помалку полна ако нивото на очите е под марката.

Конечно, пред употреба, пипетата или волуметриската колба треба да се исплакне со неколку мали порции од растворот чиј волумен се мери. Со ова се овозможува отстранување на заостаната течност во пипетата или волуметриската колба.

2Г.3 Прибор за сушење примероци

Пред анализа, некои од материјалите се сушат, за да се отстрани заостанатата влага. Во зависност од материјалите, најчесто е доволно загревање на температура од 110-140 °C. Други материјали се загреваат на многу повисока температура, при што започнува нивното термално разложување. Обата процеси може да се постигнат со лабораториска печка, со која се постигнуваат потребните температури.

Комерцијални лабораториски сушилници (слика 2.7) постигнуваат максимална температура од 160-325 °C (во зависност од моделот). Кај некои модели сушилници можно е кружење на загреаниот воздух, со што поефикасно се отстранува влагата, за пократко време на сушење. Други сушилници херметички се затвораат, овозможувајќи евакуирање на сушилницата. Во некои случаи, вообичаените сушилници може да се заменат со микробранови печки. Повисоки температури, до 1700 °C, се постигнуваат со муфолни печки (слика 2.8).

После сушење или разложување, примерокот се лади на собна температура, во ексикатор, за да се избегне ресорпција на влагата. **Ексикатор** (слика 2.9) е затворен сад, во кој примерокот се изолира од атмосферата. Средство за сушење, кое уште се вика и **десикант**, се сместува на дното од садот. Во типични средства за сушење спаѓаат калциум хлорид и силика гел. Над средството за сушење е сместена перфорирана плоча која има функција на полица за сместување на примероците. Некои ексикатори се опремени со вентил кој овозможува евакуирање на внатрешноста на ексикаторот.



а)



б)

Слика 2.9

(а) Ексикатор; (б) Ексикатор со вентил, за евакуирање .

менискус

Закривена површина од течноста што се наоѓа во цевка.



Слика 2.7

Вообичаена лабораториска сушилница, која се користи за сушење на материјали.



Слика 2.8

Слика на муфолна печка која се користи за загревање на примероци до максимална температура од 1100-1700 °C.

ексикатор

Затворен сад кој содржи средство за сушење; се употребува за чување примероци во околина без влага.

десикант

Средство за сушење.

стандарден раствор

Раствор со позната концентрација, од кој се подготвуваат други раствори.

2Д Подготвување раствори

Подготвување раствор со позната концентрација е една од најчестите активности во аналитичката лабораторија. Методата за мерење на растворената супстанца и растворувачот зависи од потребните единици за концентрација и од потребната точност на концентрацијата на растворот. Пипети и волуметриски колби се употребуваат кога концентрацијата на растворот треба да биде точна; мензури, лабораториски чаши и шишиња за реагенси се доволно добри кога концентрацијата треба да биде само приближна. Две методи за подготвување раствори се опишани во овој дел.

2Д.1 Подготвување на стандарден раствор

Стандарден раствор се подготвува со вагање на соодветен дел од чиста цврста супстанца или со мерење на соодветен волумен од чиста течност и разредување до познат волумен. Како тоа точно се прави зависи од бараните единици за концентрација. На пример, за да се подготви раствор со посакувана моларност треба да се извага соодветна маса од реагенс, да се раствори во дел од растворувачот и да се доведе до посакуваниот волумен. За да се подготви раствор во волуменски проценти, треба да се измери соодветен волумен од растворена супстанца и да се додаде доволно растворувач за да се добие потребниот вкупен волумен.

Пример**ПРИМЕР 2.9**

Како ќе се подготват следните три раствори: (а) 500 mL од приближно 0,02 M NaOH употребувајќи цврст NaOH; (б) 1 L од 150,00 ppm Cu^{2+} употребувајќи Cu метал; и (в) 2 L од 4 % v/v оцетна киселина, употребувајќи концентрирана глацијална оцетна киселина.

РЕШЕНИЕ

- а) Бидејќи концентрацијата треба да е позната само до две значајни цифри, масата од NaOH и волуменот на растворот не треба да бидат точно измерени. Потребната маса од NaOH е

$$\frac{0.20 \text{ mol}}{\text{L}} \times \frac{40.0 \text{ g}}{\text{mol}} \times 0.50 \text{ L} = 4.0 \text{ g}$$

За да се подготви растворот, се става 4,0 g NaOH, извагани до најблиската десетинка од грам, во шише или чаша и се додава приближно 500 mL вода.

- б) Бидејќи концентрацијата од Cu^{2+} треба да биде точна, масата од Cu метал и крајниот волумен на растворот мора да бидат точно измерени. Потребната маса од Cu е

$$\frac{150.0 \text{ mg}}{\text{L}} \times 1.000 \text{ L} = 150.0 \text{ mg} = 0.1500 \text{ g}$$

За да се подготви растворот, се мери точно 0,1500 g Cu во мала чаша. За да се раствори Cu, се додава мала порција од концентрирана HNO_3 и малку се загрева додека целосно да се раствори. Добиениот раствор се префрла во волуметриска колба од 1 L. Чашата се плакне повеќе пати со мали порции вода, кои се додаваат во волуметриската колба. Овој процес, кој се нарекува **квантитативен пренос**, овозможува целосен пренос на Cu^{2+} во волуметриската колба. Конечно, се додава вода до марката од волуметриската колба.

квантитативен пренос

Процес на пренос на примерокот од еден сад во друг на начин кој гарантира дека материјалот е пренесен во целост.

- (в) Концентрацијата на овој раствор е приближна, така што нема потреба точно да се мерат волумените. Нужниот волумен од глацијална оцетна киселина е

$$\frac{4 \text{ mL CH}_3\text{COOH}}{100 \text{ mL}} \times 2000 \text{ mL} = 80 \text{ mL CH}_3\text{COOH}$$

За да се подготви растворот, со мензура се пренесува 80 mL глацијална оцетна киселина во сад со волумен од приближно 2 L и се додава доволно вода за да се добие раствор со посакуваниот волумен.

2Д.2 Подготвување на раствори со разредување

Раствори со ниска концентрација често се подготвуваат со разредување на поконцентрирани стандардни раствори. Познат волумен од стандарден раствор се пренесува во нов сад и се доведува до нов волумен. Бидејќи вкупното количество од растворената супстанца е исто пред и после **разредувањето**, важи

$$C_o \times V_o = C_d \times V_d \quad 2.4$$

каде C_o е концентрацијата од стандардниот раствор, V_o е волуменот од стандардниот раствор кој се разредува, C_d е концентрацијата од разредениот раствор, а V_d е волуменот од разредениот раствор. Повторно, видот на стаклениот прибор кој се употребува за мерење на V_o и V_d зависи од тоа колку точна треба да биде концентрацијата.

разредување

Процес на приготвување на помалку концентриран раствор од поконцентриран раствор.

ПРИМЕР 2.10

За дадена лабораториска постапка, потребно е да се подготви 250 mL раствор од NH_3 со приближна концентрација од 0,10 M. Како ќе се подготви овој раствор, употребувајќи стандарден раствор од концентриран NH_3 (14,8 M).

РЕШЕНИЕ

Заменувајќи ги познатите волумени во равенство 2.4

$$14.8 \text{ M} \times V_o = 0.10 \text{ M} \times 0.25 \text{ L}$$

и решавајќи за V_o се добива $1,69 \cdot 10^{-3} \text{ L}$, или 1,7 mL. Бидејќи се подготвува раствор со приближно 0,10 M NH_3 , соодветното количество концентриран NH_3 се мери употребувајќи мензура. NH_3 се пренесува во чаша и се додава доволно вода за да се добие вкупен волумен од приближно 250 mL раствор.

Како што е прикажано на следниот пример, равенството 2.4 може да се употреби и за пресметување на почетната концентрација на растворот, употребувајќи ја позната концентрација после разредувањето.

ПРИМЕР 2.11

Cu^{2+} во примерок од руда се анализира на следниот начин. 1,25 g примерок од рудата е растворен во киселина и разреден до волумен од 250 mL во волуметриска колба. Порција од 20 mL од добиениот раствор се пренесува со пипета во волуметриска колба од 50 mL и се разредува до волуменот. Анализата покажала дека концентрацијата од Cu^{2+} во крајниот раствор изнесува 4,62 ppm. Колку е масениот процент на Cu во рудата?

РЕШЕНИЕ

Заменувајќи ги познатите волумени (со соодветните значајни цифри за пипети и волуметриски колби) во равенството 2.4

$$(\text{ppm Cu}^{2+})_o \times 20,00 \text{ mL} = 4,62 \text{ ppm} \times 50,00 \text{ mL}$$

и решавајќи за $(\text{ppm Cu}^{2+})_o$ се добива дека почетната концентрација на растворот е 11,55 ppm. За да се пресметаат грамите од Cu^{2+} , оваа концентрација се множи со вкупниот волумен

$$\frac{11,55 \text{ } \mu\text{g Cu}^{2+}}{\text{mL}} \times 250,0 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ g}}{10^6 \text{ } \mu\text{g}} = 2,888 \times 10^{-3} \text{ g Cu}^{2+}$$

Масениот процент од Cu е даден со

$$\frac{2,888 \times 10^{-3} \text{ g Cu}^{2+}}{1,25 \text{ g примерок}} \times 100 = 0,231\% \text{ w/w Cu}$$

2Г Лабораториски дневник

На крај, во ова поглавје за основни средства на аналитичката хемија, нужно е да се спомене лабораторискиот дневник. Лабораторискиот дневник е најважното средство за работа во лабораторијата, зошто обезбедува целосен запис на сета извршена работа. Ако се одржува уредно, треба да биде можно и после неколку години, со проверка на лабораторискиот дневник, да се повторат извршените експерименти.

Инструкторот дава детални инструкции за тоа како треба да се одржува дневникот. Се разбира, дневникот се носи во лабораторија. Сè што се прави, мери или набљудува за време на работата во лабораторија, треба да биде запишано во дневникот како и опис на настаните. Подготвувањето табели за податоци и организирањето на податоците помага во проверката на потребните, забележани податоци од кои ќе се пресметуваат и анализираат резултатите. Опис на работата, придружена со податоците, помага да се запомни што е направено, зашто е направено и зошто е тоа важно. Се остава простор за пресметките, за анализирање на податоците и за интерпретација на резултатите. Со дневникот дури и се пребарува во библиотека.

Одржувањето на лабораторискиот дневник можеби изгледа како да бара многу напор, но ако е добро направен, обезбеден е постојан запис на извршената работа. Научниците кои работат во академски, индустриски и владини лаборатории за истражување се потпираат на нивните дневници кои обезбедуваат пишан документ на нивната работа. На прашања во врска со истражување спроведено во минатото, се одговора со пронаоѓање на соодветните страници во лабораторискиот дневник. Лабораторискиот дневник е, исто така, и легален документ кој помага да се добијат права на патент и доказ за откритие.

**2Е КЛУЧНИ ТЕРМИНИ**

вага	(<i>сѝр. 25</i>)	десикант	(<i>сѝр. 29</i>)	квантитативен пренос	(<i>сѝр. 30</i>)
волуменски процент	(<i>сѝр. 18</i>)	еквивалент	(<i>сѝр. 17</i>)	концентрација	(<i>сѝр. 15</i>)
волуметриска колба	(<i>сѝр. 26</i>)	еквивалентна тежина	(<i>сѝр. 17</i>)	маса-на-волумен процент	(<i>сѝр. 18</i>)
делови од милијарда	(<i>сѝр. 18</i>)	ексикатор	(<i>сѝр. 29</i>)	масен процент	(<i>сѝр. 18</i>)
делови од милион	(<i>сѝр. 18</i>)	значајни цифри	(<i>сѝр. 13</i>)	менискус	(<i>сѝр. 29</i>)

молалност	(<i>сѝр. 18</i>)	нормалност	(<i>сѝр. 16</i>)	стандарден раствор	(<i>сѝр. 30</i>)
моларна маса	(<i>сѝр. 17</i>)	пипета	(<i>сѝр. 27</i>)	SI единици	(<i>сѝр. 12</i>)
моларност	(<i>сѝр. 15</i>)	p-функција	(<i>сѝр. 19</i>)	формалност	(<i>сѝр. 15</i>)
научна нотација	(<i>сѝр. 12</i>)	разредување	(<i>сѝр. 31</i>)		



2Ж ПРЕГЛЕД

Неколку основни нумерички и експериментални средства, нужно, треба добро да се познаваат. Фундаменталните величини во аналитичка хемија, како маса и волумен, користат основни SI единици, како што е килограм (kg) и литар (L). Други единици, како моќ, се дефинирани преку овие основни единици. Кога се забележуваат величини и кога мерењата се пренесуваат во резултат, внимателно треба да се вклучат значајните цифри и да се прикаже неопределеноста воведена од овие значајни цифри.

Релативното количество на аналит во примерокот се изразува како негова концентрација. Постојат повеќе начини на изразување на составот на растворот и концентрацијата, од кои најчеста е моларност, масен процент, волументски процент, маса-на-волумен процент, делови од милион и делови од милијарда. Концентрациите може да се изразуваат и преку p-функции.

Стехиометриските релации и пресметки се важни во повеќето квантитативни анализи. Стехиометријата помеѓу реактантите и продуктите на една хемиска реакција е дадена преку коефициентите од израмнета хемиска реакција. Кога израмнувањето на хемиската реакција е покомплицирано, за воспоставување на стехиометриски релации може да се употребат принципите на еднаквост.

Ваги, волуметриски колби, пипети и сушилници се стандардни делови од лабораториските инструменти и прибор кои рутински се употребуваат во речиси сета аналитичка работа. Треба добро да се познава правилното користење на овој прибор. Треба добро да се познати постапките на подготовка на стандардни раствори со позната концентрација и подготовката на разредени раствори од стандарден раствор.



23 ЗАДАЧИ

- Покажи колку значајни цифри има во секој од следните броеви

а. 903	б. 0,903	в. 1,0903
г. 0,0903	д. 0,09030	ѓ. $9,03 \cdot 10^2$
- Заокружи го секој од следните броеви на три значајни цифри

а. 0,89377	б. 0,89328	в. 0,89350
г. 0,8997	д. 0,08907	
- Заокружи на одреден број значајни цифри:

а. Атомската маса на јаглерод, на четири значајни цифри
б. Атомската маса на кислород, на три значајни цифри
в. Авогадровиот број, на четири значајни цифри
г. Фарадеевата константа, на три значајни цифри
- Запиши ги резултатите од следните пресметки на точниот број значајни цифри:

а. $4,591 + 0,2309 + 67,1 =$
б. $313 - 273,15 =$
в. $712 \cdot 8,6 =$
г. $1,43/0,026 =$
д. $(8,314 \cdot 298)/96485 =$
ѓ. $\log(6,53 \cdot 10^{-5}) =$
е. $10^{-7,14} =$
ж. $(6,15 \cdot 10^{-5})(8,14 \cdot 10^{-9}) =$
- $12,1374 \text{ g}$ примерок од руда што содржи Ni и Co е спроведена низ Fresenius-ова аналитичка шема прикажана на Слика 1.1. При точка А, заедничката маса од Ni и Co изнесувала $0,2306 \text{ g}$, а при точка В, масата од Co изнесувала $0,0813 \text{ g}$. Прикажи го масениот процент на Ni во рудата, до точниот број на значајни цифри.
- Hillebrand и Lundell-ова аналитичка шема (види Слика 1.2) за анализа на Ni во руда вклучува таложење на Ni^{2+} со диметилглиоксим. Формулата на талогот е $\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_2)_2$. Пресметај ја моларната маса на талогот, до точен број на значајни цифри.
- Аналитичарсака додаде 256 mg Cl^- во реакционата меша. Колку милилитри од $0,217 \text{ M BaCl}_2$ треба да додаде?
- Достапен е раствор од $0,10 \text{ M SO}_4^{2-}$. Колку е нормалноста на овој раствор кога се употребува во следните реакции?

а) $\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{PbSO}_4(\text{s})$
б) $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
в) $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3(\text{aq}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- Концентрацијата на олово во индустриска отпадна вода е $0,28 \text{ ppm}$. Колку е моларната концентрација?
- Комерцијално достапна хлороводородна киселина е $37,0 \% \text{ w/w}$. Нејзината густина е $1,18 \text{ g/mL}$. Употребувајќи ги овие информации пресметај ја (а) моларноста на

- концентрирана HCl, и (б) масата и волуменот (во милилитри) од раствор кој содржи 0,315 mol HCl.
11. Густината на концентриран амонијак, кој има 28,0 % w/w NH_3 , е 0,899 g/mL. Колкав волумен од овој реагенс треба да се разреда до $1,0 \cdot 10^{-3}$ mL за да се направи раствор кој има 0,036 M NH_3 ?
 12. 250 mL воден раствор содржи 45,1 g од пестицид. Изрази ја концентрацијата од пестицидот во масен процент, делови од милион и делови од милијарда.
 13. Водата од градскиот водовод се флуорира со додавање на NaF. Посакуваната концентрација од F^- е 1,6 ppm. Колку милиграми од NaF треба да се додадат на галон од третирана вода, ако водата веќе содржи 0,2 ppm F^- ?
 14. Колку е pH на раствор во кој концентрацијата од H^+ е $6,29 \cdot 10^{-6}$ M? Колку е $[\text{H}^+]$ во раствор чија што pH е 8,923?
 15. Употребувајќи ги принципите на еднаквост, запиши ги стехиометриските релации за следните
 - а. Таложење на Mg^{2+} како $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
 - б. Киселинско-базна реакција помеѓу CaCO_3 и HCl при која се формира H_2CO_3
 - в. Реакција помеѓу AgCl и NH_3 при што се формира $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
 - г. Редокс реакција помеѓу $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и Fe^{2+} при што се формира Cr^{3+} и Fe^{3+}
 16. Пресметај ја моларноста на раствор од калиум дихромат приготвен со додавање на 9,67 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ во волуметриска колба од 100 mL, растворајќи го и разредувајќи го до марката.
 17. За секоја од следните супстанции, објасни како ќе подготвиш 1,0 L раствор во кој K^+ е со 0,10 M Повтори за концентрации од $1,0 \cdot 10^2$ ppm K^+ и 1,0 % w/v K^+ .
 - а. KCl
 - б. K_2SO_4
 - в. $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$
 18. Приготвени се серија разредени раствори од NaCl, започнувајќи со основниот стандарден раствор од 0,100 M NaCl. Растворот А се приготвува со пипетирање 10 mL од стандардниот раствор во волуметриска колба од 250 mL и разредување до волуменот. Растворот В се приготвува со пипетирање на 25 mL од растворот А во волуметриска колба од 100 mL и разредување до волуменот. Раствор С се приготвува со пипетирање на 20 mL од раствор В во волуметриска колба од 500 mL и разредување до волуменот. Колку е моларната концентрација од NaCl во растворите А, В и С?
 19. Пресметај ја моларната концентрација од NaCl, до точен број на значајни цифри, ако 1,917 g NaCl се додаваат во чаша и се раствора во 50 mL вода измерени со мензура. Овој раствор е квантитативно пренесен во волуметриска колба од 250 mL и разредувен до волуменот. Пресметај ја концентрацијата на овој втор раствор до точен број на значајни цифри.
 20. Колку е моларната концентрација од NO_3^- во раствор подготвен со мешање на 50,0 mL 0,050 M KNO_3 со 40,0 mL 0,075 M NaNO_3 ? Колку е p NO_3 во смешата?
 21. Колку е моларната концентрација од Cl^- во раствор подготвен со мешање на 25,0 mL 0,025 M NaCl со 35,0 mL 0,050 M BaCl_2 ? Колку е pCl во смешата?
 22. За да се определи концентрацијата од етанол во коњак, 5 mL примерок од коњак се разредува до 0,500 L. Анализата на разредениот коњак покажала дека концентрација од етанол е 0,0844 M. Колку е моларната концентрација од етанол во неразредениот коњак?



2S ПРЕПОРАЧАНА ЛИТЕРАТУРА

Две корисни статии, кои даваат додатни информации на темите кои се опфатени со ова поглавје се:

MacCarthy, P. "A Novel Classification of Concentration Units," *J. Chem. Educ.* 1983, 60, 187–189.

Schwartz, L. M. "Propagation of Significant Figures," *J. Chem. Educ.* 1985, 62, 693–697.

Одржувањето на лабораторискиот дневник е прикажано во:

Kanare, H. M. *Writing the Laboratory Notebook*, American Chemical Society: Washington, DC; 1985.



2И РЕФЕРЕНЦИ

1. American Public Health Association. Standard Methods for the Analysis of Waters and Wastewaters, 19th ed., Washington, DC. 1995.



Поглавје 3

Јазикот на аналитичката хемија

Аналитичките хемичари разговараат помеѓу себе употребувајќи терминологија со специфично значење. За да може да се учи и разговора за аналитичката хемија, мора прво да се разбере нејзиниот јазик. Некои аналитички термини се добро познати, како „точност“ и „прецизност“, но можеби не се сместени во нивниот соодветен аналитички контекст. Други термини, како „аналит“ и „матрица“, можеби се помалку познати. Ова поглавје воведува многу важни термини кои аналитичките хемичари секојдневно ги употребуваат. Со прифаќање и разбирање на овие термини, материјалот што следи во ова поглавје станува полесен за читање и разбирање.

анализа

Процес кој дава хемиски или физички информации во врска со конституентите во примерокот или за самиот примерок.

аналити

Конституенти од интерес во примерок.

матрица

Сите останати конституенти во примерокот, со исклучок на аналитите.

определување

Анализа на примерок за да се определи идентитетот, концентрацијата или својствата на аналитот.

мерење

Експериментално определување на хемиските или физичките својства на аналитот.

техника

Хемиски или физички принцип кој може да се употреби за да се анализира примерок.

метода

Средства за анализирање на примерок во однос на даден аналит во дадена матрица.

постапка

Запишани инструкции кои прикажуваат како да се анализира примерок.

3А Анализа, определување и мерење

Првото важно разграничување треба да се направи помеѓу термините „анализа“, „определување“ и „мерење“. **Анализата** дава хемиски или физички информации во врска со примерокот. Компонентите од примерокот кои се од интерес се нарекуваат **аналити**, а остатокот од примерокот се нарекува **матрица**. Во анализата се определува идентитетот, концентрацијата или својствата на аналитите. За да се направи ова **определување**, се мери едно или повеќе хемиски или физички својства од аналитот.

Разликата помеѓу анализа, определување и **мерење** се разјаснува преку еден пример. Во 1974, федералната влада на САД го донесе Законот за безбедна вода за пиење, со кој се контролира безбедноста на водата во општинските водоводи. Примената на овој закон бара општините редовно да ги следат потенцијалните опасни супстанции во водите од водоводите. Една ваква супстанца е колиформната бактерија. Општинските заводи за вода земаат и анализираат примероци од локалните водоводи. За да се определи концентрацијата на колиформната бактерија, дел од водата се пропушта низ мембрански филтер. Филтерот се сместува на диск кој содржи хранлива подлога и се инкубира. На крајот од периодот за инкубација, бројот на колонии од колиформни бактерии на дискот се мерат со броене (Слика 3.1). Според тоа, општинските заводи за вода анализираат примероци вода за да ја определат концентрацијата од колиформна бактерија со мерење на колонииите од бактерии кои се формирале за време на даден период на инкубација.

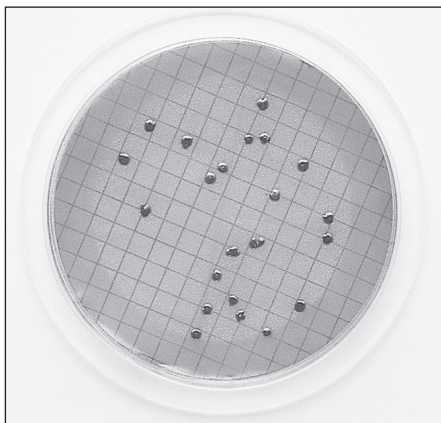
3Б Техники, методи, постапки и протоколи

Како ќе се развие начин за определување на концентрацијата на олово во вода за пиење. Како се решава овој проблем? За да се одговори на ова прашање, од помош е правењето разлика помеѓу четирите нивоа на аналитичката методологија: техника, метода, постапка и протокол.¹

Техника е било кој хемиски или физички принцип кој може да се употреби за изучување на аналитот. Многу техники се употребуваат за определување на нивото на олово.² На пример, во атомски апсорбер со графитна печка, оловото се атомизира и се мери својството на слободните атоми да апсорбираат светлина; според тоа, обата, и хемискиот принцип (атомизација) и физичкиот принцип (апсорпција на светлина) се употребуваат во оваа техника. Поглавјата 8-13 од овој текст ги опфаќаат техниките кои вообичаено се употребуваат за анализа на примероци.

Метода е примена на техниката за определување на даден аналит во дадена матрица. Како што е прикажано на слика 3.2, методата на атомска апсорпциона спектроскопија со графитна печка за определување на нивото на олово во вода е различна од онаа за определување на олово во почва или крв. Изборот на метода за определување на олово во вода зависи од тоа за која намена ќе се користи информацијата и од критериумите при разработка на постапката (слика 3.3). За некои аналитички проблеми, најсоодветна метода може да е атомската апсорпциона спектроскопија со графитна печка, додека други проблеми можеби полесно ќе се решат со употреба на друга техника, како анодна стрипинг волтаметрија или потенциометрија со јоноселективна електрода за олово.

Постапка е збирка од запишани инструкции во кои има детали за тоа како да се примени методата на даден примерок, вклучувајќи информации за соодветно земање примерок, ракување со интерференти и валидација на резултатите. Една метода не води нужно до една единствена постапка, бидејќи различни аналитичари или институции може да ја прилагодат метода за нивните специфични потреби. Како што е прикажано на слика 3.2, Американската агенција за јавно здравство и Американското здружение за тестирање на материјалите имаа препорачано различни постапки за определување на застапеноста на олово во вода.



Слика 3.1

Мембрански филтер со прикажани колонии од колиформна бактерија. Бројот на колонии се брои и се запишува како колонии/100 mL примерок

Конечно, **протокол** е збирка од строго дефинирани, запишани инструкции кои даваат детали за постапката, која мора да се следи за агенцијата која го специфицирала протоколот да ги прифати резултатите од анализата. Протоколите најчесто се сретнуваат кога аналитичката хемија се употребува за поддржување или дефинирање на јавните определби. За испитување на нивото на олово во вода според Законот за безбедна вода за пиење, лабораториите мора да следат протокол кој е специфициран од Агенција за заштита на животната средина.

Има очигледен ред во овие четири степена на аналитичката методологија. Во идеален случај, протоколот користи претходно валидирана постапка. Пред развивање и валидација на постапката, мора да се одбере метода за анализа. Ова бара почетно разгледување на достапните техники за да се определат оние кои имаат потенцијал за следење на аналитот. За почеток, прикажан е практичен начин на класификација на аналитичките техники.

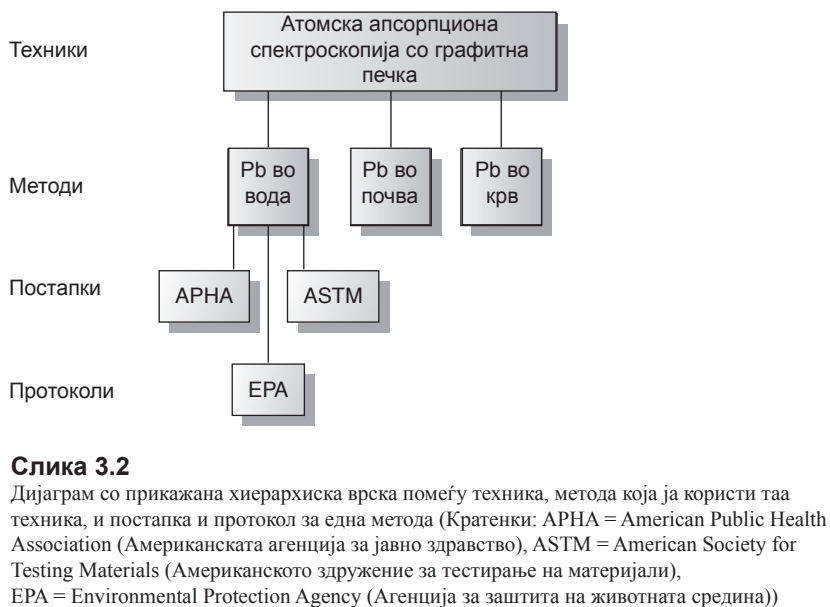
3В. Класификација на аналитички техники

При анализа на примерок, се добива хемиски или физички **сигнал** чијашто големина е пропорционална со количеството аналит во примерок. Сигналот може да биде било каква величина што може да се мери; вообичаени примери се маса, волумен и апсорбанца. Практично е аналитичките техники да се поделат во две општи класи што се темелат на тоа дали овој сигнал е пропорционален со апсолутното количество аналит или релативното количество аналит.

Дадени се на пр. две мензури, секоја со содржина од 0,01 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (слика 3.4). Мензура 1 содржи 10 mL, или 0,0001 mol од Cu^{2+} ; мензура 2 содржи 20 mL, или 0,0002 mol од Cu^{2+} . Ако техниката реагира на апсолутното количество од аналит во примерокот, тогаш сигналот од аналитот, S_A , може да се изрази како

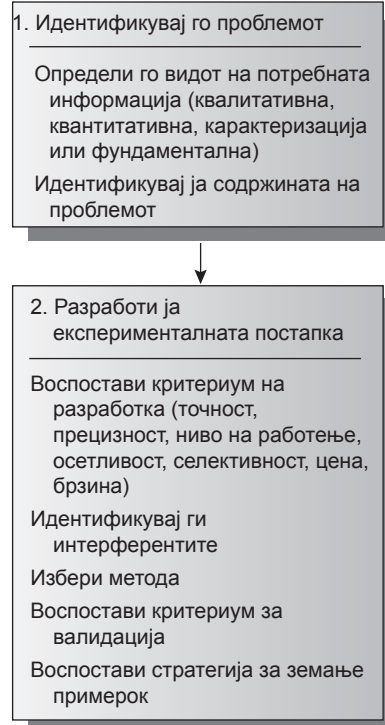
$$S_A = kn_A \quad 3.1$$

каде n_A се моловите или грамите од аналит во примерокот, а k е константа на пропорционалност. Бидејќи мензурата 2 содржи два пати повеќе молови од Cu^{2+} отколку мензурата 1, анализирањето на содржината од мензура 2 дава сигнал два пати



Слика 3.2

Дијаграм со прикажана хиерархиска врска помеѓу техника, метода која ја користи таа техника, и постапка и протокол за една метода (Кратенки: APHA = American Public Health Association (Американската агенција за јавно здравство), ASTM = American Society for Testing Materials (Американското здружение за тестирање на материјали), EPA = Environmental Protection Agency (Агенција за заштита на животната средина))



Слика 3.3

Подподели на аналитичкиот пристап кон решавање на проблем (види слика 1.3), од важност при изборот на методата и разработката на аналитичката постапка.

протокол

Збир од запишани инструкции за анализа на примерок, специфицирани од агенција.

сигнал

Експериментална мерка која е пропорционална со количеството од аналит (S).

техники на вкупна анализа

Техники кај кои сигналот е пропорционален со апсолутното количество од аналит; се нарекуваат и „класични“ техники.

концентрациски техники

Техника кај која сигналот е пропорционален со концентрацијата на аналит; се нарекуваат и „инструментални“ техники.

**Слика 3.4**

Мензури кои содржат 0,01 M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. (а) Мензура 1 содржи 10 mL или 0,0001 mol од Cu^{2+} ; (б) Мензура 2 содржи 20 mL или 0,0002 mol од Cu^{2+} .

точност

Мерка за согласување на експерименталниот резултат и неговата очекувана вредност.

поголем од оној од мензура 1. Втората класа од аналитички техники се оние кои реагираат на релативното количество од аналит; според тоа

$$S_A = kC_A \quad 3.2$$

каде C_A е концентрацијата од аналит во примерокот. Бидејќи растворот и во двете мензури имаат иста концентрација од Cu^{2+} , нивната анализа дава идентични сигнали.

Техниките кои реагираат на апсолутно количество од аналит се нарекуваат **техники на вкупна анализа**. Историски, најраните аналитички методи користеле техники на вкупна анализа, затоа често се нарекуваат и „класични“ техники. Маса, волумен и полнеж се најчестите сигнали кај техниките на вкупна анализа, а соодветните техники се гравиметрија (поглавје 8), титриметрија (поглавје 9) и кулометрија (поглавје 11). Со неколку исклучоци, сигналот кај техниките на вкупна анализа е резултат на една или повеќе хемиски реакции кои го вклучуваат аналитот. Овие реакции може да вклучуваат било каква комбинација од таложна, киселинско-базна, редокс хемија или хемија на градење комплекси. Но, за да може да се реши равенството 3.1 за молови од аналитот, стехиометријата на секоја реакција мора да биде позната.

Техниките, како спектроскопија (поглавје 10), потенциометрија (поглавје 11) и волтаметрија (поглавје 11), кај кои сигналот е пропорционален со релативното количество аналит во примерокот, се нарекуваат **концентрациски техники**. Бидејќи поголемиот дел од концентрациските техники се темелат на мерење на оптички или електричен сигнал, познати се и како „инструментални“ техники. За концентрациските техники, врската помеѓу сигналот и аналитот е теоретска функција која зависи од експерименталните услови и инструментацијата која се употребува за мерење на сигналот. Затоа, вредноста на k од равенството 3.2 треба експериментално да се определи.

3Г Избор на аналитичка метода

Со терминот метода се подразбира примена на определена техника за определување на даден аналит во дадена матрица. Методи за определување на концентрацијата на олово во води за пиење може да бидат развиени употребувајќи било која од техниките спомнати во претходниот пасус. Нерастворливи соли од олово како PbSO_4 и PbCrO_4 може да ја постават основата на гравиметриската метода. Олово гради неколку растворливи комплекси кои може да се употребат во титриметриските методи со градење на комплекси или, ако комплексите апсорбираат, во спектрофотометриските методи. Олово како слободен атом во гасна состојба, може да се мери со методата на атомска апсорпциона спектроскопија. Конечно, достапноста на поголем број оксидациони состојби (Pb , Pb^{2+} , Pb^{4+}) ги прави применливи и кулометриските, потенциометриските и волтаметриските методи.

Потребите на анализата ја определуваат најсоодветната метода. Во изборот на методата, се дава важност на некои или на сите од следниве критериуми на разработката: точност, прецизност, осетливост, селективност, робустност, погодност, ниво на работење, време на анализа, достапност на опрема и цена. Секој од овие критериуми се разгледува во повеќе детали во следните пасуси.

3Г.1 Точност

Точност е мерка за тоа колку блиску резултатот од експериментот се сложува со очекуваната вредност. Разликата помеѓу добиениот резултат и очекуваниот резултат вообичаено се дели со очекуваниот резултат и се запишува како процент на релативна грешка

$$\% \text{ Грешка} = \frac{\text{добиен резултат} - \text{очекуван резултат}}{\text{очекуван резултат}} \times 100$$

Аналитичките методи се делат во три групи, што се темелат на големината на нивните релативни грешки.³ Кога експерименталниот резултат е во рамки на 1 % од точниот резултат, аналитичката метода е со висока точност. Методите што резултираат со релативни грешки помеѓу 1 % и 5 % се умерено точни, додека методи со ниска точност даваат релативни грешки поголеми од 5 %.

Големината на релативната грешка на методата зависи од тоа колку точно се мери сигналот, со колкава точност е позната вредноста од k во равенствата 3.1 и 3.2, и колку лесно се ракува со примерокот без да има загуби или онечистување. Општо, методите на вкупна анализа даваат резултати со висока точност, а концентрациските методи даваат резултати во опсег од висока до ниска точност. Подетална дискусија за точноста е дадена во поглавје 4.

3Г.2 Прецизност

При повеќекратна анализа на еден примерок, ретко се случува, одделните резултати да се исти. Наместо тоа, резултатите се случајно расеани. **Прецизност** е мерка за оваа променливост. Што поблиско е сложувањето помеѓу одделните анализи, попрецизен е резултатот. На пример, при определување на K^+ во serum, резултатите прикажан на слика 3.5 (а) се попрецизни од оние прикажани на слика 3.5(б). Важно е да се запомни дека прецизността не подразбира точност. Тоа што резултатите на слика 3.5 (а) се попрецизни не значи дека првата серија резултати е поточна. Всушност, и двете серии резултати се многу неточни.

Исто како и точноста, и прецизността зависи од оние фактори кои влијаат на врските помеѓу сигналот и аналитот (равенства 3.1 и 3.2). Од особена важност се неопределеностите при мерење на сигналот и повторливоста во ракувањето со примероците. Во повеќето случаи, сигналот кај методите на вкупната анализа може да се измери со поголема прецизност од сигналот кај концентрациските методи. Прецизността е опишана во повеќе детали во поглавје 4.

3Г.3 Осетливост

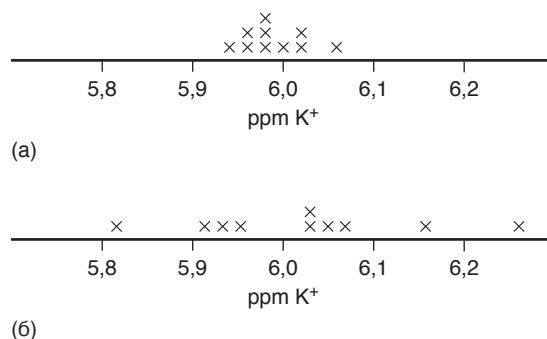
Умешноста да се покаже дека два примероци содржат различно количество аналит е битен дел на многу анализи. **Осетливоста** на методата е мерка за нејзината способност да утврди дека ваквата разлика е значајна. Осетливоста често се заменува со граница на детекција на методата.⁴ **Границата на детекција** е најмалото количество од аналитот што може да се измери со сигурност. Граница на детекција, според тоа, е статистички параметар и се разгледува во поглавје 4.

Осетливост е промена на сигналот за единична промена на количеството од аналит и е еквивалентна со константата на пропорционалност, k , во равенствата 3.1 и 3.2. Ако ΔS_A е најмалиот инкремент од сигналот кој може да се измери, тогаш најмалата разлика во количеството аналит која може да се забележи е

$$\Delta n_A = \frac{\Delta S_A}{k} \text{ (метода на вкупна анализа)}$$

$$\Delta C_A = \frac{\Delta S_A}{k} \text{ (концентрациска метода)}$$

Да претпоставиме дека за соодветена метода на вкупна анализа сигналот е мерење на маса употребувајќи вага чијшто најмал инкремент е $\pm 0,0001 \text{ g}$. Ако осетли-



Слика 3.5

Две определувања на концентрацијата од K^+ во serum, кои го прикажуваат ефектот на прецизност. Резултатите во (а) се помалку расеани и, според тоа, попрецизни од резултатите во (б).

прецизност

Показател на репродуцибилноста на мерењето или резултатот.

осетливост

Мерка за способноста на методата да направи разлика помеѓу два примероци; се прикажува како промена на сигналот при единична промена на количеството од аналит (k).

граница на детекција

Статистички израз во врска со најмалото количество од аналит што може со сигурност да се определи.

воста на методата е 0,200, тогаш методата може успешно да забележи мали разлики како

$$\Delta n_A = \frac{\pm 0.0001 \text{ g}}{0.200} = \pm 0.0005 \text{ g}$$

во вкупната количина од аналит во два примероци. За методи со иста ΔS_A , методата со најголема осетливост најдобро ќе направи разлика помеѓу мали количества од аналитот.

3Г.4 Селективност

Аналитичката метода е селективна ако нејзиниот сигнал е функција само од количеството на аналит, присутно во примерокот. Во присуство на интерферент, равенствата 3.1 и 3.2 може да се прошират за да се вклучи член кој одговара на придонесот на интерферентот кон сигналот, S_I ,

$$S_{\text{прим.}} = S_A + S_I = k_A n_A + k_I n_I \quad (\text{метода на вкупна анализа}) \quad 3.3$$

$$S_{\text{прим.}} = S_A + S_I = k_A C_A + k_I C_I \quad (\text{концентрациска метода}) \quad 3.4$$

каде S прим. е вкупниот сигнал заради конститuentите во примерокот; k_A k_I се осетливостите за аналит и интерферент, соодветно; n_I и C_I се моловите (или грами) и концентрацијата од интерферентот во примерокот.

Селективноста на методата за односот помеѓу интерферент и аналит е дефинирана со **коэффициентот на селективност**, $K_{A,I}$

$$K_{A,I} = \frac{k_I}{k_A} \quad 3.5$$

кој може да биде позитивен или негативен во зависност од тоа дали ефектот на интерферентот врз сигналот е спротивен од оној на аналитот.*

Коефициент на селективност поголем од +1 или помал од -1 покажува дека методата е поселективна за интерферентот отколку за аналитот. Решавајќи го равенството 3.5 за k_I

$$k_I = K_{A,I} \times k_A \quad 3.6$$

со замена во 3.3 се добива

$$S_{\text{прим.}} = k_A (n_A + K_{A,I} \times n_I) \quad (\text{метода на вкупна анализа}) \quad 3.7$$

$$S_{\text{прим.}} = k_A (C_A + K_{A,I} \times C_I) \quad (\text{концентрациска метода}) \quad 3.8$$

Коефициентот на селективност се пресметува лесно, ако постои можност за независно определување на k_A и k_I . Возможно е, исто така, да се пресмета $K_{A,I}$ со мерење на S примерок во присуство и отсуство на позната количина од аналит и интерферент.

Пример

Пример 3.1

При примена на метода за анализа на Ca^{2+} во вода, се јавува интерференција од присутниот Zn^{2+} . Кога концентрацијата од Ca^{2+} е 100 пати поголема од онаа на Zn^{2+} , анализата за Ca^{2+} дава релативна грешка од +0,5 %. Колкав е коэффициентот на селективност за оваа метода?

* Иако k_A и k_I вообичаено се позитивни, тие може да се и негативни. На пример, некои аналитички методи го користат мерењето на концентрацијата на соединението што реагира со аналитот. Со зголемување на концентрацијата на аналитот, концентрацијата од соединението кое го дава сигналот се намалува и сигналот станува помал. Ако на сигналот во отсуство на аналит му се припише вредност нула, тогаш подоцнежните сигнали се негативни.)

селективност

Мерка за независноста на методата од интерференти, дефинирана со коэффициентот на селективност на методата.

коэффициент на селективност

Мерка за осетливоста на методата кон интерферентот во однос на осетливоста кон аналитот ($K_{A,I}$)

РЕШЕНИЕ

Иако се дадени само релативните концентрации, може произволно да им се зададат апсолутни концентрации. За да се олесни пресметката, претпоставка е дека $C_{Ca} = 100$ (произволни единици) и $C_{Zn} = 1$. Релативна грешка од +0,5 % значи дека сигналот во присуство на Zn^{2+} е за 0,5 % поголем отколку сигналот во отсуство на цинк. Повторно, за да се олесни пресметката, може да се зададат вредности. Ако сигналот во присуство на цинк е 100 (произволни единици), тогаш сигналот во присуство на цинк е 100,5.

Вредноста на k_{Ca} се определува, употребувајќи го равенството 3.2

$$k_{Ca} = \frac{S_{Ca}}{C_{Ca}} = \frac{100}{100} = 1$$

Во присуство на цинк сигналот е

$$S_{\text{прим.}} = 100,5 = k_{Ca}C_{Ca} + k_{Zn}C_{Zn} = (1)(100) + k_{Zn}(1)$$

Решавањето за k_{Zn} дава вредност од 0,5. Според тоа, коефициентот на селективност е

$$K_{Ca/Zn} = \frac{k_{Zn}}{k_{Ca}} = \frac{0,5}{1} = 0,5$$

Познавањето на коефициентот на селективност обезбедува применлив начин за проценка на потенцијалниот ефект на интерферентот врз анализата. Интерферентот нема да претставува проблем сè додека термот $K_{A,I} \cdot n_I$ во равенството 3.7 е значително помал од n_A или $K_{A,I} \cdot C_I$ во равенството 3.8 е значително помал од C_A .

Пример

Пример 3.2

Barnett и колегите⁵ создале нова метода за определување на концентрацијата од кодеин при екстракција од афионовите култури. Како дел од нивното истражување, го определувале сигналот на методата за кодеин во однос на оној за неколку потенцијални интерференти. Авторите пронашле, на пример, дека сигналот на методата за 6-метоксикоден бил 6 (произволни единици) додека оној за еквимоларен раствор од кодеин бил 40.

- (а) Колку е вредноста на коефициентот на селективност $K_{A,I}$ кога 6-метоксикоден е интерферент а кодеинот е аналит?
- (б) Ако треба да се определи концентрацијата од кодеинот со точност од $\pm 0,50$ %, колку е максималната релативна концентрација од 6-метоксикоден (т.е. $[6\text{-метоксикоден}]/[\text{кодеин}]$) што може да биде присутна?

РЕШЕНИЕ

- (а) Сигналите од аналитот, S_A , и интерферентот, S_I , се

$$S_A = k_A C_A \quad S_I = k_I C_I$$

Решавајќи ги овие две равенства за k_A и k_I и заменувајќи во равенството 3.6 се добива

$$K_{A,I} = \frac{S_I/C_I}{S_A/C_A}$$

Бидејќи се употребени еквимоларни концентрации од аналит и интерферент, ($C_A = C_I$) се добива

$$K_{A,I} = \frac{S_I}{S_A} = \frac{6}{40} = 0,15$$

(б) За да се постигне точност подобра од $\pm 0,50\%$, членот $K_{A,I} \cdot C_I$ во равенството 3.8 мора да биде помал од $0,50\%$ од C_A ; според тоа

$$0,0050 \times C_A \geq K_{A,I} \times C_I$$

Решавајќи го ова неравенство за односот C_I/C_A и заменувајќи ја вредноста за $K_{A,I}$ определена во делот (а), се добива

$$\frac{C_I}{C_A} \leq \frac{0,0050}{K_{A,I}} = \frac{0,0050}{0,15} = 0,033$$

Според тоа, концентрацијата на 6-метоксикоден не смее да надмине $3,3\%$ од концентрацијата од коден.

Не е за чудење што методите чии сигнали зависат од хемиската реактивност често се помалку селективни и, според тоа, поосетливи кон интерферентите. Проблемите со селективноста стануваат уште поголеми кога аналитот е присутен во многу ниски концентрации.⁶

3Г.6 Робустност и отпорност

За една метода да биде корисна, мора да дава веродостојни резултати. Но, методите се предмет на мноштво хемиски и физички интерференции кои придонесуваат за несигурноста на анализата. Кога методата е релативно независна од хемиските интерференции, може да се применува за определување на аналити во мноштво различни матрици од примероци. Таквите методи се сметаат за **робустни**.

Случајни промени во експерименталните услови, исто така, воведуваат несигурност. Ако осетливоста на методата многу зависи од експерименталните услови, како температура, киселост или време на реакција, тогаш мала промена во овие услови може да доведе до значително различни резултати. **Отпорна** метода е релативно неосетлива на промени во експерименталните услови.

3Г.6 Интервал на работа

Друг начин за стеснување на изборот на методата е да се земе предвид интервалот во кој треба да се спроведе анализата. Три ограничувања, важни во секојдневната пракса, се количеството на примерок достапен за анализа, концентрацијата од аналитот во примерокот и апсолутното количество од аналит неопходно за добивање на сигнал кој може да се измери. Првото и второто ограничување го дефинираат интервалот на работење, прикажано на слика 3.6; последното ограничување ја сместува методата во интервалот на работење.⁷

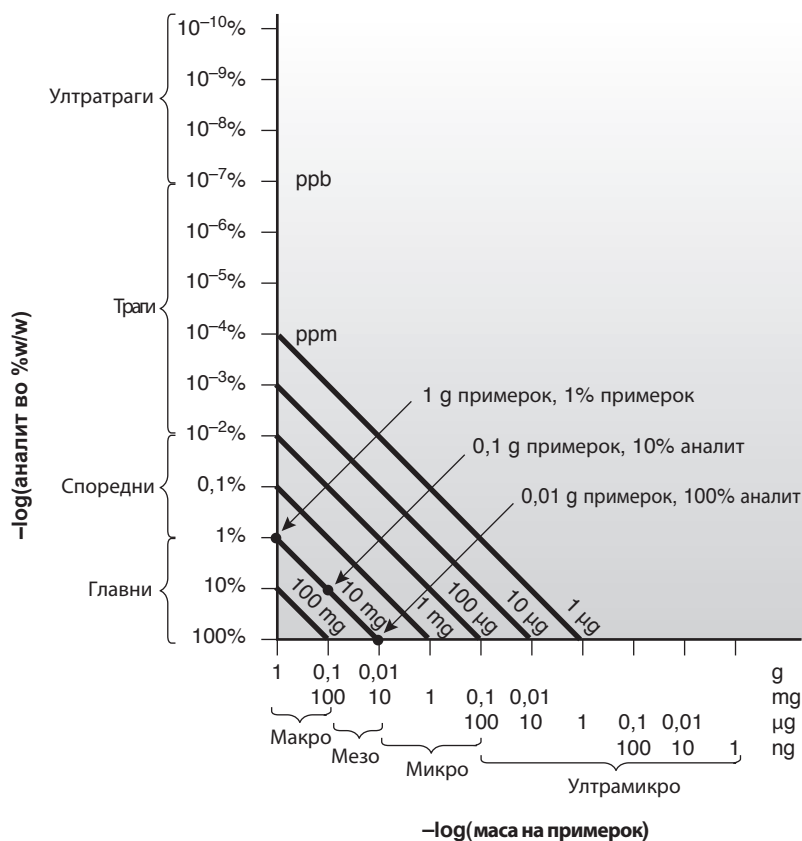
Интервалот на работење на слика 3.6 го покажува уделот од аналитот во масени проценти на у-оската и големината на примерокот на х-оската. Од практични причини, аналитите се делат во главни ($>1\%$ w/w) и споредни ($0,01\%$ w/w – 1% w/w) компоненти, траги ($10^{-7}\%$ w/w – $0,01\%$ w/w) и ултра траги ($<10^{-7}\%$ w/w), а според големината, примероците се делат на макро ($>0,1$ g), мезо (10 mg – 100 mg), микро ($0,1$ mg – 10 mg) и ултрамикро ($<0,1$ mg) примероци. Треба да се забележи дека за х-оската и у-оската се користи логаритамска скала. Концентрацијата од аналитот и количеството од употребен примерок даваат карактеристичен опис за анализата.

робустна

Метода кој може да се примени за определување аналит во мноштво различни матрици, се смета за робустна.

отпорна

Метода кој не е осетлива на промени во експерименталните услови, се смета за отпорна.

**Слика 3.6**

Интервал на работа за аналитички методи. Преземено од референци 7а и 7б.

На пример, примероци во макро-главна анализа имаат маса поголема од 0,1 g и содржат повеќе од 1 % аналит.

Дијагоналните линии кои ги поврзуваат двете оски ги покажуваат комбинациите од големината на примерокот и концентрацијата од аналитот што содржи исто апсолутно количество од аналит. Како што е прикажано на слика 3.6, на пример, примерок од 1 g што содржи 1 % аналит има исто количество од аналит (0,010 g) како и 100 mg примерок кој содржи 10 % аналит или 10 mg примерок кој содржи 100 % аналит.

Бидејќи методите на вкупна анализа реагираат на апсолутното количество од аналит во примерокот, дијагоналните линии обезбедуваат лесен начин за дефинирање на нивните ограничувања. На пример, да се разгледа хипотетичка метода на вкупна анализа каде за минималниот сигнал кој може да се детектира, се потребни 100 mg аналит. Употребувајќи ја слика 3.6, дијагоналните линии кои ги претставуваат 100 mg предлагаат дека оваа метода е најприкладна за макро примероци и главни аналити. Применувајќи ја оваа метода на споредните аналити со концентрација од 0,1 % w/w, потребен е примерок од најмалку 100 g. Меѓутоа, работење со примерок со оваа големина е ретко практичен заради компликациите со спроведувањето на толку големо количество од материјал низ анализата. Алтернативно, минималното количество од потребен аналит може да се намали, ако се подобрат ограничувањата поврзани со мерење на сигналот. На пример, ако сигналот е мерење на маса, намалувањето на минималната количина од аналит може да се постигне со премин од конвенционална аналитичка вага, на која се вагаат примероци до $\pm 0,1$ mg, на семимикро ($\pm 0,01$ mg) или микровага ($0,001 \pm$ mg).

Концентрациските методи често имаат и горна и долна граница за количеството аналит што може да се определи. Долната граница е диктирана од најмалата концентрација на аналит која дава корисен сигнал во вообичаената концентрациска област од делови од милион или делови на милијарда. Горната концентрациска граница се поставува кога осетливоста на анализата се намалува за повисоки концентрации.

Горниот интервал на концентрација е важен бидејќи дава насоки за обработка на примерокот со висока концентрација на аналит, пред анализата. На пример, да се разгледа метода со горна концентрациска граница од 1 ppm (микрограми на милилитар). Ако за методата е потребен примерок од 1 mL, тогаш горната граница за количеството од аналит со кое може да се ракува е 1 µg. Употребувајќи ја слика 3.6 и следејќи ги дијагоналните линии за 1 µg од аналит, се добива дека за анализа на аналит присутен со концентрација од 10 % w/w потребен е примерок од само 10 µg. При примена на оваа анализа за главни аналити, потребно е земање и работење со многу мали примероци или можност за точно разредување на почетниот примерок. Употребувајќи го овој пример, при анализа на примерок со масен удел на аналит од 10 % w/w, потребно е разредување од 10 000 пати. Ова не е за чудење, бидејќи концентрациските методи најчесто се употребуваат за споредни аналити, аналити во траги и ултратраги, во макро или мезо примероци.

3Г.7 Опрема, време и цена

За крај, изборот на аналитичките методи може да се врши со споредување на потребата од опрема, времето потребно за завршување на анализа и цената по примерок. Методите кои се потпираат на инструментација, се скапи и потребна е обука за ракување. На пример, методата атомска апсорпциона спектроскопија со графитна печка за определување на застапеност на олово во вода бара значителна капитална инвестиција во инструментот и искусен техничар за да се добијат доверливи резултати. Други методи, како титриметријата, бараат едноставна опрема и реагенси, а може и брзо да се научат.

Времето потребно за завршување на анализа на еден примерок, се вели, е често доста слично помеѓу методите. Ова делумно е невестинито, бидејќи поголем дел од времето се троши во приготвување на растворите и приборот, потребен за анализа. Кога растворите и приборот се на место, бројот на примероци, кои можат да бидат анализирани за еден час се разликува значително од метода до метода. Ова е значаен фактор при изборот на метода во лабораториите кои ракуваат со голем број од примероци.

Цената на анализата се определува од многу фактори, вклучувајќи ја и цената на потребната опрема и реагенси, цената на вработување на аналитичар и бројот на примероци кои може да бидат обработени на час. Општо, методите кои се потпираат на инструменти чинат повеќе по примерок, отколку другите методи.

3Г.8 Правење на краен избор

За жал, претходно дискутираните критериумите за разработка не се меѓусебно независни.⁸ Работење со помали количини аналит или примерок, или подобрување на осетливоста, често е на сметка на прецизноста. Обидите да се минимизира цената и времето за анализа може да ја намалат точноста. Избирањето на соодветна метода бара внимателно урамнотежување помеѓу овие критериуми за разработка. Вообичаено, најважниот критериум при разработката на постапката е точноста, а најдобра метода е онаа што дава најточни резултати. Кога резултатот е итно потребен, што е чест случај во клиничките лаборатории, времето на анализа може да биде критичен фактор.

Карактеристиките на примерокот често определуваат која метода е најсоодветна. Анализирањето на примерок со комплексна матрица може да бара метода со извон-

редна осетливост за да се избегнат интерференциите. Примероци, во кои аналитот е присутен во концентрација на траги или ултра траги, најчесто мора да бидат анализирани со концентрациски методи. Ако количеството од примерок е ограничено, тогаш за методата не смее да биде потребно големо количество примерок.

За определување на концентрацијата од олово во вода за пиење потребна е метода што може да детектира олово во делови од милијарда. Селективноста е, исто така, важна бидејќи други метални јони се присутни во значително поголеми концентрации. Атомска апсорпциона спектроскопија со графитна печка е вообичаено употребувана метода за определување на олово во води за пиење бидејќи ги исполнува овие спецификации. Истата метода се употребува и за определување на олово во крв, каде способноста за детектирање ниски концентрации од олово во неколку микролитри примерок е од особена важност.

3Д Развивање на постапка

После изборот на метода, неопходно е да се развие постапка која ќе ги исполни целите на анализата. Во развивање на постапката, се обрнува големо внимание на отстранување на интерференциите, изборот и калибрирање на опремата, стандардизирање на методата, добивање на репрезентативен примерок и валидација на методата.

3Д. 1 Компензирање (отстранување) на интерференции

Точноста на методата зависи од нејзината селективност кон аналитот. Меѓутоа, дури и кај најдобрите методи се сретнуваат интерференти кои придонесуваат во измерениот сигнал. Потенцијалните интерференти може да бидат присутни во самиот примерок или во реагенсите кои се употребуваат за време на анализата. Во овој дел е даден краток осврт на минимизирањето на два извори на интерференција.

Во отсуство на интерферент, вкупниот сигнал измерен за време на анализата, $S_{\text{вкупна}}$, е збир од сигналот од аналитот и сигналот од реагенсите, $S_{\text{реагенс}}$

$$S_{\text{вкупна}} = S_A + S_{\text{реагенс}} = kn_A + S_{\text{реагенс}} \quad (\text{метода на вкупна анализа}) \quad 3.9$$

$$S_{\text{вкупна}} = S_A + S_{\text{реагенс}} = kC_A + S_{\text{реагенс}} \quad (\text{концентрациска метода}) \quad 3.10$$

Без одделно определување на $S_{\text{реагенс}}$, равенствата 3.9 и 3.10 не може да се решат за моловите или концентрацијата од аналит. Придонесот од $S_{\text{реагенс}}$ се определува со мерење на сигналот од реагенс или од **слепата проба за методата** која не го содржи примерокот. На пример, постапка во која примерок од 0,1 g се раствора во 100 mL растворувач. Откако примерокот е растворен, се додаваат реагенси и се мери сигналот. Слепата проба од реагенси се приготвува со изоставање на примерокот и додавање на сите реагенси во 100 mL растворувач. Кога примерокот е течност или е во раствор, еквивалентен волумен од инертен растворувач го заменува примерокот. Кога еднаш $S_{\text{реагенс}}$ е познат, лесно е да се коригира $S_{\text{вкупно}}$ за придонесот на реагенсите во вкупниот сигнал.

Компензирање за интерференција во матрицата на примерокот е потешко. Ако се познати идентитетот и концентрацијата од интерферентите, тогаш тие може да се додадат во слепата проба од реагенсите. Меѓутоа, во поголемиот број анализи, идентитетот или концентрацијата на интерферентите во матрицата не се познати и нивниот придонес кон $S_{\text{вкупно}}$ не е вклучен во $S_{\text{реагенс}}$. Наместо тоа, сигналот од интерферентите се вклучува како додатен термин

$$S_{\text{вкупна}} = k_A n_A + k_I n_I + S_{\text{реагенс}} \quad (\text{метода на вкупна анализа}) \quad 3.11$$

$$S_{\text{вкупна}} = k_A C_A + k_I C_I + S_{\text{реагенс}} \quad (\text{концентрациска метода}) \quad 3.12$$

слепа проба за метода

Примерок кој ги содржи сите компоненти од матрицата со исклучок на аналитот.

Решавањето на равенството 3.11 или на 3.12, за количеството од аналит, може да се постигне со разделување на аналитот и интерферентот пред анализата, така што ќе се елиминира термот за интерферентот. Методите за постигнување на ова разделување се разгледуваат во поглавје 7.

Алтернативно, равенствата 3.11 или 3.12 може да се решат за количествата и од аналитот и од интерферентот. Меѓутоа, за да се направи тоа, треба да се добијат две независни вредности за $S_{\text{вкупна}}$. Употребувајќи концентрациска метода, на пример, се добиваат две равенства

$$S_{\text{вкупна},1} = k_{A,1}C_A + k_{I,1}C_I + S_{\text{реагенс},1}$$

$$S_{\text{вкупна},2} = k_{A,2}C_A + k_{I,2}C_I + S_{\text{реагенс},2}$$

кои може да бидат решени истовремено за C_A и C_I . Овој третман е општ. Составот на растворот со вкупно n аналити и интерференти може да се определи со мерење на n независни сигнали и истовремено решавање на n независни равенства со општата форма од равенствата 3.11 или 3.12.

Пример

Пример 3.3

Анализиран е примерок, за концентрацијата од два аналити, А и В, под две типа на услови. Под услов 1, калибрационите осетливости се

$$k_{A,1} = 76 \text{ ppm}^{-1} \quad k_{B,1} = 186 \text{ ppm}^{-1}$$

а за услов 2

$$k_{A,2} = 33 \text{ ppm}^{-1} \quad k_{B,2} = 243 \text{ ppm}^{-1}$$

Сигналите под двата типа услови се

$$S_{\text{вкупна},1} = 33,4 \quad S_{\text{вкупна},2} = 29,7$$

Опреди ги концентрациите од А и В. Претпоставка е дека $S_{\text{реагенс}}$ е нула под двата услови.

РЕШЕНИЕ

Употребувајќи го равенството 3.12 се запишуваат следните паралелни равенства

$$33,4 = (76 \text{ ppm}^{-1})C_A + (186 \text{ ppm}^{-1})C_B$$

$$29,7 = (33 \text{ ppm}^{-1})C_A + (243 \text{ ppm}^{-1})C_B$$

Множејќи го првото равенство со односот 33/76 се добиваат две равенства

$$14,5 = (33 \text{ ppm}^{-1})C_A + (80,8 \text{ ppm}^{-1})C_B$$

$$29,7 = (33 \text{ ppm}^{-1})C_A + (243 \text{ ppm}^{-1})C_B$$

Одземајќи го првото равенство од второто, се добива

$$15,2 = (162,2 \text{ ppm}^{-1})C_B$$

Решавајќи за C_B , се добива концентрацијата од В како 0,094 ppm. Со замена на оваа концентрација во било кое од двете почетни равенства, се добива концентрацијата од А, C_A , како 0,21 ppm.

3Д.2 Калибрација и стандардизација

Аналитичките хемичари прават разлика помеѓу калибрација и стандардизација.⁹ При **калибрацијата**, со употреба на стандард, за кој се знае дека дава точен сигнал, се потврдува дека опремата или инструментите, кои се употребуваат за мерење на сигналот, работат правилно. Вагите, на пример, се калибрираат употребувајќи стандардна тежина чијашто маса може да се споредува со интернационално прифатениот прототип за килограм од платина и иридиум.

Стандардизација е процес на експериментално определување на врската помеѓу сигналот и количеството од аналит (вредноста од k во равенствата 3.1 и 3.2). За методата на вкупна анализа, стандардизацијата најчесто е дефинирана со стехиометријата на хемиската реакција, одговорна за сигналот. Меѓутоа, за концентрациските методи, врската помеѓу сигналот и концентрацијата од аналитот е теоретска функција која не може да се пресмета без експериментални мерења. За да се стандардизира методата, вредноста од k се определува со мерење на сигналот од еден или повеќе стандарди, од кои секој содржи позната концентрација од аналит. Кога се употребуваат неколку стандарди со различна концентрација од аналитот, резултатот најдобро се прикажува визуелно, со цртање на зависноста на $S_{\text{вкупно}}$ од концентрацијата на аналитот во стандардите. Ваков графички приказ е познат како **калибрациона крива**. Подетална дискусија за калибрацијата и стандардизацијата се дадени во поглавје 5.

3Д.3 Земање примерок

Изборот на соодветна метода помага во изведбата на точна анализа. Меѓутоа, тоа не гарантира дека резултатот од анализата е доволен за да се реши проблемот кој се истражува или дека предложениот одговор ќе биде точен. Овие аспекти на анализата се под директно влијание на начинот на земање примероци за анализа.

Соодветна стратегија за земање примерок овозможува земање примероци кои се репрезентативни на материјалот од кој се земени. Пристрасно или нерепрезентативно земање примерок и загадување на примероците за време на нивното земање или подоцна, се два извори на грешки при земање примерок, кои можат да доведат до значителни грешки. Важно е да се воочи дека грешките при земање примерок се целосно независни од грешките при анализата. Како резултат, грешките при земање примерок не можат да бидат коригирани со примена на слепа проба од реагенси. Подетална дискусија за земањето примерок се наоѓа во поглавје 7.

3Д.4 Валидација

Пред да може да се добие корисна аналитичка информација, неопходно е да се покаже дека дадената постапка овозможува добивање на прифатливи резултати. **Валидација** е проценка дали прецизноста и точноста добиена со примена на постапката, се соодветни за проблемот. Покрај тоа, со валидацијата се обезбедува запишана постапка со доволно детали, што овозможува различни аналитичари или лаборатории кои ја применуваат истата постапка да добиваат споредливи резултати. Идеално, валидацијата употребува стандарден примерок чијшто состав е близок на примерокот за кој е развиена постапката. Споредбата на паралелни анализи може да се употреби за проценување на прецизноста и точноста на постапката. Во отсуство на соодветни стандарди, точноста може да се процени споредувајќи ги резултатите добиени со новата метода со оние добиени употребувајќи метода со позната точност. Во поглавје 14 е дадена подетална дискусија за техниките на валидација.

калибрација

Процес при кој се потврдува дека сигналот измерен од дел од опремата или инструментот е правилен.

стандардизација

Процес на воспоставување врска помеѓу количеството од аналит и сигналот на методата.

калибрациона крива

Резултат од стандардизација со графички приказ како сигналот од методата се менува со промена на количеството од аналит.

валидација

Процес на потврдување дека постапката дава прифатливи резултати

обезбедување на квалитет и контрола на квалитет

Овие чекори се преземаат како гаранција дека спроведената работа во аналитичката лабораторија дава прифатливи резултати; исто така познато како QA/QC.

3Г Протоколи

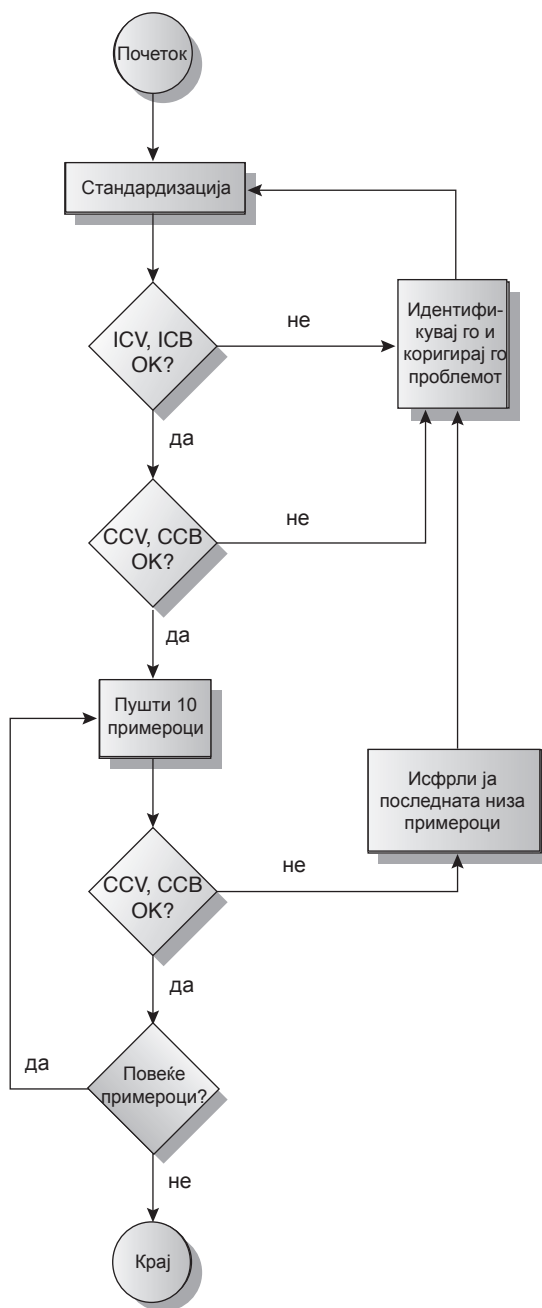
Претходно беше кажано дека протокол е низа запишани строги инструкции, кои специфицираат егзактна постапка која мора да се следи за резултатите да бидат прифатливи за агенцијата која го специфицирала протоколот. Покрај сите аспекти што се земени предвид при разработка на постапката, протоколот содржи и многу јасни инструкции во врска со внатрешните и надворешните постапки за **обезбедување на квалитет и контрола на квалитетот (QA/QC)**.¹⁰ Внатрешните QA/QC вклучуваат чекори што се преземаат за проверка на точноста и прецизноста на аналитичката работа во дадена лабораторија. Надворешните QA/QC вообичаено вклучуваат процес при кој лабораторијата се сертифицира од страна на надворешна агенција.

Како пример, прикажани се накратко некои од барањата на протоколот од „Договорот за лабораториска програма“ (CLP), во состав на Агенцијата за заштита на животната средина, за анализа на метали во траги во водни раствори со атомска апсорпциона спектрометрија со графитна печка. Според протоколот од CLP (слика 3.7) потребно е дневно стандардизирање со слепа проба од реагенсите и три стандарди, од кои едниот е на потребната граница на детекција според договорот на лабораторијата. Добиените калибрациони криви потоа се потврдуваат со анализирање на примероци за првично калибрационно потврдување (ICV) и првична калибрациона слепа проба (ICB). Забележаните концентрации од примерокот за ICV мора да се наоѓаат во $\pm 10\%$ од очекуваната концентрација. Ако концентрацијата се најде надвор од оваа граница, анализата мора да биде запрена, проблемот да биде идентификуван и коригиран пред да се продолжи.

После успешно анализирање на примероците за ICV и ICB, стандардизацијата се потврдува со анализирање на примерок за постојано калибрационно потврдување (CCV) и постојана калибрациона слепа проба (CCB). И резултатите за CCV мора да бидат во граници од 10% од очекуваната концентрација. Повторно, ако концентрацијата од CCV се најде надвор од воспоставените граници, анализата мора да биде запрена, проблемот идентификуван и коригиран, а системот се стандардизира како што претходно беше опишано. CCV и CCB се анализираат пред првиот и после последниот примерок и после секоја низа од десет примероци. Секогаш кога CCV или CCB се неприфатливи, резултатот од најновата низа од десет примероци се отфрла, системот се стандардизира и примероците повторно се анализираат. Со следење на овој протокол, секој резултат е подвргнат на успешна контрола на стандардизација. Иако не е прикажано на Слика 3.7, CLP содржи и детални инструкции кои се однесуваат на анализата на паралелни проби или разделени примероци и употребата на отскокнувачки тестови (spikes) за точноста.

3Е Важноста на аналитичката методологија

Важноста на аналитичката методологија доаѓа до израз при испитувањето на резултатите од програмите за следење на животната средина. Целта на програмите за следење е да се определи сегашната состојба на еколошките системи и да се проценат долгорочните движења во квалитетот на системот. Ова се лабави и слабо дефинирани цели. Во многу случаи, ваквите истражувања започнуваат без вистински согледувања за прашањата кои треба да бидат одговорени со добиените резултатите. Ова не претставува изненадување бидејќи тешко е да се формулираат прашања во отсуство на првични информации во врска со системот. Но, без грижливо планирање и со слаба експериментална разработка, може да се добијат податоци со мала вредност. Овие ризици се гледаат во програмата за следење на системот во заливот Chesapeake.

**Слика 3.7**

Шематски дијаграм на дел од протоколот од Договорот за лабораториска програма за анализа на метали во траги со атомска спектрофотометрија со графитна печка, како што е специфицирано од Агенцијата за заштита на животната средина. (Крајенки: ICV = првично калибрационно потврдување; ICB = првична калибрациона слепа проба; CCV = континуирано калибрационно потврдување; CCB = континуирана калибрациона слепа проба)

Овој програм за истражување, насочен кон испитување на хранливите материји и токсичните загадувачи во заливот Chesapeake, бил започнат во 1984 како здружена активност помеѓу федералната влада, владите од државите Мериленд, Вирџинија и Пенсилванија, и областа Колумбија. Извештајот од 1989 за некои од проблемите со овој програм, ги истакнува тешкотиите кои се вообичаени за многу програми за следење.¹¹

Пред почетокот на програмата за следење во заливот Chesapeake, мало внимание било посветено на соодветниот избор на аналитички методи, најмногу затоа што не била специфицирана намената на резултатите од следењето. Првично избраните аналитички методи биле оние стандардни методи претходно одобрени од ЕРА. Во многу случаи се покажало дека овие методи не се соодветни за проекти за следење (мониторинг). Поголемиот дел од методите одобрени од ЕРА се развиени за детекција на загадувачи на законски максимално дозволените концентрации. Но, концентрациите од овие загадувачи во природните води, често, се многу под границата на детекција на методите од ЕРА. На пример, стандардната метода одобрена од ЕРА за фосфати има граница на детекција од 7,5 ppb. Бидејќи вистинските концентрации од фосфати во заливот Chesapeake најчесто биле под нивото на детекција од ЕРА, ЕРА методата не давала корисни информации. Од друга страна, неодобрената варијанта на ЕРА методата, често употребувана во хемиската океанографија, има граница на детекција од 0,06 ppb. Во други случаи, како при елементарна анализа на јаглерод, азот и фосфор во честички, постапките одобрени од ЕРА даваат послаба репродукцибилност отколку неодобрените методи.



ЗЖ КЛУЧНИ ТЕРМИНИ

анализа (сѝр. 36)

аналит (сѝр. 36)

валидација (сѝр. 47)

граница на детекција (сѝр. 39)

издржливост (сѝр. 42)

калибрација (сѝр. 47)

калибрациона крива (сѝр. 47)

концентрациска техника (сѝр. 38)

коефициент на селективност (сѝр. 40)

матрица (сѝр. 36)

метода (сѝр. 36)

методска слепа проба (сѝр. 45)

мерење (сѝр. 36)

обезбедување на квалитет и контрола на квалитет (сѝр. 48)

определување (сѝр. 36)

осетливост (сѝр. 39)

постапка (сѝр. 36)

прецизност (сѝр. 39)

протокол (сѝр. 37)

робустност (сѝр. 42)

селективност (сѝр. 40)

сигнал (сѝр. 37)

стандардизација (сѝр. 47)

техника (сѝр. 36)

техника на вкупна анализа (сѝр. 38)

точност (сѝр. 38)



33 ПРЕГЛЕД

Секоја дисциплина има своја терминологија. Моносите за успешно истражување во аналитичката хемија се подобруваат ако се совлада јазикот што го употребуваат аналитичките хемичари. Нужно е да се разјаснат разликите помеѓу аналит и неговата матрица, техника и метода, постапка и протокол, и техника на вкупна анализа и концентрациска техника.

Изборот на аналитичките методи се темели на критериуми како што се точност, прецизност, осетливост, селективност, робустност, издржливост, количество на достапен примерок, коли-

чество од аналит во примерокот, време, цена и достапна опрема. Овие критериуми не се меѓусебно независни а често е неопходно да се воспостави прифатлива рамнотежа помеѓу нив.

Во развивањето на постапка или протокол, разгледувано е отстранувањето на интерферентите, калибрирање на инструментите и стандардизирање на методата, земање на соодветен примерок и валидација на анализата. Лошо разработени постапки и протоколи даваат резултати кои не се доволно добри за потребите на анализата.



3S ЗАДАЧИ

1. Кога се работи со цврст примерок, често е неопходно да се преведе аналитот во раствор со растворање на примерокот во соодветен растворувач. Заостанатите цврсти онечистувачи, пред продолжување на анализата, се отстрануваат со филтрација. Во типична метода на вкупна анализа, во постапката може да се прочита:

После растворање на примерокот во лабораториска чаша, остатокот се отстранува со поминување на растворот, кој го содржи аналитот, низ филтерна хартија, а филтратот се собира во чист ерленмаер. Исплакни ја чашата со неколку мали порции од растворувач, помини го растворот низ филтерната хартија и собери го во истиот ерленмаер. Конечно, исплакни ја филтерната хартија со неколку порции од растворувач, собирајќи го растворот во истиот ерленмаер.

Меѓутоа, за типична концентрациска метода, постапката може да кажува:

После растворање на примерокот во лабораториска чаша, отстрани ги цврстите онечистувања со филтрирање на дел од растворот кој го содржи аналитот. Собери ги и отстрани ги првите неколку милилитри од раствор пред да собереш примерок од приближно 5 mL за понатамошна анализа.

Објасни зошто овие две постапки се различни.

2. Оптимален интервал на работа на позната концентрациска метода е кога концентрацијата од аналитот е приближно 10 ppb.
- a. Ако волуменот за земање примерок е 0,5 mL, приближно колку маса од аналит била измерена?
- b. Ако аналитот е присутен со 10 % w/v, како ќе го приготвиш примерокот за анализа?
- v. Повтори за случајот во кој аналитот е присутен со 10 % w/w.
- г. Базирано на твоите резултати, коментирај за подобноста на оваа метода за анализа на главен аналит.
3. Аналитичар треба да го процени потенцијалниот ефект на интерферентот, I, врз квантитативната анализа на аналит, A. Започнува со мерење на сигналот од примерок во кој не е присутен интерферент и аналитот е присутен со концентрација од 15 ppm, добивајќи просечен сигнал од 23,3 (произволни единици). Кога се анализира примерок во кој аналитот е отсутен и интерферентот е присутен со концентрација од 25 ppm, добива сигнал од 13,7.
- a. Каква е осетливоста за аналит?
- b. Каква е осетливоста за интерферент?
- v. Каква е вредноста на коефициентот на селективност?
- г. Дали методата е поселективна за аналитот или интерферентот?
- д. Колку е максималната концентрација од интерферент во однос на онаа од аналитот (т.е. [интерферент]/[аналит]), ако грешката на анализата треба да биде помала од 1 %?
4. Определувана е концентрацијата од аналит во примерок. Под условите на анализата, осетливоста е $17,2 \text{ ppm}^{-1}$. Колку е концентрацијата од аналит ако $S_{\text{вкупно}}$ е 35,2, а $S_{\text{реагенс}}$ е 0,6?
5. За метода за анализа на Ca^{2+} во вода, присуството на Zn^{2+} е интерференција. Кога концентрацијата од Ca^{2+} е 50 пати поголема од онаа на Zn^{2+} , анализата на Ca^{2+} дава релативна грешка од $-2,0 \%$. Колку е вредноста на коефициентот на селективност за оваа метода.
6. Квантитативната анализа на редуциран глутатион во крв се компликува во присуството на многу потенцијални интерференти. Во едно истражување, кога се анализира раствор со 10 ppb глутатион и 1,5 ppb аскорбинска киселина, сигналот бил 5,43 пати поголем од оној добиен со анализата на 10 ppb глутатион.¹² Колку е коефициентот на селективност за оваа анализа? Во истото истражување утврдено е дека кога се анализира раствор од 350 ppb метионин и 10 ppb глутатион, сигналот бил 0,906 пати помал од оној добиен со анализата на 10 ppb глутатион. Колку е коефициентот на селективност за оваа анализа? На кој начин овие интерференти се однесуваат различно?
7. Oungpipat и Alexander опишале нова метода за определување на концентрацијата од гликолна киселина (GA) во мноштво од примероци, вклучувајќи ги и физиолошките флуиди, како урина.¹³ Во присуство само на GA, сигналот е даден како

$$S_{\text{проба},1} = k_{\text{GA}} C_{\text{GA}}$$

а во присуство и на гликолна киселина и на аскорбинска киселина (AA), сигналот е

$$S_{\text{проба},2} = k_{\text{GA}} C_{\text{GA}} + k_{\text{AA}} C_{\text{AA}}$$

Кога концентрацијата од гликолна киселина е $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, а концентрацијата од аскорбинска киселина е $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, било најдено дека односот помеѓу двата сигнали е

$$\frac{S_{\text{проба},2}}{S_{\text{проба},1}} = 1,44$$

- a. Употребувајќи го односот помеѓу двата сигнали, определи ја вредноста на односот на селективност

$$K_{\text{GA,AA}} = \frac{k_{\text{AA}}}{k_{\text{GA}}}$$

- b. Дали е методата поселективна кон гликолната киселина или кон аскорбинската киселина?

- v. Ако концентрацијата од аскорбинска киселина е $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, која е најмалата концентрација од гликолна киселина што може да се определи, при што грешката од неземањето предвид на сигналот од аскорбинска киселина да е помала од 1 %?

8. Ibrahim и соработниците развиле нова метода за квантитативна анализа на хипоксантин, природно соединение на некои нуклеински киселина.¹⁴ Дел од нивното истражување е проценката на селективноста на методата за хипоксантин во присуство на неколку можни интерференти, вклучувајќи ја и аскорбинската киселина.
- Кога се анализира $1,12 \cdot 10^{-6}$ М раствор од хипоксантин, авторите добиле сигнал од $7,45 \cdot 10^{-5}$ ампери (А). Колку е осетливоста за хипоксантин? Се претпоставува дека сигналот бил коригиран со слепата проба за методата.
 - Кога раствор кој содржи $1,12 \cdot 10^{-6}$ М хипоксантин и $6,5 \cdot 10^{-5}$ М аскорбинска киселина е анализиран, добиен е сигнал од $4,04 \cdot 10^{-5}$ А. Колку е коефициентот на селективност за оваа метода?
 - Дали е методата поселективна кон хипоксантин или кон аскорбинска киселина?
 - Колку е најголемата концентрација од аскорбинска киселина што може да биде присутна ако хипоксантин со концентрацијата од $1,12 \cdot 10^{-6}$ М треба да се определи со точност од ± 1 %?

9. Анализиран бил примерок за концентрацијата на два аналити, С и D, под два типа на услови. Под услов 1 калибрационите осетливости се

$$k_{C,1} = 23 \text{ ppm}^{-1} \quad k_{D,1} = 415 \text{ ppm}^{-1}$$

а за услов 2

$$k_{C,2} = 115 \text{ ppm}^{-1} \quad k_{D,2} = 45 \text{ ppm}^{-1}$$

Сигналите под двата типа на услови се

$$S_{\text{вкупно},1} = 78,6 \quad S_{\text{вкупно},2} = 47,9$$

Опреди ја концентрацијата од С и D. Се претпоставува дека $S_{\text{реагенс}}$ е нула под двата услови.

10. Испитај постапка од *Standard Methods for the Analysis of Water and Wastewaters* (или друг прирачник за стандардни аналитички методи) и идентификувај ги чекорите преземени за да се отстрани влијанието на интерферентите, да се калибрира опремата и инструментите, да се стандардизира методата и да се добие репрезентативен примерок.



ЗИ ПРЕДЛОЖЕНА ЛИТЕРАТУРА

Следните статии даваат алтернативни шеми за класифицирање на аналитичките методи

Booksh, K. S.; Kowalski, B. R. "Theory of Analytical Chemistry," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 782A–791A.

Phillips, J. B. "Classification of Analytical Methods," *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1463A–1470A.

Valcárcel, M.; Luque de Castro, M. D. "A Hierarchical Approach to Analytical Chemistry," *Trends Anal. Chem.*, **1995**, 14, 242–250.

Повеќе детали за проценка на аналитичките методи можат да се најдат во

Wilson, A. L. "The Performance-Characteristics of Analytical Methods," Part I-*Talanta*, **1970**, 17, 21–29; Part II-*Talanta*, **1970**, 17, 31–44; Part III-*Talanta*, **1973**, 20, 725–732; Part IV-*Talanta*, **1974**, 21, 1109–1121.

Неколку текстово обезбедуваат бројни примери за аналитички постапки за специфични аналити во добро дефинирани матрици

Basset, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; et al. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th ed. Longman: London, 1981.

Csuros, M. *Environmental Sampling and Analysis for Technicians*, Lewis: Boca Raton, 1994.

Keith, L. H., ed. *Compilation of EPA's Sampling and Analysis Methods*, Lewis: Boca Raton, 1996.

Rump, H. H.; Krist, H. *Laboratory Methods for the Examination of Water, Wastewater and Soil*. VCH Publishers: New York, 1988.

Standard Methods for the Analysis of Waters and Wastewaters, 19th ed. American Public Health Association: Washington, DC, 1995.



3J РЕФЕРЕНЦИ

- Taylor, J. K. *Anal. Chem.* **1983**, 55, 600A–608A.
- Fitch, A.; Wang, Y.; Mellican, S.; et al. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 727A–731A.
- Basset, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; et al. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th ed. Longman: London, 1981, p. 8.
- Ingle, J. D.; Crouch, S. R. *Spectrochemical Analysis*. Prentice-Hall: Englewood, NJ, 1988, pp. 171–172.
- Barnett, N. W.; Bowser, T. A.; Gerardi, R. D.; et al. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 318, 309–317.
- Rogers, L. B. *J. Chem. Ed.* **1986**, 63, 3–6.
- (a) Sandell, E. B.; Elving, P. J. In Kolthoff, I. M.; Elving, P. J., eds. *Treatise on Analytical Chemistry*, Interscience: New York; Part 1, Vol. 1,

Chapter 1, pp. 3–6; (b) Potts, L. W. *Quantitative Analysis—Theory and Practice*. Harper and Row: New York, 1987, p. 12.

- Valcárcel, M.; Ríos, A. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 781A–787A.
- Valcárcel, M.; Ríos, A. *Analyst*, **1995**, 120, 2291–2297.
- (a) Amore, F. *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1105A–1110A; (b) Taylor, J. K. *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1588A–1593A.
- D'Elia, C. F.; Sanders, J. G.; Capone, D. G. *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 768–774.
- Jiménez-Prieto, R.; Velasco, A.; Silva, M.; et al. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 269, 273–279.
- Oungpipat, W.; Alexander, P. W. *Anal. Chim. Acta* **1994**, 295, 36–46.
- Ibrahim, M. S.; Ahmad, M. E.; Temerk, Y. M.; et al. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 328, 47–52.



Поглавје 4

Анализа на аналитички податоци

Критериумите според кој се оценуваат мерењата и резултатите се диктирани од потребите на самата анализа. Регулаторните агенции, на пример, поставуваат строги критериуми поврзани со квалитетот на мерењата и резултатите кои се добиваат од нив. Ова е оправдано за случаи кога се создава протокол за различни регулативи. Од друга страна, пак, во органската синтеза, анализите не мора да бидат толку строго контролирани, и на хемичарите им се остава простор да ги прилагодуваат постапките.

Кога се развива и валидира една аналитичка метода, обично се прават три одделни разгледувања поврзани со експерименталната грешка.¹ Прво, пред да се започне со анализата, се проценуваат грешките поврзани со секое мерење, за да се процени дали нивниот кумулативен ефект може да ја ограничи применливоста на анализата. Потоа, препознаените грешки за кои се смета дека може да влијаат врз резултатите, се минимизираат. Второ, во текот на анализата, процесот на мерење се следи за да се обезбеди негова контрола. И трето, на крајот од анализата квалитетот на мерењата и резултатите се проценуваат и споредуваат според првично поставените критериуми.

Оваа поглавје претставува вовед во изворите и проценката на грешките при аналитички мерења, во влијанието на грешката при мерењата врз резултатите и во статистичката анализа на податоци.

4A Карактеризирање на мерењата и на резултатите

Да започнеме со едноставен квантитативен проблем за кој е потребно да се изведе мерење. Прашањето кое се поставува е – Колкава е масата на еден цент? Ако се размислува за експериментален одговор, може да се заклучи дека прашањето не е прецизно. Дали се мери масата на еден цент кој е во оптек во САД, во Канада или, пак, дали е воопшто битно за која држава се работи? Со оглед на тоа што составот на паричката може да варира од држава до држава, да се ограничине на монети исковани во САД. Треба да се земат и други работи предвид. На пример, ковани пари се леат на неколку локации во САД (означено со буквата под датумот во долниот десен агол на лицето од монетата). Со оглед на тоа што не се очекува да постои разлика помеѓу монетите исковани на различни локации, овој факт се занемарува. Дали постои причина поради која може да се очекува дека ќе постои разлика во масата помеѓу новите монети кои сè уште не се пуштени во оптек и оние кои се во оптек? Одговорот на ова прашање не е толку очигледен. Затоа, за да се поедностави проблемот, прашањето се поставува на следниот начин – Колкава е просечната маса на еден цент кој се наоѓа во оптек во САД? На ова, може да се одговори експериментално.

Добар начин за отпочнување на анализата е да се соберат почетни податоци. Во табела 4.1 покажани се експериментално добиените маси на неколку центи. Гледајќи во овие податоци, веднаш се гледа дека одговорот на прашањето не е толку едноставен. Односно, не може да се користи масата на една од овие монети, за да се донесе заклучок за масата на било која паричка (иако може да се заклучи дека паричките тежат најмалку 3 g). Сепак, овие податоци може да се опишат, доколку се постави мерка за интервалот во кој податоците се расејуваат околу централната вредност.

4A.1 Мерки за централна тенденција

Еден од начините на кој податоците во табела 4.1 може да се опишат е со претпоставката дека масите на измерените монети се расеани околу некаква централна вредност која би можела да се смета за најдобра проценка за вистинската маса. Средната вредност и медијанта претставуваат вообичаени величини со кои може да се процени централната тенденција.

Средна вредност Средната вредност, $\bar{X}$, претставува нумеричка величина која се добива доколку сумата на индивидуалните мерења се подели со бројот на мерењата

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}$$

во горната равенка X_i претставува резултат од i -тото мерење, а n претставува вкупниот број на направени мерења.

Табела 4.1 Маси на седум монети од еден цент кои се во оптек во САД

монета	маса g
1	3,080
2	3,094
3	3,107
4	3,056
5	3,112
6	3,174
7	3,198

средна вредност
Просечната вредност за едно
множество од податоци $\bar{X}$.

Пример 4.1

Колкава е средната вредност за податоците во табела 4.1?

РЕШЕНИЕ

За да се пресмета средната вредност, прво треба да се пресмета збирот од сите мерења

$$3,080 + 3,094 + 3,107 + 3,056 + 3,112 + 3,174 + 3,198 = 21,821$$

и да се подели со вкупниот број на мерења

$$\bar{X} = \frac{21,821}{7} = 3,117\text{g}$$

Средна вредност (просечна вредност) претставува вообичаен начин за проценка на централната тенденција. Таа не се смета за независна величина, затоа што екстремните вредности, оние кои се многу поголеми или многу помали од останатите податоци, можат во голема мерка да влијаат врз нејзината вредност. На пример, ако по грешка, масата на третата монета е запишана како 31,07 g наместо како 3,108 g, средната вредност ќе се промени од 3,117 g на 7,112 g.

Медијана Медијаната, X_{med} , претставува вредност која се наоѓа на средината од низата кога податоците се подредени по вредност, од најмал кон најголем. Кога во податоците има нечифтен број на мерења, тогаш медијаната претставува вредност што се наоѓа на средината од низата. За чифтен број на мерења, медијаната претставува средна вредност помеѓу $n/2$ мерењето и $(n/2) + 1$ мерењето, каде n претставува бројот на мерења.

медијана

Во подредено, по вредност, множество од податоци, медијаната го дели множеството така што половината од податоците се поголеми од медијаната ($\bar{X}_{\text{med}}$), а половината се помали.

Пример 4.2

Колкава е медијаната за податоците во табела 4.1?

РЕШЕНИЕ

За да се определи медијаната, треба да се подредат податоците по вредност, од најмал кон најголем.

$$3,056 \quad 3,080 \quad 3,094 \quad 3,107 \quad 3,112 \quad 3,174 \quad 3,198$$

Кога вкупниот број на мерења е седум, медијаната претставува четвртата вредност во подреденото множество од податоци и таа изнесува 3,107.

Како што беше показано со примерите 4.1 и 4.2, средната вредност и медијаната даваат слична проценка за централната тенденција кога податоците не се разликуваат многу. Медијаната, сепак, претставува поробусна величина за проценка на централната тенденција бидејќи е во помала мерка осетлива на присуството на екстремни вредности. На пример, доколку се направи истата грешка при запишување на податоците, која беше опишана за средната вредност, вредноста на медијаната ќе се промени од 3,107 g на 3,112 g.

4A.2 Мерки на расејување

Ако средната вредност и медијаната претставуваат мерки за централна тенденција на масата на монетите, тогаш расејувањето на индивидуалните мерења мора да претставува проценка за различноста во масите на монетите. Иако расејувањето често пати се дефинира во однос на некоја од мерките за централна тенденција, нејзината вредност е независна од мерката за централна тенденција.

ранг

Рангот претставува разлика помеѓу најголемата и најмалата вредност во множеството од податоци (w).

Промената на секое од мерењата во иста насока, со додавање или со одземање на една иста вредност, ја променува средната вредност или медијаната, но нема да ја промени вредноста на мерката за расејување.

Ранг Рангот, w , се дефинира како разлика помеѓу најголемата и најмалата вредност во едно множество податоци

$$\text{Ранг} = w = X_{\text{најголемо}} - X_{\text{најмало}}$$

Рангот дава информација за опсегот во кој се наоѓаат мерењата во едно множество од податоци, но не дава никаква информација за распределбата на индивидуалните мерења. Рангот за податоците од табела 4.1 претставува разлика помеѓу вредностите 3,199 g и 3,056 g.

$$w = 3,199 \text{ g} - 3,056 \text{ g} = 0,142 \text{ g}$$

стандардна девијација

Статистичка мерка за „средното“ отстапување на податоците од средната вредност (s)

Стандардна девијација Апсолутната **стандардна девијација**, s , ја опишува расеаноста на податоците на индивидуалните мерења околу средната вредност и е дадена со следната равенка

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad 4.1$$

во горната равенка X_i претставува резултат од i -тото мерење, а n претставува вкупниот број на направени мерења, а $\bar{X}$ ја претставува средната вредност. Често пати се користи и релативната стандардна девијација s_r која е дадена подолу.

$$s_r = \frac{s}{\bar{X}}$$

Процентот на релативна стандардна девијација се добива со множење на вредноста за s_r со 100 %.

Пример 4.3

Да се пресметаат стандардната девијација, релативната стандардна девијација, како и процентот на релативната стандардна девијација за податоците во табела 4.1?

РЕШЕНИЕ

За да се пресмета стандардната девијација, потребно е да се пресмета разликата помеѓу средната вредност (3,117; види пример 4.1) и секое поединечно мерење, да се пресмета квадратот на секоја од разликите и да се соберат разликите (броителот во равенката 4.1)

$$\begin{aligned} (3,080 - 3,117)^2 &= (-0,037)^2 = 0,00137 \\ (3,094 - 3,117)^2 &= (-0,023)^2 = 0,00053 \\ (3,107 - 3,117)^2 &= (-0,010)^2 = 0,00010 \\ (3,056 - 3,117)^2 &= (-0,061)^2 = 0,00372 \\ (3,112 - 3,117)^2 &= (-0,005)^2 = 0,00003 \\ (3,174 - 3,117)^2 &= (+0,057)^2 = 0,00325 \\ (3,198 - 3,117)^2 &= (+0,081)^2 = 0,00656 \end{aligned}$$

Стандардната девијација се добива откако добиената сума на квадратите ќе се подели со $n - 1$, при што n претставува вкупниот број на мерења и откако ќе се извади квадратен корен од добиената вредност.

$$s = \sqrt{\frac{0,01556}{7 - 1}} = 0,051$$

Релативната стандардна девијација и процентите релативна стандардна девијација изнесуваат

$$s_r = \frac{0,051}{3,117} = 0,016$$

$$s_r (\%) = 0,016 \times 100\% = 1,6\%$$

Многу полесно е да се пресмета стандардната девијација со калкулатор, кој поседува напредни функции.*

Варијанца Друга вообичаена мерка за расејување претставува квадратот од стандардната девијација, односно **варијанцата**. Инаку, почесто се користи стандардната девијација од варијанцата поради тоа што стандардната девијација поседува исти единици како и средната вредност.

варијанца

стандардна девијација на квадрат (s^2)

Пример

Пример 4.4

Да се пресмета варијанцата за податоците во табела 4.1

Решение

$$\text{Варијанца} = s^2 = (0,051)^2 = 0,0026$$

4Б Карактеризирање на експерименталната грешка

Имајќи предвид дека податоците за масата на монетите може да се карактеризираат со мерката за централна тенденција и со мерката за расеаност, се поставуваат две прашања. Прво, дали мерката за централна тенденција навистина ја претставува вистинската или очекуваната вредност? Второ, зошто податоците се расеани околу централната вредност? Грешките поврзани со мерките за централна тенденција ја отсликуваат точноста на анализата, а прецизноста на изведената анализа се определува со грешките поврзани со расеаноста на податоците.

4Б.1 Точност

Точноста претставува мерка за тоа колку е блиска мерката за централна тенденција со вистинската или со очекуваната вредност μ .† Точноста обично се изразува како апсолутна грешка

$$E = \bar{X} - \mu \quad 4.2$$

или како процент релативна грешка E_r .

$$E_r = \frac{\bar{X} - \mu}{\mu} \times 100 \quad 4.3$$

*Поголем број на калкулатори со напредни функции поседуваат вградени функции со кои може да се пресмета стандардната девијација, едно од нив одговара на равенката 4.1. Со користење на Прирачникот за употреба на калкулаторот, ќе може да го најдете вистинското копче.

†Според постојните конвенции, експерименталните параметри се означуваат со латинични букви, а буквите од грчката азбука се користат за означување на вистинските вредности. На пример, експериментално определената средна вредност се означува со $\bar{X}$, а соодветната вистинска вредност се означува со μ . Слично на ова, стандардната девијација пресметана врз основа на експерименталните резултати се бележи со s , додека пак, вистинската се бележи со σ .

определена грешка

Секоја систематска грешка која доведува до добивање или преголеми или премали резултати при мерењето; потеклото на определените грешки може да се идентификува.

грешка при земањето на примерок

Грешка која се прави во процесот на земањето на примерокот за анализа

хетерогени

Материјали кои немаат хомоген состав

грешки на методата

Грешки која се јавуваат како резултат на ограничувањата на методата која се користи за анализа на примероците.

грешки при мерењата

Грешки кои се резултат на ограничувања на опремата и инструментите кои се користат за изведување на мерењата.

толеранција

Максималната определена грешка при мерењата за опремата или за инструментите која е декларирана од страна на производителот.

Иако во равенките 4.2 и 4.3 фигурира средната вредност како мерка за централна тенденција, може да се користи и медијаната.

Грешките кои влијаат врз точноста на една анализа се нарекуваат определени и се карактеризираат со систематски отстапувања од вистинската вредност; значи добиените резултати за сите индивидуални мерења или се поголеми или се помали од вистинските. Позитивна **определена грешка** доведува до тоа, централната вредност да биде поголема од вистинската, а негативната определена грешка доведува до тоа измерената централна вредност да е помала од вистинската. Двата типа на определени грешки, и позитивните и негативните, може да влијаат врз конечните резултати и со својот кумулативен ефект доведуваат до појава на вкупна позитивна или негативна определена грешка. Можно е понекогаш, иако не е многу веројатно, позитивните и негативните влијанија од определените грешки да бидат еднакви и на таков начин, како вкупно влијание, да се поништат односно како да не постои определена грешка.

Определените грешки може да се поделат на неколку категории: грешки при земање на примерокот, грешки на методите, грешки при мерењата и лични грешки.

Грешки при земање на примерокот Определените грешки од овој тип се појавуваат кога не е добиен вистински репрезентативен образец. Ова е посебно важно кога се земаат примероци од **хетерогени** материјали. На пример, проценката на квалитетот на водата во некое езеро ќе биде погрешна ако се земе примерок од само една локација која се наоѓа во близина на точкест извор на загадување, како што е одводот на отпадната вода од некој индустриски објект. При определувањето на масата на монетите од еден цент, треба да се потврди дека сите монети се од САД и дека во анализата нема монети од други земји. Определените грешки поврзани со земањето примерок може да се минимизираат со примена на посебни стратегии за таа намена. Оваа тема во детали е дискутирана во поглавје 7.

Грешки на методата Определените **грешки на методата** се појавуваат кога претпоставената врска помеѓу сигналот и аналитот не е точна. Општи равенки, кои го поврзуваат мерениот сигнал со содржината на аналитот може да се прикажат на следниот начин

$$S_{\text{meas}} = k n_A + S_{\text{reag}} \quad (\text{метода за анализа на количество}) \quad 4.4$$

$$S_{\text{meas}} = k C_A + S_{\text{reag}} \quad (\text{метода за анализа на концентрација}) \quad 4.5$$

Грешките на методата се појавува кога осетливоста, k , како и сигналот на додадените реагенси, S_{reag} , не се точно определени. На пример, кај методите во кои S_{meas} претставува маса на талог во кој се содржи аналитот (гравиметриска метода) се претпоставува дека осетливоста е дефинирана за чист талог со позната стехиометрија. Доколку оваа претпоставка не е точна, тогаш ќе постои определена грешка. Грешките на методите кои се поврзани со осетливоста, се намалуваат со стандардизација на метода, додека пак, грешките на методите кои се должат на присуството на реагенсите се намалуваат со подготовка на слепа проба. Поинаков е приодот кога ваквите интерференции се отстрануваат од аналитот со поодделно определување на концентрацијата на секој од реагенсите.

Грешки при мерењата Аналитичките инструменти и опремата, како што се, на пример, стаклениот прибор и вагите обично се испорачуваат со документација од производителот за нивната максимална **грешка при мерењето**, односно **толеранција**. На пример, една одмерна колба од 25 mL може да поседува максимална грешка од $\pm 0,03$ mL, што всушност значи дека вистинскиот волумен на одмерната колба изнесува помеѓу 24,97–25,03 mL. Иако оваа грешка е изразена како опсег, таа сепак е определена – односно одмерната колба има точно определена вредност која се наоѓа во наведениот опсег. Преглед на вообичаените грешки при мерењата, кај различни типови на аналитички прибор е даден во табелите 4.2 до 4.4.

Табела 4.2 Грешки при мерењето на дел од стаклениот прибора

Стаклен инвентар	Волумен (mL)	Грешка при мерењето за	
		Стаклен инвентар од класа А (±mL)	Стаклен инвентар од класа В (±mL)
Пипети	1	0,006	0,012
	2	0,006	0,012
	5	0,01	0,02
	10	0,02	0,04
	20	0,03	0,06
	25	0,03	0,06
	50	0,05	0,10
Одмерни колби	5	0,02	0,04
	10	0,02	0,04
	25	0,03	0,06
	50	0,05	0,10
	100	0,08	0,16
	250	0,12	0,24
	500	0,20	0,40
	1000	0,30	0,60
Бирети	2000	0,50	1,0
Бирети	10	0,02	0,04
	25	0,03	0,06
	50	0,05	0,10

Спецификациите за стаклен инвентар од класа А и класа В се земени од American Society for Testing and Materials E288, E542 и E694 стандардите/

Табела 4.3 Грешки при мерењето за некои типови ваги

Тип на вага	Капацитет (g)	Грешка при мерењето
Precisa 160M	160	±1 mg
A & D ER 120M	120	±0,1 mg
Metler H54	160	±0,01 mg

Табела 4.4 Грешки при мерењето за одбрани дигитални пипети

опсег на волумени	Волумен (mL или µL ^a)	Грешка при мерењето (±%)
10–100 µL ^b	10	1,0
	50	0,6
	100	0,6
200–1000 µL ^c	200	1,5
	1000	0,8
1–10 mL ^d	1	0,6
	5	0,4
	10	0,3

^a Единиците за волумен се исти како и за опсегот на волуменот на пипетите

^b Податоци за Eppendorf дигитална пипета 4710.

^c Податоци за Oxford Benchmate.

^d Податоци за Eppendorf Maxipetter 4720.

Стаклениот, волуметриски инвентар се категоризира во различни класи. Стаклениот инвентар од Класа А е произведен за да ги задоволи критериумите за толеранција поставени од Националниот институт за стандарди и технологија. Нивото на толеранција кај стаклениот инвентар од класа А е многу мал, така што ваквиот инвентар може да се користи без дополнителна калибрација. Нивото на толеранција кај инвентарот од класа В обично е за два пати поголем од оној на инвентарот од класа А. Другите типови на стаклен инвентар, како што се ерленмаери и мензури не се погодни за точно одмерување на волуменот.

Определените грешки при мерењата може да се намалат со калибрација. Една пипета може да се калибрира, на пример, со определување на масата на водата која во неа може да се собере. Со користење на густината на водата може да се пресмета точниот волумен кој пипетата го содржи. Иако стаклениот инвентар и инструментите може да се калибрираат, не е добро да се смета дека калибрацијата ќе остане непроменета во текот на анализата. Кај многу инструменти, со текот на времето, се јавуваат отстапувања од калибрацијата. Оваа компликација може да се отстрани со често рекалибрирање.

лични грешки
Грешки кои потекнуваат од вградените (субјективни) ставови на аналитичарот.

Лични грешки Изведувањето на анализите е секогаш подложно на различен видови на **лични грешки**, меѓу кои може да се спомнат способноста за забележување на промената на бојата на индикаторот кој се користи за определување на завршната точка на титрацијата; вградена грешка, како што е постојаното отчитување на поголемата или на помалата вредност од скалата на инструментот; неуспешна калибрација на стаклениот инвентар и на инструментот; како и погрешна интерпретација на постапката според која е водена анализата. Личните грешки може да се минимизираат со внимателно изведување на анализите.

Идентификување на определените грешки Не е лесно да се детектираат определените грешки. Без да се знае вистинската вредност за дадена анализа, што инаку е вообичаена ситуација при секоја анализа која има некакво значење, не постои прифатлива вредност со која експерименталниот резултат може да се спореди. Но, сепак постојат неколку стратегии врз основа на кои може да се открие присуството на определена грешка.

константна определена грешка
Определена грешка чија вредност е иста за сите примероци.

Некои определени грешки може да се откријат експериментално, со анализа на неколку примероци со различна големина. Големината на **константната определена грешка** е иста, без разлика на големината на примерокот. Според тоа, таа ќе биде многу позначајна при анализа на помали примероци. Присуството на константна определена грешка може да се открие со изведување на повеќе анализи врз различни количества од примерокот и при тоа треба да се следат систематските промени на величината која се мери. На пример, при една квантитативна анализа, се определува масата на аналит во матрицата. Под претпоставка дека масениот удел на аналитот изнесува 50,0%, при анализа на примерок со маса од 0,100 g, вистинската маса на аналитот изнесува 0,050 g. Во првите две колони во табела 4.5 дадена е вистинската маса на аналитот за неколку дополнително анализирани проби. Доколку во текот на анализата се појавува позитивна, константна, определена

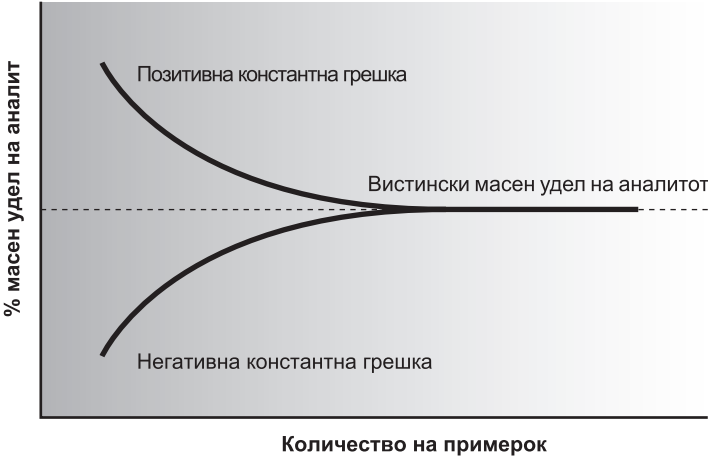
Табела 4.5 Влијание на константна позитивна определена грешка врз анализата на примероци кои содржат 50% од аналитот (%w/w)				
Маса на примерокот (g)	Вистинска маса на аналитот (g)	Константна грешка (g)	Определена маса на аналитот (g)	Определена вредност за масениот удел (%w/w)
0,100	0,050	0,010	0,060	60,0
0,200	0,100	0,010	0,110	55,0
0,400	0,200	0,010	0,210	52,5
0,800	0,400	0,010	0,410	51,2
1,000	0,500	0,010	0,510	51,0

грешка од 0,010 g, тогаш експериментално определена маса за секој примерок ќе биде секогаш за 0,010 g поголема од вистинската маса (колона четири во табела 4.5). Определениот масен удел на аналитот, изразен во проценти, даден во последната колона на табела 4.5, станува поголем со намалувањето на масата на примерокот. На слика 4.1 покажана е зависноста на промената на масениот удел како функција од големината на примерокот. За позитивна константна грешка, се забележува дека постои изразен нагорен тренд на зголемување на масениот удел при намалување на количеството на примерокот.

Кај **пропорционалната определена грешка**, големината на грешката зависи од големината на примерокот. Таа потешко се детектира, бидејќи резултатот на анализата не зависи од големината на примерокот. Во табела 4.6 даден е пример во кој постои позитивна пропорционална грешка од 1,0 %, при анализа на примерок кој содржи 50 % аналит. Гледано преку изразите дадени со равенките 4.4 и 4.5, сигналот кој потекнува од реагенсите, $S_{\text{реагенс}}$ претставува пример за константна определена грешка, додека пак, врз осетливоста, k , може да влијае пропорционалната грешка.

Определените грешки може да се идентификуваат и со анализа на стандарден примерок кој содржи аналит во матрица слична како и матрицата на анализираниот примерок. Стандардните примероци може да се со различно потекло, како на пример Националниот институт за стандарди и технологија (каде тие се нарекуваат **стандардни референтни материјали**) или од Американското здружение за тестирање и за материјали.* На пример, на слика 4.2 прикажани се податоците кои ги содржи еден типичен стандарден референтен материјал. Или, примерокот може да се анализира со независна метода, за која се знае дека дава точни резултати, а потоа добиените резултати за двете методи може да се споредат. Откако ќе се открие изворот на определена грешка, таа може да се отстрани. Најдобар начин за избегнување на грешки кои влијаат врз точноста на резултатите претставува добро дефинирана постапка со која се идентификува можното потекло на определени грешки во спрег со внимателна работа во лабораторијата.

Податоците во табела 4.1 се добиени со користење на калибрирана вага, со сертификат дека поседува толеранција од $\pm 0,002$ g. Според Министерството за финансии на САД**, масата на еден цент од 1998 година изнесува приближно 2,5 g. Со огледа на тоа што масата на секоја паричка ја надминува декларираната маса, за вредност поголема од толеранцијата на вагата, може со сигурност да се заклучи дека грешката која се јавува во анализата не се должи на грешки поврзани со користената опрема. Вистинскиот извор на грешка, за овој пример, ќе биде дискутиран подоцна во ова исто поглавје.



пропорционална определена грешка
Определена грешка, чија вредност зависи од количеството на анализираниот примерок.

стандарден референтен материјал
Материјал кој може да се набави од Националниот институт за стандарди и технологија на САД и кој содржи сертификирани концентрации за аналитите.

Табела 4.6 Влијание на пропорционалната позитивна определена грешка врз анализата на примерок што содржи аналит со масен удел од 50 %. (%w/w)				
Маса на примерокот (g)	Вистинска маса на аналитот (g)	Константна грешка (g)	Определена маса на аналитот (g)	Определена вредност за масениот удел (%w/w)
0.200	0.100	1.00	0.101	50.5
0.400	0.200	1.00	0.202	50.5
0.600	0.300	1.00	0.303	50.5
0.800	0.400	1.00	0.404	50.5
1.000	0.500	1.00	0.505	50.5

*П.П. Оригиналнен назив: American Society for Testing and Materials.
**П.П. Оригиналнен назив: Treasury Department

Вештачка дождовница (SRM)

Вештачката дождовница е направена за да помогне при анализата на кисели дождови и претставува стабилен хомоген материјал со две различни нивоа на киселост.

Слика 4.2

Сертифицирани резултати од вештачка дождовница (SMR 2694a). Преземени од NIST Special Publication 260: Standard Reference Materials Catalog 1995–96, p. 64; U.S. Department of Commerce, Technology Administration, National Institute of Standards and Technology.

SRM	Type	Unit of issue	
2694a	Simulated rainwater	Set of 4: 2 of 50 mL at each of 2 levels	
Constituent element parameter		2694a-I	2694a-II
pH, 25°C		4.30	3.60
Electrolytic Conductivity (S/cm, 25°C)		25.4	129.3
Acidity, meq/L		0.0544	0.283
Fluoride, mg/L		0.057	0.108
Chloride, mg/L		(0.23)*	(0.94)*
Nitrate, mg/L		(0.53)*	7.19
Sulfate, mg/L		2.69	10.6
Sodium, mg/L		0.208	0.423
Potassium, mg/L		0.056	0.108
Ammonium, mg/L		(0.12)*	(1.06)*
Calcium, mg/L		0.0126	0.0364
Magnesium, mg/L		0.0242	0.0484

* Вредностите во заградите не се сертифицирани. Дадени се само како дополнителна информација.

4Б.2 Прецизност

Прецизноста претставува мерка за расеаноста на податоците околу централната вредност и може да биде изразена како ранг, стандардна девијација или варијанца. Прецизноста обично се дели на две категории: повторливост и репродукцибилност. **Повторливоста** претставува прецизност, добиена кога сите мерења се направени од еден аналитичар во текот на даден период од изведување на лабораториската работа, со користење на исти раствори и иста лабораториска опрема. **Репродуцибилноста**, од друга страна, претставува прецизност добиена под различни услови, вклучувајќи работа од повеќе аналитичари, или пак етапно изведување на лабораториската работа, од еден аналитичар. Со оглед на тоа што репродукцибилноста вклучува повеќе можности за варијабилности во податоците, репродукцибилноста на податоците не може да биде подобра од повторливоста.

Грешките кои влијаат врз распределбата на вредностите од мерењата околу централната вредност, се нарекуваат неопределени и се карактеризираат со случајни варијации во големината и во насоката. **Неопределените грешки** не мора да влијаат врз точноста на анализата. Со оглед на тоа што неопределените грешки случајно ги расејуваат податоците околу централната вредност, позитивните и негативните грешки често се поништуваат (под претпоставка дека е направен доволно голем број на мерења). Во вакви ситуации, прецизноста на анализата не влијае значително врз средната вредност и медијаната.

Извори на неопределени грешки Може да се набројат неколку извори на неопределени грешки, вклучувајќи ги тука земањето на примероците, манипулацијата на примероците во текот на анализата, како и изведувањето на мерењата.

При земање на примерок, на пример, само мал дел од материјалот се користи за анализа. Со тоа се зголемува можноста, малата нехомогеност во примерокот да влијаат на повторливоста на анализата. Секоја од паричките, на пример, се очекува да содржи варијации од неколку извори, вклучувајќи го тука процесот на производство, загубата на мало количество од метал или, пак, таложењето на прашина во

повторливост

Прецизноста на анализата во која единствен извор на разлики во резултатите потекнува од анализата на паралелни проби.

репродукцибилност

Прецизноста добиена кога се споредуваат резултати од анализата на паралелни проби, од неколку аналитичари или со неколку методи.

неопределена грешка

Секоја случајна грешка која предизвикува дел од резултатите од мерењата да бидат поголеми, кога другите се помали.

текот на употребата. Овие варијации претставуваат извори на неопределена грешка поврзани со процесот на земање проба.

Во текот на изведување на анализата, се појавуваат голем број на можности за случајни варијации при обработката на секој од примероците. При определување на масата на монетите, на пример, со секоја монета треба да се работи на идентичен начин. Чистењето на само некои од монетите може да биде извор на неопределена грешка.

На крај, треба да се каже дека секој уред за мерење е подложен на неопределена грешка, при отчитувањето на вредностите од неговата скала; особено затоа што последната цифра секогаш е проценета или, пак, поради шумот што секој уред го поседува. На пример, ако една бирета има поделоци на секој 0,1 mL, таа во себе содржи неопределена грешка од $\pm 0,01 - 0,03$ mL, при проценката на волуменот на стоти делови од милилитарот (слика 4.3). Шумот што се јавува при отчитување од инструмент кој работи на струја (слика 4.4) може да се процени доколку се снима сигналот на инструментот без аналит и се набљудуваат флукуациите на сигналот со текот на времето.

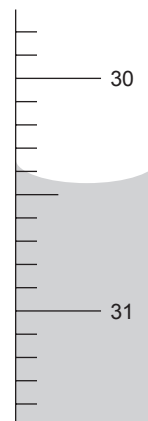
Проценка на неопределената грешка Иако не е можно да се елиминираат неопределените грешки, можно е да се намали нивното влијание, доколку е познато нивното потекло, како и нивните релативни интензитети. Неопределените грешки може да се проценат доколку се применат соодветни мерки за проценка на расеаноста на податоците. Вообичаено, за оваа намена се користи стандардната девијација, иако во некои случаи се употребуваат и други величини. Уделот од аналитичките инструменти и опремата може лесно да се измери или да се процени. Неопределената грешка која потекнува од аналитичарот, како што е нееднаквост во третманот на секој од примероците, многу е потешко да се процени.

За да се процени влијанието на неопределената грешка во податоците прикажани во табела 4.1, изведени се десет повторени мерења на масата на една монета, а резултатите од мерењата се прикажани во табела 4.7. Стандардната девијација за податоците од табела 4.1 изнесува 0,051 додека, пак, за податоците во табела 4.7 таа изнесува 0,0024. Значително подобрата прецизност во мерењето на масата на одбраната монета укажува дека прецизността на анализата не е ограничена само од вагата која се користи за таа намена, туку е резултат и на варијациите во масите на секоја монета.

Табела 4.7

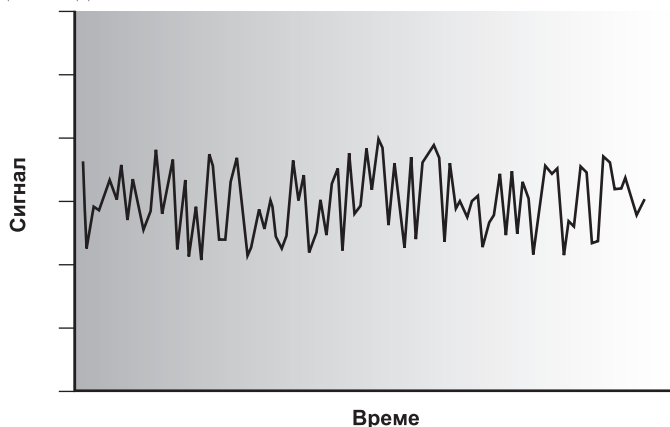
Определувања на масата на монети од еден цент, преку повторени мерења

Број на повторени мерења	Маса (g)
1	3,025
2	3,024
3	3,028
4	3,027
5	3,028
6	3,023
7	3,022
8	3,021
9	3,026
10	3,024



Слика 4.3

Поглед, од близу, на бирета каде е прикажана неможноста за проценка на точниот волумен. Со поделба на скалата на секој 0,1 mL, тешко е да се отчита точниот волумен со проценка подобра од $\pm 0,01 - 0,03$ mL.



Слика 4.4

Шум на инструмент, определен при мерење на сигналот како функција од времето (во отсуство на аналит).

грешка

Мерка за вградената грешка во некој резултат или мерење

несигурност

Опсегот на можни вредности што може да се добијат при некое мерење.

4Б.3 Грешка и несигурност

Аналитичарите прават разлика помеѓу поимите грешка и несигурност.³ **Грешка** претставува разлика помеѓу некое мерење или резултат и вистинската вредност. Со други зборови, грешката е мерка за вградената грешка. Како што веќе беше кажано, грешката може да потекнува од определени и неопределени извори. Дури и да се успее во отклонување на определените грешки, остануваат неопределените грешки. За да се утврди дали постои вградена грешка што потекнува од определени грешки, се користат статистички тестови за значајност, што се разгледуваат подоцна во ова поглавје.

Несигурноста го покажува опсегот на можни вредности од мерењето или резултатот. Се гледа дека оваа дефиниција за несигурноста е различна од дефиницијата за прецизност. Прецизност за една анализа, без разлика дали е изразена како ранг или како стандардна девијација, се пресметува од експерименталните податоци и претставува мерка за неопределените грешки што се вградени во мерењата. Несигурноста во себе ги вклучува обата типови на грешки, и определените и неопределените, што може да влијаат врз резултатите. Иако општ стремеж е да се намалат определените грешки, самата корекција е подложна на случајни влијанија или на неопределени грешки.

Илустрација на разликата помеѓу прецизност и несигурноста, претставува примерот со пипета од 10 mL, А класа, за одмерување на волумен на некој раствор. Несигурноста на пипетата претставува интервалот во кој се очекува дека се наоѓа вистинскиот волумен. Претпоставка е дека пипетата е од 10 mL, А класа, и се користи без калибрација. Толеранцијата на пипетата изнесува $\pm 0,02$ mL (види табела 4.2) и ја покажува несигурноста, бидејќи најдобрата проценка за волуменот изнесува $10,00 \text{ mL} \pm 0,02 \text{ mL}$. Прецизност се определува експериментално, со повеќекратна употреба на пипетата и со мерење на волуменот по секое ново одмерување. Во табела 4.8 прикажани се резултатите од десет, на ваков начин, изведени мерења. Добиената средна вредност изнесува 9,992 mL, а стандардната девијација изнесува 0,006. Оваа стандардна девијација ја претставува прецизност со која може да се одмери волуменот на некој раствор, со пипета од 10 mL, А класа.

Во овој случај, несигурноста од употребата на пипетата е поголема од нејзината прецизност. Но податоците од табела 4.8 овозможуваат калибрација на пипетата на волумен од 9.992 mL. Доколку овој волумен се користи како подобра проценка на волуменот на пипетата, тогаш нејзината несигурност ќе изнесува $\pm 0,006$. Како што можеше и да се очекува, калибрирањето на пипетата овозможува да се намали несигурноста на мерењето.

4В Пренесување (пропагација) на несигурноста

Од калибрацијата на пипетата (види табела 4.8), се гледа дека нејзиниот точен волумен изнесува 9,992 mL и дека стандардната девијација изнесува 0,006 mL. Ако за неколкукратна додавање реагенс во некој сад, се користи калибрираната пипета од 10 mL од класа А, стандардната девијација може да се користи како мерка за несигурноста. Оваа несигурност покажува дека со користење на пипетата за последователно додавање на 10 mL од некој раствор, просечниот волумен кој се пренесува изнесува, во просек, 9,992 mL.

Се поставува прашањето, доколку со еднократно користење на пипетата се пренесува $9,992 \pm 0,006 \text{ mL}$, колкава е несигурноста доколку пипетата се користи два пати? За почеток, може да се претпостави дека несигурностите едноставно треба да се соберат, како што е покажано подолу

Табела 4.8

Експериментално определени волумени, со користење на пипета од 10 mL од А класа.

Обиди	Префрлен волумен (mL)	Обиди	Префрлен волумен (mL)
1	10,002	6	9,983
2	9,993	7	9,991
3	9,984	8	9,990
4	9,996	9	9,988
5	9,989	10	9,999

$$(9.992 \text{ mL} + 9.992 \text{ mL}) \pm (0.006 \text{ mL} + 0.006 \text{ mL}) = 19.984 \pm 0.012 \text{ mL}$$

Од овде лесно може да се види дека собирањето на несигурностите ги зголемува вредности за вкупната несигурност. Со собирање на несигурноста од првото и од второто мерење, се претпоставува дека волумените и при првото и при второто одмерување се или поголеми од 9,992 mL или, пак, се помали од 9,992 mL. Друга крајност е да се претпостави дека едното одмерување секогаш е со поголем волумен, а второто со помал. Во овој случај, се одземаат несигурностите за двете одмерувања.

$$(9.992 \text{ mL} + 9.992 \text{ mL}) \pm (0.006 \text{ mL} - 0.006 \text{ mL}) = 19.984 \pm 0.000 \text{ mL}$$

На таков начин пресметаната несигурност излегува дека е нула.

Значи, сè уште не е позната вистинската несигурност при две последователни одмерувања на волуменот на раствор. Она што може да се претпостави е дека вкупната несигурност е поголема од $\pm 0.006 \text{ mL}$ и помала од $\pm 0.012 \text{ mL}$. За да се процени кумулативното влијание на вкупната несигурност, се користи математичката техника која се нарекува пренесување на несигурноста. Пренесувањето на несигурноста се темели на неколку едноставни правила кои овде нема да се изведуваат. Овие правила подетално се разгледани на друго место.⁴

4B.1 Неколку симболи

Пренесувањето на несигурноста овозможува пресметување на несигурноста на пресметаните резултати врз основа на несигурностите на мерењата кои се користени за пресметување на резултатите. Во равенките прикажани во овој дел, резултатите се претставени со симболот R , а мерењата се обележани со симболите A , B , и C . Соодветните несигурности се претставени со s_R , s_A , s_B , и s_C . Несигурностите за A , B , и C може да се прикажат на повеќе начини, вклучувајќи го тука користењето на стандардната девијација или со интервали на доверба, но мора да се води сметка таа да се прикажува на ист начин за сите мерења.

4B.2 Пресметување на несигурноста при собирање и одземање

Кога резултатите од мерењата се собираат или се одземаат, апсолутната несигурност на резултатот претставува квадратен корен од сумата на квадратите на апсолутните несигурности, за индивидуалните мерења. Според тоа, за равенките $R = A + B + C$ или $R = A + B - C$ или пак за било која друга комбинација на собирање и одземање на A , B и C , апсолутната несигурност за R изнесува

$$s_R = \sqrt{s_A^2 + s_B^2 + s_C^2} \quad 4.6$$

Пример

Пример 4.5

Пипетата од 10 mL, А класа, за која податоците се дадени во табела 4.8 се користи за префрлање на раствор, со две последователни одмерувања. Да се пресмета апсолутната и релативната несигурност, за пренесениот волумен од растворот.

Решение

Вкупниот волумен на растворот се пресметува со едноставно собирање на волумените на секое одмерување;

$$V_{\text{tot}} = 9.992 \text{ mL} + 9.992 \text{ mL} = 19.984 \text{ mL}$$

Со користење на стандардната девијација, како проценка за несигурноста за вкупно пренесениот волумен, се добива

$$s_R = \sqrt{(0.006)^2 + (0.006)^2} = 0.0085$$

Според ова, пренесениот волумен и апсолутната несигурност се прикажани во следната форма $19,983 \pm 0,008 \text{ mL}$. Релативната несигурност, за вкупно пренесениот волумен, изнесува

$$\frac{0,0085}{19,984} \times 100 = 0,043\%$$

4В.3 Пресметување на несигурности при множење и делење

Кога мерените вредности треба да се множат или да се поделат, релативната несигурност во резултатите претставува квадратен корен од сумата на квадратите на релативните несигурности, за индивидуалните мерења. Според ова, за равенките $R = A \times B \times C$ или $R = A \times B / C$ како и за било која друга комбинација од множење и делење, релативната несигурност за R се пресметува според следната равенка

$$\frac{s_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2 + \left(\frac{s_C}{C}\right)^2} \quad 4.7$$

Пример

Пример 4.6

Количеството полнеж, Q , што поминува низ електричен круг, може да се пресмета според равенката

$$Q = I \times t$$

каде I ја претставува јачина на струјата изразена во амperi, а t претставува времето изразено во секунди. Кога струја со јачина од $0,15 \pm 0,01 \text{ A}$ поминува низ кругот, во времетраење од $120 \pm 1 \text{ s}$, вкупниот полнеж може да се пресмета на следниот начин

$$Q = (0,15 \text{ A}) \times (120 \text{ s}) = 18 \text{ C}$$

Да се пресмета апсолутната и релативната несигурност, за вкупниот полнеж.

Решение

Со оглед на тоа што полнежот претставува производ од јачината на струјата и времето, нејзината релативна несигурност може да се пресмета според следната равенка

$$\frac{s_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{0,01}{0,15}\right)^2 + \left(\frac{1}{120}\right)^2} = \pm 0,0672$$

или изразена во проценти изнесува 6,7 %. Апсолутната несигурност при пресметувањето на полнежот изнесува

$$s_R = R \times 0,0672 = (18) \times (\pm 0,0672) = \pm 1,2$$

Според ова, конечниот резултат се прикажува во следната форма: $18 \text{ C} \pm 1 \text{ C}$.

4В.4 Пресметување на несигурности при употреба на различни аритметички операции

Многу хемиски пресметки, во себе вклучуваат примена на комбинации од собирање и одземање со множење и делење. Како што е прикажано на следниот пример, несигурноста лесно се пресметува со третирање на секоја од операциите посебно и со примена на равенките 4.6 и 4.7.

Пример 4.7

Кај концентрациските техники, односот помеѓу мерениот сигнал и концентрацијата на аналитот е дадена со равенката 4.5

$$S_{\text{meas}} = kC_A + S_{\text{реагенс}}$$

Да се пресмета апсолутната и релативната несигурност за концентрацијата на аналитот доколку S_{meas} изнесува $24,37 \pm 0,02$, $S_{\text{реагенс}}$ изнесува $0,96 \pm 0,02$, додека пак, k изнесува $0,186 \pm 0,003 \text{ ppm}^{-1}$.

Решение

Со преуредување на равенката 4.5 се добива

$$C_A = \frac{S_{\text{meas}} - S_{\text{реаг}}}{k} = \frac{24,37 - 0,96}{0,186 \text{ ppm}^{-1}} = 125,9 \text{ ppm}$$

Од овде се добива концентрацијата на аналитот која изнесува 126 ppm. За да се процени несигурноста во C_A прво се определува несигурноста во броителот за $S_{\text{meas}} - S_{\text{реаг}}$, со користење на равенката 4.6

$$s_R = \sqrt{(0,02)^2 + (0,02)^2} = 0,028$$

Според ова, во броителот е $23,41 \pm 0,028$ (во овој случај се задржува една цифра повеќе од бројот на значајни цифри, затоа што несигурноста и понатаму ќе се користи во пресметките). За да се завршат пресметките, треба да се пресмета и релативната несигурност во C_A , со користење на равенката 4.7 при што се добива

$$\frac{s_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{0,028}{23,41}\right)^2 + \left(\frac{0,003}{0,186}\right)^2} = 0,0162$$

или 1,6 % релативна несигурност. Апсолутната несигурност за аналитот изнесува

$$s_R = (125,9 \text{ ppm}) \times (0,0162) = \pm 2,0 \text{ ppm}$$

Според ова, за концентрацијата на аналитот се добива $126 \pm 2 \text{ ppm}$.

4В.5 Пресметување на несигурности при употреба на други математички функции

Во аналитичката хемија вообичаено е да се користат и други математички операции како што се: степенување, коренување и логаритмирање.

Пример 4.8

pH на еден раствор е дефинирано на следниот начин

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

каде $[\text{H}^+]$ ја претставува количинската концентрација на H^+ . Доколку pH на растворот изнесува 3,72, а при тоа апсолутната грешка изнесува $\pm 0,03$ да се пресмета $[\text{H}^+]$ и несигурноста поврзана со оваа величина.

Решение

Количинската концентрација на H^+ , за даденото рН, изнесува

$$[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-3,72} = 1,91 \times 10^{-4} M$$

или $1,9 \times 10^{-4} M$ доколку резултатот се заокружи на две значајни цифри. Според табела 4.9 за релативната несигурност, за $[H^+]$ се добива

$$\frac{s_R}{R} = 2,303 \times s_A = 2,303 \times 0,03 = 0,069$$

А апсолутната несигурност изнесува

$$(1,91 \times 10^{-4} M) \times (0,069) = 1,3 \times 10^{-5} M$$

Според ова, за $[H^+]$ и за нејзината апсолутна несигурност се добива $1,9 (\pm 0,1) \times 10^{-4} M$.

Табела 4.9 Пренесување на несигурноста за некои функции^a

Функција	s_R
$R = kA$	$s_R = ks_A$
$R = A + B$	$s_R = \sqrt{s_A^2 + s_B^2}$
$R = A - B$	$s_R = \sqrt{s_A^2 + s_B^2}$
$R = A \times B$	$\frac{s_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2}$
$R = \frac{A}{B}$	$\frac{s_R}{R} = \sqrt{\left(\frac{s_A}{A}\right)^2 + \left(\frac{s_B}{B}\right)^2}$
$R = \ln(A)$	$s_R = \frac{s_A}{A}$
$R = \log(A)$	$s_R = 0,4343 \times \frac{s_A}{A}$
$R = e^A$	$\frac{s_R}{R} = s_A$
$R = 10^A$	$\frac{s_R}{R} = 2,303s_A$
$R = A^k$	$\frac{s_R}{R} = \left[k \frac{s_A}{A} \right]$

^aРавенките може да се користат доколку А и В не се корелирани, односно доколку s_A не зависи од s_B .

4В.6 Дали пресметувањето на несигурноста е применливо?

Определувањето на несигурноста е многу комплексно, кога во пресметките се вклучени различни мерења, па затоа е важно да се знае зошто таквите пресметки се битни. Пренесувањето на несигурноста овозможува да се процени несигурноста кај некоја анализа. Споредувањето на очекуваната со пресметаната несигурност овозможува добивање на битни информации. На пример, при определување на ма-

сата на монетите, проценетата несигурност за масата, врз основа на толеранцијата на вагата, изнесуваше $\pm 0,002$ g. Доколку мерењето на масата на една монета се повтори неколку пати и при тоа се добие $\pm 0,020$ g, може да се претпостави дека нешто не е како што треба, при изведувањето на мерењата. Потоа треба да се пронајде проблемот и да се отстрани.

Пренесувањето на несигурноста помага и во определувањето начини за подобрување на несигурноста, во една анализа. Во пример 4.7, беше пресметана концентрацијата на анализитот и се доби вредност од 126 ppm со апсолутна несигурност од ± 2 ppm и релативна несигурност од 1,6 %. Како може да се подобри анализата, за да се добие апсолутна несигурност од само ± 2 ppm (и релативна несигурност од 0,8%)? Доколку се погледне наназад во пресметките, ќе се забележи дека релативната несигурност на резултатот е поврзана со релативната несигурност на мерениот сигнал (коригиран за вредноста на слепата проба)

$$\frac{0,028}{23,41} = \pm 0,0012, \text{ или } \pm 0,12\%$$

и од релативната несигурност на осетливоста на методата, k

$$\frac{0,003}{0,186} = \pm 0,016, \text{ или } \pm 1,6\%$$

Во овие два изрази, несигурноста поврзана со осетливоста на методата доминира во вкупната осетливост. Повнимателното мерење на сигналот нема да ја подобри вкупната несигурност. Од друга страна, пак, посакуваното подобрување на несигурноста може да се постигне доколку апсолутната несигурност поврзана со осетливоста се намали на $\pm 0,0015$ ppm.

На крајот, треба да се каже дека пренесувањето на несигурноста може да се искористи за да се одлучи со која од неколку користени методи се добива најмала несигурност во резултатите. Подготовката на некој раствор со разредување може да се изведе со користење на различни типови на стаклен инвентар. На пример, десеткратно разредување може да се постигне користејќи пипета од 10 mL и со одмерна колба од 100 mL или со користење на пипета од 25 mL и со одмерна колба од 250 mL. Истото разредување може да се постигне и во два чекора: со користење на пипета од 50 mL и со одмерна колба од 100 mL, а во вториот чекор со користење на пипета од 10 mL и одмерна колба од 50 mL. Вкупната несигурност, секако, зависи од несигурноста на инвентарот користен при разредувањето. Како што е покажано во следниот пример, вредностите за толеранцијата на стаклениот инвентар се користат при изборот на оптималната стратегија за разредување на растворот.

Пример 4.9

При подготовка на 0,0010 M раствор од почетен раствор со концентрација 1,0 M, која од следниве методи обезбедува најмала несигурност?

- Разредување во еден чекот со користење на пипета од 1 mL и одмерна колба од 1000 mL.
- Разредување во два чекора: со користење на пипета од 20 mL и одмерна колба од 1000 mL во првиот чекор, а во вториот чекор со користење на пипета од 25 mL и одмерна колба од 500 mL.

Решение

Со c_a и со c_b се обележани концентрациите на растворите добиени со методата (а) и со методата (б). Може да се запишат следните равенки

$$M_a = 0,0010 \text{ M} = \frac{(1,0 \text{ M})(1,000 \text{ mL})}{1000,0 \text{ mL}}$$

$$M = 0,0010 \text{ M} = \frac{(1,0 \text{ M})(20,00 \text{ mL})(25,00 \text{ mL})}{(1000,0 \text{ mL})(500,0 \text{ mL})}$$

$$M_a, b = c_{a,b}$$

Со користење на вредностите за толеранцијата за пипетите и за одмерните колби, дадени во табела 4.2, вкупната несигурност за C_a и за C_b изнесуваат

$$\left(\frac{s_R}{R}\right)_{M_a} = \sqrt{\left(\frac{0,006}{1,000}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{1000,0}\right)^2} = 0,006$$

$$\left(\frac{s_R}{R}\right)_M = \sqrt{\left(\frac{0,03}{20,00}\right)^2 + \left(\frac{0,03}{25,00}\right)^2 + \left(\frac{0,2}{500,0}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{1000,0}\right)^2} = 0,002$$

$$M_a, b = c_{a,b}$$

Со оглед на тоа што релативната несигурност за C_b е помала од онаа за C_a , заклучокот е дека разредувањето во два чекора доведува до помала вкупна несигурност во резултатот.

4Г Распределба на мерењата и на резултатите

Една анализа, а особено квантитативна анализа, вообичаено се изведува на паралелни образци. На каков начин ќе се презентираат резултатите од таквите експерименти, кога поединечните вредности се распределени околу една централна вредност? За да изгледаат работите уште покомпликувани, за секоја анализа се изведуваат по неколку мерења, кои, исто така, на некаков начин се распределени околу централната вредност.

На пример, податоците од табела 4.1, за масата на една паричка. Прикажувањето само на средната вредност за масата на една монета не е доволно, бидејќи на таков начин не е прикажана несигурноста во мерењето на масата. Со вклучувањето на стандардната девијација или на некоја друга мерка за расејување, се добиваат дополнителни информации за несигурноста во измерената маса. Но, мерките за централна тенденција и за расеаноста на податоците не го даваат конечниот одговор за вистинската маса на монетите. Ако се сомневате дека ова е точно, запрашајте се, во колкава мерка, мерењето на масата на уште една монета ќе влијае врз промената на средната вредност и на стандардната девијација.

Начинот на кој се претставуваат резултатите од некој експеримент дополнително се комплицира од потребата за споредување на резултатите од различни експерименти. На пример, во табела 4.10, прикажани се резултати од друг, независен експеримент, во кој се мерени масите на монети од еден цент. Иако резултатите презентирани во табела 4.1 и во табела 4.10 се слични, тие сепак не се идентични. Оттука, се поставува прашањето дали резултатите од двете анализи се во согласност. За жал, споредба на две множества од податоци, само врз основа на нивните средни вредности и стандардни девијации, не е можно.

Разработката на сигурна метода за претставување на резултатите од експериментите треба да овозможи предвидување на вистинската средна вредност и вистинската стандардна девијација на популацијата, која се испитува врз основа на ограничен број на примероци од таа популација. Во овој дел е прикажано квантитативно видување за тоа на каков начин индивидуалните мерења и резултатите се распределени околу централната вредност.

Табела 4.10		Резултати од второ определување на масата на монети од еден цент	
монета		маса	(g)
1		3,052	
2		3,141	
3		3,083	
4		3,083	
5		3,048	
$\bar{X}$		3,081	
s		0,037	

4Г.1 Популација и образец

Во претходниот дел, термините „популација“ и „образец“ беа воведени, во контекст на прикажувањето на резултатите од некој експеримент. Потребно е да се прави разликата помеѓу поимите популација и образец. **Популација** претставува множество од членови во системот што се проучува. Овие членови, кои претставуваат дел од популацијата, поседуваат квалитативни и квантитативни карактеристики или вредности кои се мерливи. Доколку се анализира секој член на популацијата, може да се определат вистинските вредности за средната вредности, μ , и за стандардната девијација σ .

Веројатноста за појавување на некоја вредност, $P(V)$, е дадена со изразот

$$P(V) = \frac{M}{N}$$

каде V претставува вредноста од интерес, M претставува фреквенцијата на нејзино појавување во популацијата, а N ја претставува големината на популацијата. На пример, при определување на масата на монетите од еден цент: популацијата ја претставуваат сите монети од овој тип кои се во оптек во САД, додека вредностите се претставени со нивните маси.

Во најголем број случаи, популацијата е толку многу голема што не е можно целата да се анализира. Ова, секако, е случај за популацијата од монети од еден цент. Наместо тоа, се одбира и се анализира само едно подмножество од податоци (односно **образец**) од популацијата. Податоците во табела 4.1 и во табела 4.10, на пример, содржат резултати од два обрасци, формирани со случаен избор од големата популација на монети од еден цент, кои се во употреба во САД.

4Г.2 Распределба на веројатност на популацијата

За да се предвидат својствата на популацијата врз основа на еден образец, потребни се сознанија и за очекуваната распределба на популацијата околу централната вредност. Распределбата на популацијата може да се добие нанесувајќи ја фреквенцијата на појавување на секоја од одделните вредности како функција од самите вредности. Ваквите дијаграми ја опишуваат **распределбата на веројатноста**. За жал, ретко е можно да се пресмета точната распределба на веројатноста, за некој хемиски систем. Всушност, распределбата на веројатноста може да има било каков облик, во зависност од природата на испитуваниот хемиски систем. За среќа, најголемиот број на хемиски системи се карактеризираат со еден од неколку типови на распределби на веројатноста. Две од овие распределби, биномната и нормалната распределба се разгледуваат во следната секција.

популација
Сите членови на еден систем.

образец
Членови од популацијата, кои се одвоени и анализирани

распределба на веројатноста
Крива која ја покажува честотата на појавување на членовите на една популација.

биномна распределба

Распределба на веројатноста, која ја прикажува можноста за добивање на еден од двата можни резултати, во текот на дефиниран број на изведувања.

Биномна распределба Со биномната распределба се опишува популација во која вредностите го покажуваат број на појавување на одбраната величина, во текот на дефиниран број на изведувања на експериментот. Математички, биномната распределба е дефинирана на следниот начин

$$P(X, N) = \frac{N!}{X!(N-X)!} \times p^X \times (1-p)^{N-X}$$

Во горната равенка $P(X, N)$ ја претставува веројатноста дека посакуваниот резултат ќе се појави X пати при вкупно N изведувања на експериментот; p , пак, претставува веројатноста дека посакуваниот резултат ќе се појави во само едно изведување на експериментот. * Доколку се фрла паричка пет пати, $P(2,5)$ ја дава веројатноста дека во два од пет обиди, ќе се добие „глава“.

Биномната распределба овозможува добро дефинирани мерки за централната тенденција и за расејувањето. Вистинската средна вредност, на пример, е дефинирана со

$$\mu = Np$$

а мерката за расејување е дадена преку варијанцата

$$\sigma^2 = Np(1-p)$$

или стандардната девијација

$$\sigma = \sqrt{Np(1-p)}$$

Со биномната распределба се опишуваат популации, во кои, секој од членовите е со определена, дискретна вредност. Дobar пример за популација која се покорува на биномната распределба претставува добивањето образец од **хомоген** материјал. Како што е прикажано на пример 4.10, биномната распределба може да се искористи за пресметување на веројатноста за наоѓање на некој изотоп на молекулата.

хомогени

Униформни по состав.

Пример 4.10

Јаглеродот, во природата, се среќава како изотоп ^{12}C и ^{13}C , со релативна застапеност на секој од нив од 98,89 % и 1,11 %. (а) Колкава е средната вредност и стандардната девијација за ^{13}C во молекулата на холестерол? (б) Колкава е веројатноста, една молекула на холестерол ($\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$) да не содржи ниту еден ^{13}C атом?

Решение

Веројатноста за наоѓање на ^{13}C во холестеролот се покорува на биномната распределба. Во овој случај, X ја претставува фреквенцијата на појавување на ^{13}C атомот, N претставува бројот на C атоми во молекулата на холестерол, а p претставува веројатноста на наоѓање на ^{13}C атом.

(а) Просечниот број (средна вредност) на ^{13}C атоми во една молекула на холестерол изнесува

$$\mu = Np = 27 \times 0,0111 = 0,300$$

а стандардната девијација изнесува

$$\sigma = \sqrt{(27)(0,0111)(1 - 0,0111)} = 0,172$$

(б) Со огледа на тоа што средната вредност е помала од еден ^{13}C атоми во една молекула, најголемиот број од молекулите нема да имаат ниту еден ^{13}C . За

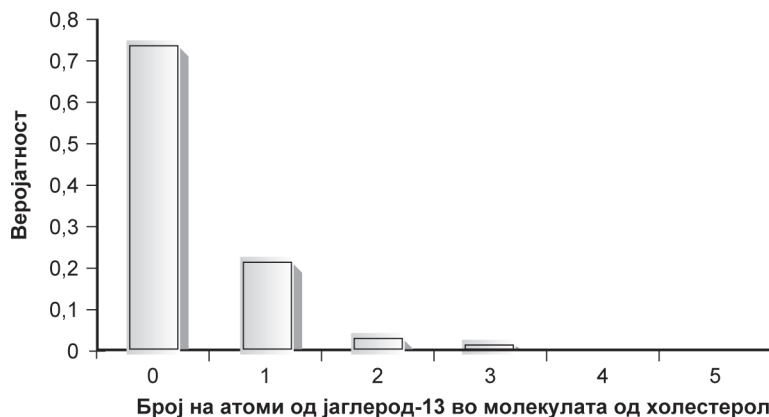
* $N!$ се чита N факториел и е дефиниран на следниот начин: $N \times (N-1) \times (N-2) \times \dots \times 1$. На пример, $4!$ изнесува $4 \times 3 \times 2 \times 1$, односно 24. Вашиот калкулатор веројатно поседува копче кое служи за пресметување на факториели.

да се пресмета веројатноста, се заменува соодветната вредност во биномната равенка

$$P(0, 27) = \frac{27!}{0!(27-0)!} \times (0,0111)^0 \times (1-0,0111)^{27-0} = 0,740$$

Оттука, веројатноста една молекула од холестерол да нема ниту еден ^{13}C атом изнесува 74,0 %.

Дел од биномната распределба за ^{13}C атомите во холестеролот е прикажан на слика 4.5. Може да се забележи дека веројатноста за наоѓање на повеќе од два ^{13}C атоми во некоја молекула од холестерол е многу мала.



Слика 4.5

Делот од биномна распределба, за бројот на ^{13}C атоми, во една молекула холестерол.

Нормална распределба Со биномната распределба се опишува популација чии објекти имаат дефинирани, дискретни вредности. Таков е случајот со бројот ^{13}C атомите во некоја молекула, кој мора да биде цел број не поголем од вкупниот број на C атоми во молекулата. Една молекула не може, на пример, да има 2,5 ^{13}C атоми. Други популации се сметаат за континуирани, во смисла дека нивните членови може да примат било која вредност.

Најчесто употребуван тип на континуирана распределба претставува гаусовската или **нормална распределба**, каде фреквенцијата на појавување на вредноста X е дадена со следната равенка

$$f(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[\frac{-(X-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

Изгледот на кривата на нормалната распределба е дефиниран од два параметра. Првиот претставува вистинската средна вредност на популацијата, μ , која е зададена со следното равенство

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{n}$$

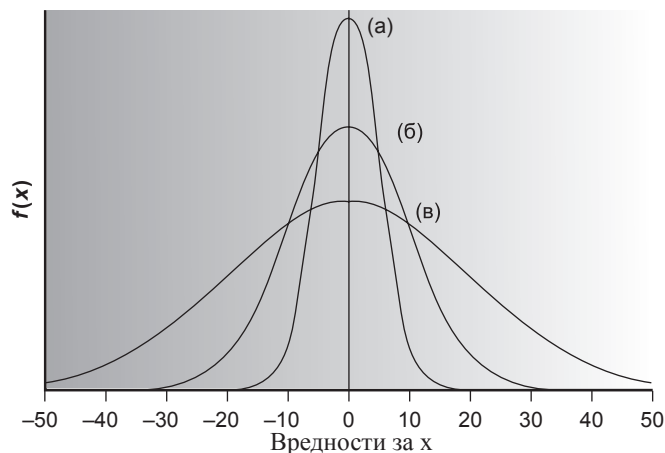
каде n претставува бројот на членови во популацијата. Вториот параметар претставува варијанцата на популацијата, σ^2 , која се пресметува со следната равенка*

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}{n} \quad 4.8$$

*Овде треба да се спомне за разликата помеѓу равенката со која се дефинира варијанцата на популацијата, во која како именител фигурира n и на сличната равенка со која се дефинира варијанцата на образецот (равенка 4.3), во која во именителот фигурира $n-1$. Причината поради постоењето на оваа разлика ќе биде дискутирана подоцна во оваа поглавје.

нормална распределба

Крива на распределба во форма на своно, која го покажува ефектот на случајната грешка кај експерименталните мерења и резултатите.

**Слика 4.6**

Нормална распределба за (а) $\mu = 0$ и $\sigma^2 = 25$; (б) $\mu = 0$ и $\sigma^2 = 100$; (в) $\mu = 0$ и $\sigma^2 = 400$.

Примери за нормална распределба при $\mu = 0$ и $\sigma^2 = 25$; 100 и 400 се прикажана на слика 4.6. Заслужуваат внимание некои од карактеристиките на овие криви на нормална распределба. Прво, кривата на нормална распределба поседува само еден максимум кој одговара на μ и распределбата е симетрична околу оваа вредност. Второ, зголемувањето на варијанцата на популацијата го зголемува и интервалот во кој вредностите се распределени, а истовремено се намалува висината на кривата. И за крај, со оглед на тоа што нормалната распределба зависи само од μ и од σ^2 , површината, односно веројатноста за појавување на вредноста помеѓу било кои две дефинирани граници определени со овие два параметри е иста за сите криви на нормална распределба. На пример, 68,26 % од членовите на популација која се покорува на нормалната распределба, се јавуваат во опсегот $\mu \pm \sigma$, без разлика на тоа колкави се вистинските вредности за μ и за σ . Како што е покажано во пример 4.11, табелите со веројатности (додаток 1А) се применуваат за определување на веројатноста за појавување во било кои определени граници.

Пример
Пример 4.11

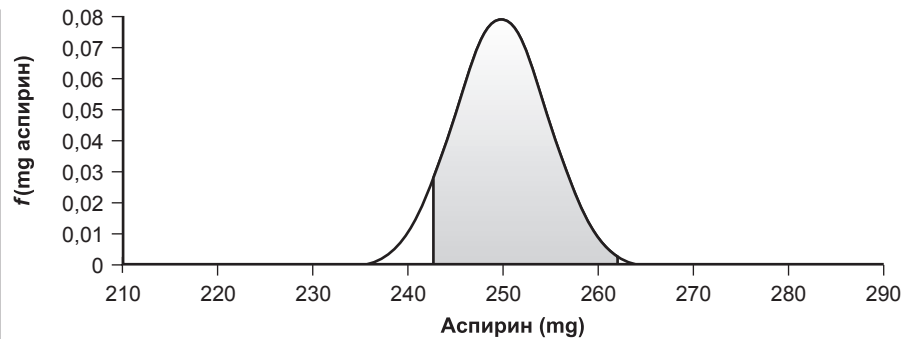
Познато е дека количеството аспирин во таблети, од определен производител, се покорува на нормалната распределба и изнесува $\mu = 250$ mg и $\sigma^2 = 25$. При случајно одбрани примероци од производствената лента, да се определи колкав процент од нив ќе се очекува да содржат помеѓу 243 и 262 mg аспирин?

Решение

Нормалната распределба, за овој пример, е прикажана на слика 4.7, на која со затемнета површина е обележан интервалот во кој се наоѓаат примероците што поседуваат помеѓу 243 и 263 mg аспирин. За да се определи процентот на таблети што содржат количество аспирин помеѓу овие граници, прво се пресметува процентот на таблети со помалку од 243 mg на аспирин и процентот на таблети со повеќе од 262 mg аспирин. Ова се постигнува со пресметка на отстапувањето z на секоја гранична вредност од μ со користење на следната равенка

$$z = \frac{X - \mu}{\sigma}$$

каде X претставува гранична вредност, а со σ е зададена стандардната девијација на популацијата, која во овој случај изнесува 5. Според ова, отстапувањето на долната граница изнесува



Слика 4.7
Нормална распределба за популацијата на таблети од аспирин со $\mu = 250$ mg и $\sigma^2 = 25$. Исенчената површина го прикажува процентот на таблети кои содржат помеѓу 243 и 262 mg аспирин.

$$z_{\text{low}} = \frac{243 - 250}{5} = -1,4$$

додека отстапувањето за горната граница изнесува

$$z_{\text{up}} = \frac{262 - 250}{5} = +2,4$$

Со користење на Додатокот 1А, се наоѓа дека процентот на таблети кои имаат помалку од 243 mg аспирин е 8,08 %, додека пак, процентот на таблети кои имаат повеќе од 262 mg аспирин изнесува 0,82 %. Според ова, процентот на таблети кои содржат помеѓу 243 и 262 mg аспирин изнесува

$$100,00\% - 8,08\% - 0,82\% = 91,10\%$$

4Г.3 Интервали на доверба за популација

Доколку се избере само еден член од една популација, која е најверојатната вредност што тој член ја има? Ова претставува многу важно прашање, а на еден или на друг начин, претставува фундаментален проблем на секоја анализа. Една од најважните карактеристики на распределбата на веројатноста за една популација е што со нејзина помош може да се најде начин за да се одговори на ова прашање.

Претходно беше кажано дека 68,26 % членови во една популација со нормална распределба, се наоѓаат во интервалот од $\mu \pm 1\sigma$. Поинаку кажано, за еден случајно одбран член од популацијата со нормална распределба, веројатноста изнесува 68,26 % да има вредност во интервалот од $\mu \pm 1\sigma$. Ова може да се запише на следниот начин

$$Xi = \mu \pm z\sigma \tag{4.9}$$

Во горната равенка со z е означено посакуваното ниво на доверба. Вредностите кои се добиваат на ваков начин се нарекуваат **интервали на доверба**. Равенката 4.9, на пример, претставува интервал на доверба за еден член од популацијата. Интервалите на доверба може да бидат наведени за било кое ниво на доверба. Неколку примери се дадени во табела 4.11. Интервалите на доверба најчесто се презентираат за ниво на доверба од 95 %. Причините за ова ќе бидат прикажани подоцна во ова поглавје.

Табела 4.11		Интервали на доверба за крива на нормална распределба во границите на
z	Интервали на доверба	
0,50	38,30	
1,00	68,26	
1,50	86,64	
1,96	95,00	
2,00	95,44	
2,50	98,76	
3,00	99,73	
3,50	99,95	

интервал на доверба
Опсег на резултати околу средната вредност како резултат на случајни грешки.

Пример 4.12

Да се пресмета интервалот на доверба, при ниво на доверба од 95%, за количеството на аспирин во една таблета, одбрана од популација во која μ изнесува 250 mg, а σ^2 изнесува 25.

Решение

Според табела 4.11, интервалот на доверба, при ниво на доверба од 95 %, за одбраната таблета од популацијата изнесува

$$X_i = \mu \pm 1,96\sigma = 250 \text{ mg} \pm (1,96)(5) = 250 \text{ mg} \pm 10 \text{ mg}$$

Според ова, се очекува дека 95 % од таблетите во популацијата ќе содржат помеѓу 240 и 260 mg аспирин.

На поинаков начин, интервалите на доверба може да се изразат и со користење на стандардната девијација на популацијата и од вредноста на еден член од популацијата. Според ова, равенката 4.9 може да се преформулира како интервал на доверба за средната вредност на популацијата

$$\mu = X_i \pm z\sigma \quad 4.10$$

Пример 4.13

Во производството на аналгетик, стандардната девијација за количеството на аспирин изнесува 7 mg. Случајно се одбира една таблета, се анализира и најдено е дека таа содржи 245 mg аспирин. Да се пресмета интервалот на доверба за средната вредност на популацијата, при ниво на доверба од 95 %.

Решение

Интервалот на доверба, за ниво на доверба од 95 %, за средната вредност на популацијата се пресметува на следниот начин

$$\mu = X_i \pm z\sigma = 245 \pm (1,96)(7) = 245 \text{ mg} \pm 14 \text{ mg}$$

Според ова, со веројатност од 95% може да се тврди дека средната вредност на популацијата, μ , се наоѓа во интервалот од 231 до 259 mg.

Интервалите на доверба може да се проценат и врз основа на пресметаната средна вредност за еден образец кој содржи n примероци, селектирани од популацијата со позната σ . Стандардната девијација на средната вредност, $\sigma_{\bar{X}}$, која се нарекува и стандардна грешка на средната вредност, се пресметува на следниот начин

$$\sigma_{\bar{X}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Интервалот на доверба, за средната вредност на популацијата, во овој случај изнесува

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{n}} \quad 4.11$$

Пример 4.14

Да се пресмета интервалот на доверба, при ниво на доверба од 95 %, за таблетите кои се опишани во пример 4.13, доколку при анализата на пет таблети за содржината на аспирин се добива средна вредност од 245 mg.

Решение

Интервалот на доверба, во овој случај, се пресметува на следниот начин

$$\mu = 245 \pm \frac{(1,96)(7)}{\sqrt{5}} = 245 \text{ mg} \pm 6 \text{ mg}$$

Според тоа, при ниво на доверба од 95%, средната вредност за содржината на аспирин во популацијата се наоѓа помеѓу 239 и 251 mg. Како што можеше да се очекува, интервалот на доверба кој е пресметан врз основа на средната вредност добиена од пет мерења е помал од оној добиен врз основа на само едно мерење.

4Г.4 Веројатноста на распределба, за обрасци

Во секцијата 4Г.2 се разгледуваат двете најчести распределба на веројатностите, при испитување на некоја популација. Формирањето на интервали на доверба, за популација која се покорува на нормалната распределба, беше разгледувано во 4Г.3. Сепак, треба да се најде начин за идентифицирање на распределбата на веројатностите, за дадена популација. Во примерите од 4.11 до 4.14, беше претпоставено дека концентрацијата на аспирилот е со нормална распределба. Но, останува прашањето колку е оваа одлука оправдана без да се анализира секој член во популацијата. Кога не е можно анализирање на целата популација, или кога не е можно да се предвиди математичкиот облик на распределбата, за обликот на распределбата се носи одлука врз основа на ограничен број на примероци во образецот.

Распределба на образецот и централна гранична теорема Односот помеѓу распределбата на популацијата и распределбата во образецот добиен од таа популација може да се разгледува користејќи го стариот пример со определувањето на масата на монетите. За оваа цел, податоците прикажани во табела 4.1 и табела 4.10 не се доволни, затоа што обрасците не се доволно големи за да дадат доволно добра слика за распределбата. За да се добие подобра слика за распределбата, потребен е поголем образец, како оној прикажан во табела 4.12 за кој $\bar{X}$ изнесува 3,095 и s^2 изнесува 0,0012.

Податоците во табела 4.12 најдобро е да се прикажат во форма на **хистограм**, во кој фреквенцијата за појавување на податоците во дадените интервали за вредностите се прикажана како функција од централната вредност, за секој од интервалите. На табела 4.13 и на слика 4.8 прикажани се, соодветно, фреквенциите и хистограмот за податоците од табела 4.12. При конструирање на хистограмот, водено е сметка средната вредност да се најде на средината на интервалот во кој се наоѓаат податоците. Потоа, на истата слика нацртана е и кривата на нормална распределба со користење на, $\bar{X}$, и на, s^2 , како проценети вредности за μ и за σ^2 .

Може да се каже дека хистограмот на слика 4.8 приближно ја *следи* кривата на нормална распределба. Иако хистограмот за масата на измерените монети не е совршен, тој приближно е симетричен околу интервалот во кој се наоѓаат монетите со најголема маса. Покрај ова, од табела 4.11 се знае дека 68,26%; 95,44% и 99,73% од сите членови на една популација со нормална распределба, се наоѓаат во интервалите $\pm 1\sigma$, $\pm 2\sigma$ и $\pm 3\sigma$. Доколку се претпостави дека средна вредност од 3,095 и варијанца од 0,0012 претставуваат добра апроксимација за μ и за σ^2 , се добива дека

хистограм

График на кој се гледа бројот на појавувања на мерената величина како функција од интервалите на набљудуваните вредности.

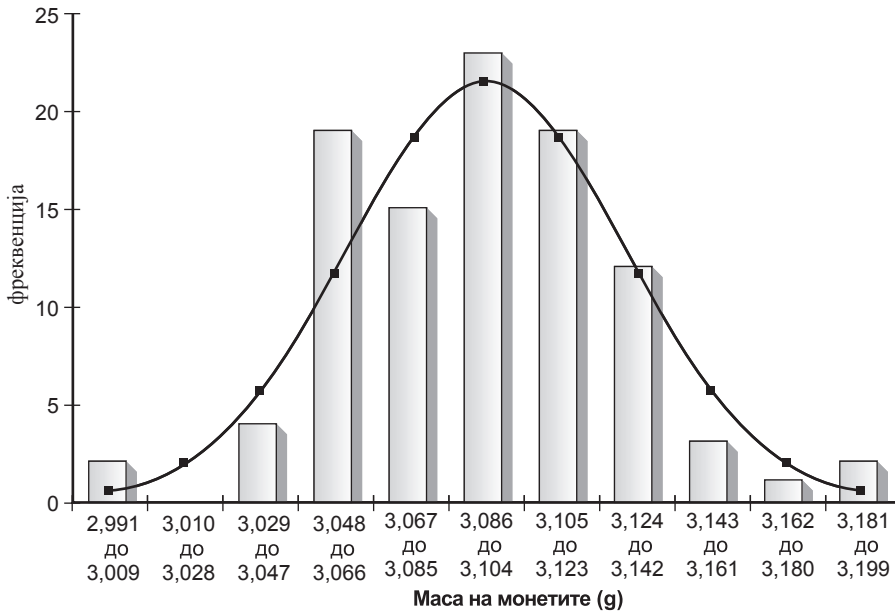
Табела 4.12 Маса на мерените монети од еден цент кои се во оптег во САД – голем образец^a.

Монета	Маса g	Монета	Маса g	Монета	Маса g	Монета	Маса g
1	3,126	26	3,073	51	3,101	76	3,086
2	3,140	27	3,084	52	3,049	77	3,123
3	3,092	28	3,148	53	3,082	78	3,115
4	3,095	29	3,047	54	3,142	79	3,055
5	3,080	30	3,121	55	3,082	80	3,057
6	3,065	31	3,116	56	3,066	81	3,097
7	3,117	32	3,005	57	3,128	82	3,066
8	3,034	33	3,115	58	3,112	83	3,113
9	3,126	34	3,103	59	3,085	84	3,102
10	3,057	35	3,086	60	3,086	85	3,033
11	3,053	36	3,103	61	3,084	86	3,112
12	3,099	37	3,049	62	3,104	87	3,103
13	3,065	38	2,998	63	3,107	88	3,198
14	3,059	39	3,063	64	3,093	89	3,103
15	3,068	40	3,055	65	3,126	90	3,126
16	3,060	41	3,181	66	3,138	91	3,111
17	3,078	42	3,108	67	3,131	92	3,126
18	3,125	43	3,114	68	3,120	93	3,052
19	3,090	44	3,121	69	3,100	94	3,113
20	3,100	45	3,105	70	3,099	95	3,085
21	3,055	46	3,078	71	3,097	96	3,117
22	3,105	47	3,147	72	3,091	97	3,142
23	3,063	48	3,104	73	3,077	98	3,031
24	3,083	49	3,146	74	3,178	99	3,083
25	3,065	50	3,095	75	3,054	100	3,104

^aМонетите се подредени според редоследот по кои тие биле мерени.

Табела 4.13 Распределба на податоците од Табела 4.12

Интервал	фреквенција
2,991–3,009	2
3,010–3,028	0
3,029–3,047	4
3,048–3,066	19
3,067–3,085	15
3,086–3,104	23
3,105–3,123	19
3,124–3,142	12
3,143–3,161	13
3,162–3,180	1
3,181–3,199	2



Слика 4.8

Хистограм за податоците прикажани во табела 4.12. Кривата на нормална распределба за податоците, конструирана со $\bar{X}$ и s^2 е исцртана на истиот график.

масите на 74%, 95% и 100% од монетите се наоѓаат во овие интервали. Не е тешко да се претпостави дека зголемувањето на бројот на монети во образецот ќе доведе до уште подобро сложување на хистограмот со кривата на нормална распределба.

Овде не е даден формален доказ за тоа дека образецот од монети од табела 4.12 и популацијата од која тој образец е формиран, поседуваат нормална распределба. Но, доказите кои досега се прикажани сугерираат дека е навистина така. Иако не може да се тврди дека резултатите од сите аналитички експерименти се покоруваат на нормалната распределба, податоците кои се добиваат во лабораторија, најчесто претставуваат дел од популација која поседува нормална распределба. Ова, во општ случај е вистинито и претставува последица од т.н. **централната гранична теорема**.⁶ Според оваа теорема, во еден систем во кој постојат повеќе извори на неопределени грешки, распределбата на резултатите ќе биде приближно нормална. Понатаму, колку е поголем бројот на извори на неопределени грешки, распределбата на резултатите е толку поблиска до нормалната распределба. Централната гранична теорема важи дури и ако поединечните извори на неопределена грешка не се покоруваат на нормалната распределба. Главно ограничување на централната гранична теорема претставува тоа што неопределените извори на грешка мора да бидат независни и со сличен интензитет, така што ниту еден од нив да нема доминантен удел во конечната распределба.

Проценка на μ и на σ^2 При споредбата на хистограмот за податоците од табела 4.12 со кривата на нормална распределба, претпоставка беше дека средната вредност на образецот, $\bar{X}$, и варијанцата на образецот, s^2 , претставуваат добра проценка за средната вредност на популацијата, μ и за варијанцата на образецот σ^2 .^{7,8} Зошто се одбрани токму $\bar{X}$ и s^2 како мерки за централна тенденција и за расеаност на податоците? Одговорот е едноставен: Затоа што тие претставуваат најдобра проценка за μ и за σ^2 . Ако е можно да се анализира секој примерок со иста големина од една популација (на пр. секој можен примерок од паричка) нивната средна вредност и варијанцата ќе бидат исти со μ и σ^2 . Иако $\bar{X}$ и s^2 за еден образец, најверојатно нема да бидат идентични со μ и σ^2 , тие претставуваат задоволително добра проценка за овие вредности.

централна гранична теорема

Распределбата на мерењата, кои се подложни на неопределена грешка, често пати, е со нормална распределба.

Степени на слобода За разлика од варијанцата на популацијата, при пресметување на варијанцата на образецот, во именителот се наоѓа изразот $n - 1$, каде со n е означена големината на образецот

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1} \quad 4.12$$

Дефинирањето на варијанцата на примерок со n во именителот, како што е тоа случај кај варијанцата на популацијата доведува до проценка на σ^2 со вклучена грешка. Именителите, во равенките 4.8 и 4.12, со кои се дефинира варијанцата, вообичаено се нарекуваат **степенни на слобода**, соодветно, за популацијата и за образецот. Кога станува збор за популација, бројот на степени на слобода секогаш е еднаков на вкупниот број на членови, n , во популацијата. При пресметување на варијанцата на образецот, со замената на μ со $\bar{X}$ се губи еден степен на слобода од пресметките. Што значи дека доколку се работи за образец со n примероци, вредноста на n -тиот примерок може да биде пресметана врз основа на останатите $n - 1$ примероци и врз основа на $\bar{X}$. На пример, доколку образецот содржи пет примероци и со познати вредности за примероците 1, 2, 3 и 4 и со позната средната вредност што изнесува 3, тогаш вредноста за петтиот примерок во образецот може да се пресмета на следниот начин

$$(\bar{X} \times n) - X_1 - X_2 - X_3 - X_4 = (3 \times 5) - 1 - 2 - 3 - 4 = 5$$

4Г.5 Интервали на доверба за обрасци

Претходно беше зборувано за интервалите на доверба како начин на кој може да се прикаже најверојатната вредност за средната вредност, μ , во ситуација кога е позната стандардната девијација на популацијата, σ . Со оглед на тоа што s^2 претставува најдобра проценка за σ , би требало да е можно да се пресметаат интервалите на доверба за образецот со замена на σ во равенката 4.10 и 4.11 со s . Но, постојат два проблема. Прво, не може да се дефинира s^2 за само еден примерок од популацијата. Затоа, во равенката 4.10, σ^2 не може да биде заменето со s^2 . Со други зборови, со анализа на само еден примерок од популацијата, кога σ не е познато, не може да се пресметаат интервалите на доверба за μ .

Вториот проблем лежи во тоа што вредностите за z кои се дадени во табела 4.11 се пресметани врз основа на крива на нормална распределба, во која фигурира σ^2 , а не s^2 . Иако s^2 претставува најдобра проценка за σ^2 , вредностите за s^2 , за случајно формиран образец може значително да се разликуваат од σ^2 . За да се вклучи оваа несигурност во проценката на σ^2 , во равенката 4.11, z се заменува со вредноста t и при тоа t се дефинира на начин кој обезбедува $t \geq z$ за сите нивоа на доверба. Според ова, равенката 4.11 го добива следниот облик

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad 4.13$$

Вредностите за t за ниво на доверба од 95% се дадени во табела 4.14. Во оваа табела може да се забележи дека t станува помало со зголемувањето на бројот на примероци (степенни на слобода) во образецот и дека колку повеќе се зголемува n , толку повеќе t се доближува до z . Други вредности за t , за други нивоа на доверба може да се најдат во Додатокот 1Б.

Пример

Пример 4.15

Да се пресмета интервалот на доверба за податоците од табела 4.1, за ниво на доверба од 95%.

Решение

Средната вредност и стандардната девијација на образецот изнесуваат 3,117 g и 0,051 g, соодветно. Образецот се состои од седум мерења, значи бројот

степенни на слобода

Број на независни вредности врз кои се базира добиениот резултат (v).

на степени на слобода изнесува шест. Вредноста за t може да се прочита од табела 4.13 и таа изнесува 2,45. Со замена на овие вредности во равенката 4.13 се добива

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} = 3,117 \pm \frac{(2,45)(0,051)}{\sqrt{7}} = 3,117 \pm 0,047 \text{ g}$$

Според ова, со веројатност од 95%, може да се каже дека средната вредност на популацијата се наоѓа помеѓу 3,070 и 3,164 g.

Табела 4.14 Вредности за t за ниво на доверба од 95%

Степени на слобода	t
1	12,71
2	4,30
3	3,18
4	2,78
5	2,57
6	2,45
7	2,36
8	2,31
9	2,26
10	2,23
12	2,18
14	2,14
16	2,12
18	2,10
20	2,09
30	2,04
50	2,01
∞	1,96

4Г.6 Важна напомена

При анализата на податоци, пракса е да се заменат вредностите во равенките, да се изведат пресметките и да се прикажат добиените резултати. Тоа не е добра пракса и треба да се создаде навика за постојана проверка и проценка на податоците. На пример, ако се анализираат пет примероци за кои се добива средна вредност за концентрацијата од 0,67 ppm и стандардна девијација од 0,64 ppm, тогаш интервалот за доверба, при ниво на доверба од 95% изнесува

$$\mu = 0,67 \pm \frac{(2,78)(0,64)}{\sqrt{5}} = 0,64 \pm 0,80 \text{ ppm}$$

Добиениот интервал на доверба покажува дека вистинската концентрација на аналитот лежи во интервалот од -0,16 ppm до 1,44 ppm. Доколку се добијат негативни вредности за интервалот на концентрации, би требало да се преиспитаат податоците и заклучоците врз кои се донесени. Понатамошните испитувања може да покажат дека стандардната девијација е поголема од очекуваното, со што интервалот на

доверба станува многу широк или, пак, може да се заклучи дека концентрацијата на аналитот е многу мала за да може точно да се определи.*

Доста информативен во овој поглед е и вториот пример. Кога образецот е формиран од популација која поседува нормална распределба, мерените вредности треба да се случајни. Доколку резултатите кои се добиваат за неколку примероци покажуваат некаков тренд, тогаш примероците не може да бидат со нормална распределба. Ова може да значи дека популацијата не се покорува на нормалната распределба или може да индицира присуство на определена грешка која зависи од времето. На пример, ако по случаен избор се селектирани 20 монети и најдено е дека масата на секоја следно измерена монета е поголема, треба да се провери дали можеби е потребна калибрација на вагата.

4Д Статистичка анализа на податоци

Во досегашното изложување, беше кажано дека резултатите од анализата најдобро се изразуваат преку интервалите на доверба. На пример, при ниво на доверба од 95%, за средна вредност од пет резултати, се добива опсегот во кој се очекува да се најде средната вредност, за 95% од сите обрасци, со иста големина, земени од анализираната популација. Или, во отсуство на определени грешки, ниво на доверба од 95% укажува на опсегот на вредности во кои се очекува да се најде вистинската средна вредност (на популацијата).

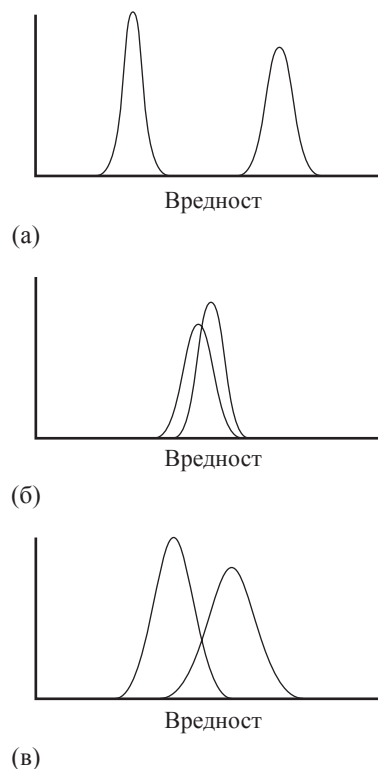
Со оглед на тоа што интервалите на доверба се темелат на веројатност, можно е да се постави прашање а и да се даде одговор на тоа дали разликата помеѓу средната вредност односно варијанцата на еден образец во однос на точните вредности за дадената популација (или со вредностите на друг образец) е значајна. На пример, интервалите на доверба може да се искористат за да се добие одговор на прашањето „Дали една новоразвиена метода за анализа на холестерол во крвта дава резултати кои се значително различни од резултатите добиени со стандардната метода?“ или „Дали постои значајни разлики во хемискиот состав на дождовницата на различни растојанија од една термоелектрана?“ Во овој дел е даден општ преглед на статистичката анализа на податоци. Поедините статистички методи за анализа се објаснети подетално во секцијата 4Г.

4Д.1 Тестови на значајност

Да го разгледаме следниот проблем. Две обрасци кои содржат повеќе примероци се собрани од пациенти кои добиваат лекарства за намалување на концентрацијата на глукоза во крвта. Едниот образец се состои од примероци земени непосредно пред земање на лекарството, а вториот образец се состои од примероци земени неколку часа подоцна. Како може ли да се процени успешноста на консумираниот лек во намалување на концентрацијата на глукозата во крвта на пациентите?

Еден од начините на кои може да се одговори ова прашање е со конструирање на крива на распределба, за двата обрасци. При споредба на кривите една со друга, можни се три исходи, прикажани на слика 4.9. На слика 4.9а, кривите на распределба се потполно разделени и тоа претставува силен доказ дека обрасците се значително различни. На слика 4.9б, кривите на распределба на двата обрасци во голема мерка се препокриени, што укажува дека разликата помеѓу обрасците е незначителна. Но, изгледот на сликата 4.9в доведува до дилема. Иако средните вредности на обрасците изгледа дека се различни, кривите на распределба се препокриваат во степен, во кој голем број примероци од популациите може да припаѓаат кон двете распределби. Во ваков случај, најмногу што може да се каже е колкава е веројатноста со која може да се тврди дека обрасците се значително различни.

*Границите на детекција во поголема мерка се разгледуваат на крајот на оваа поглавје.



Слика 4.9

Три примери, во кои е прикажана распределбата на две популации. (а) Потполно разделени распределби; (б) Криви на распределба кои во голема мерка се препокриваат; (в) Криви на распределба кои делумно се препокриваат.

Постапката со која се определува веројатноста за постоење на значајна разлика помеѓу два обрасци се нарекува **тест(ирање)** на значајност или **тест(ирање)** на хипотеза. Општиот природ кон изведбата и интерпретацијата на тестовите на значајност е прикажан во следната секција, заедно со поедини примери.

4Д.2 Поставување на тестовите на значајност

Тестовите на значајност овозможуваат проценка дали разликата помеѓу две или повеќе вредности е преголема за да може да се објасни со влијание на неопределените грешки. Првиот чекот во конструирањето на тестовите на значајност е да се постави проблемот во облик на да-не прашање. Два примери за вакво поставување на прашања, беа дадени на почетокот од оваа секција. Нултата и алтернативната хипотеза даваат одговори на поставеното прашање. Со **нултата хипотеза**, H_0 , се вели дека било која разлика помеѓу споредуваните вредности се должи на неопределените грешки. **Алтернативната хипотеза**, H_A , вели дека разликата помеѓу споредуваните вредности е многу голема за да може да се објасни како резултат на случајни грешки. Вистинитоста на нултата хипотеза се испитува со тестот на значајност, при што хипотезата или се прифаќа или се отфрла. Ако нултата хипотеза се отфрли, тогаш алтернативната мора да се прифати. Доколку нултата хипотеза не се отфрли, се вели дека таа се задржува. Нултата хипотеза се задржува секогаш кога не постојат доволно докази со кои може да се покаже дека таа не е точна. Поради начинот на кој тестовите на значајност се изведуваат, не е можно да се докаже дали нултата хипотеза е вистинита.

Разликата помеѓу задржување на нултата хипотеза и докажување на вистинитоста на нултата хипотеза е важна. За да се укаже на важноста на ова тврдење, повторно ќе биде разгледан примерот со определување на масата на монетите. Од податоците во табела 4.12, може да се постават следниве нулта и алтернативна хипотези

H_0 : Монетите од еден цент кои се во употреба во САД имаат маса која се наоѓа во интервалот од 2,900 до 3,200 g.

H_A : Монетите од еден цент кои се во употреба во САД имаат маса помала од 2,900 или поголема од 3,200 g.

За да се тестира нултата хипотеза, ќе посегнете во џебот, ќе извадите монета од еден цент и ќе ја определите нејзината маса. Доколку масата на монетата изнесува 2,512 g, тогаш сте докажале дека нултата хипотеза не е точна. Доколку, пак, најдете дека масата на монетата изнесува 3,162 g, тоа не ја докажува точноста на нултата хипотеза, затоа што масата на следната паричка може да се наоѓа надвор од интервалот кој е поставен во нултата хипотеза.

После поставувањето на нултата и на алтернативната хипотеза, се дефинира нивото на значајност при кое се изведува анализата. Нивото на значајност е нивото на доверба за задржување на нултата хипотеза, или со други зборови, веројатноста дека нултата хипотеза ќе биде погрешно отфрлена. Во претходниот случај, нивото на значајност е прикажан во проценти (на пример: 95%), додека пак во овој случај е прикажан како α каде α се дефинира како

$$\alpha = 1 - \frac{\text{ниво на доверба}}{100}$$

Оттука, за ниво на доверба од 95%, α изнесува 0,05.

Потоа, се поставува равенката за статистички тест, а критичната вредност за таа статистика се отчитува од соодветна табела. Критичната вредност ги дефинира пресудните вредности за тоа дали нултата хипотеза ќе биде задржана или отфрлена. На крај, резултатите од тестот на значајност се користат за да се даде одговор на почетното прашање.

тест на значајност

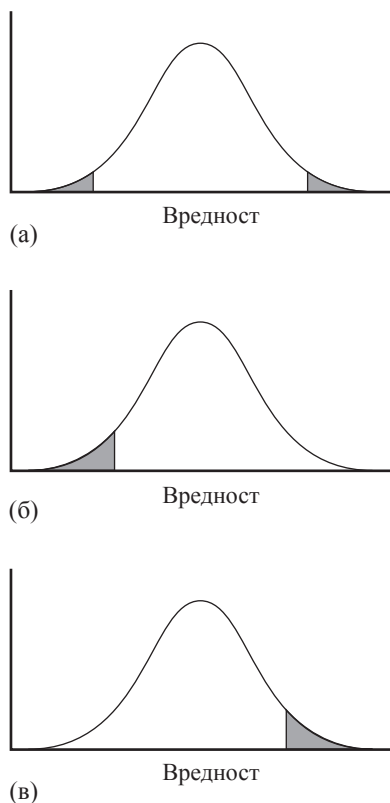
Статистички тест кој служи за да се утврди дали разликата помеѓу две вредности е значајна.

нулта хипотеза

Тврдење со кое се вели дека разликата помеѓу две вредности може да се објасни со неопределена грешка; се задржува доколку тестот на значајност не ја отфрли (H_0).

алтернативна хипотеза

Тврдење со кое се вели дека разликата помеѓу две вредности е многу голема за да може да се припише на неопределена грешка; се прифаќа доколку применетиот тест на значајност покаже дека нултата хипотеза треба да биде отфрлена (H_A).

**Слика 4.10**

Примери за (а) двостран, и (б) и (в) едностран тест на значајност. Затемнетата површина под секоја од кривите означува вредности за кој нултата хипотеза се отфрла.

двостран тест на значајност

Тестовите на значајност во кои нултата хипотеза се отфрла за вредности од обете страни на кривата на нормална распределба.

едностран тест на значајност

Тест на значајност во кој нултата хипотеза се отфрла за вредности од само едната страна на кривата на нормална распределба.

грешка од 1 тип

Ризик од отфрлање на нултата хипотеза, кога таа е точна (α)

грешка од 2 тип

ризик од задржување на нултата хипотеза, кога таа всушност не е точна (β).

4Д.3 Еднострани и двострани тестови на значајност

Да разгледаме ситуација во која точноста на една нова аналитичка метода се проценува со користење на стандардни референтни материјали со познато μ . Анализиран е стандардот и определена е средната вредност за мерената величина. Нултата хипотеза претпоставува дека пресметаната средна вредност е еднаква на μ

$$H_0: \bar{X} = \mu$$

Доколку тестот на значајност се изведува при ниво на доверба од 95% ($\alpha=0,05$), тогаш нултата хипотеза се задржува ако во 95% од интервалот на доверба околу $\bar{X}$ се содржи μ . Доколку алтернативната хипотеза вели

$$H_A: \bar{X} \uparrow \mu$$

тогаш нултата хипотеза ќе биде отфрлена и алтернативната ќе биде прифатена ако μ се наоѓа во една од затемнетите површини прикажани на обете страни од кривата на распределба (слика 4.10а). Секоја од затемнетите површини содржи околу 2,5% од површината под кривата на распределба. Ова се нарекува **двостран тест на значајност** затоа што нултата хипотеза се отфрла за вредности за μ кои се наоѓаат на обете страни на кривата на распределба.

Алтернативната хипотеза може да биде поставена и на еден од следниве два начина.

$$H_A: \bar{X} > \mu$$

$$H_A: \bar{X} < \mu$$

Во ваков случај, нултата хипотеза се отфрла доколку μ се наоѓа во затемнетите површини прикажани, соодветно, на слика 4.10(б) и на слика 4.10(в). Во обата случаи, затемнетата површина претставува 5% од површината под кривата на распределба. Ова се примери за **еднострани тестови на значајност**.

За определени нивои на доверба, двостраните тестови се секогаш поконзервативни затоа што е потребна поголема разлика помеѓу $\bar{X}$ и μ за да се отфрли нултата хипотеза. Најголемиот број тестови на значајност се применуваат кога не постои *a priori* познавање за релативната големина на величините што се споредуваат. Затоа, двостраните тестови почесто се применуваат. Едностраните тестови на значајност се употребуваат кога постои причина да се верува дека едниот параметар е поголем или помал од друг. На пример, примената на едностран тест на значајност има оправдание кај примерот со влијанието на лекот врз глукозата во крвта, бидејќи се очекува лекот да ја намали концентрацијата на глукозата.

4Д.4 Грешки во тестовите на значајност

Со оглед на тоа што тестовите на значајност се темелат на веројатности, во нивната интерпретација вклучена е и грешка. Како што беше покажано, тестовите на значајност се изведуваат при дадено ниво на значајност, α , величина која ја дефинира веројатноста за отфрлање на нултата хипотеза кога таа е вистинита. На пример, за тест на значајност кој е изведен при $\alpha = 0,05$, постои веројатност од 5% дека нултата хипотеза ќе биде, по грешка, отфрлена. Ова е познато како **грешка од 1 тип**, при ниво на значајност α . Грешките од тип 1 за едностран и двостран тест на значајност се означени со затемнета површина под кривата на распределба, на слика 4.10.

Вториот тип на грешка се јавува кога нултата хипотеза се задржува дури и кога таа не е вистинита, односно кога треба да се отфрли. Овој тип на грешка е познат како **грешка од 2 тип** и нејзината веројатност за појавување се означува со β . За жал, во многу случаи β не може лесно да се пресмета или процени.

Веројатноста за грешката од 1 тип е обратно пропорционална од веројатноста за

грешката од 2 тип. Намалувањето на грешката од 1 тип со намалување на α , на пример, ја зголемува веројатноста за појава на грешката од 2 тип. Затоа вредноста за α , одбрана за даден тест на значајност, претставува компромис помеѓу овие два типови на грешка. Кај најголемиот дел од примерите во овој текст се користи ниво на доверба од 95%, односно $\alpha = 0,05$; ова претставува најчесто користеното ниво на доверба во аналитичката хемија. Сепак, не е невообичаено да се користат построги (на пример $\alpha = 0,01$), но и помалку строги (на пример $\alpha = 0,10$) нивоа на доверба.

4Г Статистички методи за нормална распределба

Најчесто применувана распределба, во аналитичката хемија, е нормалната или гаусовска дистрибуција. Нормалната распределба се карактеризира со вистинската средна вредност, μ , и со вистинската варијанца, σ^2 . Наместо овие вредности, обично се користат нивните проценети вредности $\bar{X}$ и s^2 . Со оглед на тоа што површината под кривата на нормална распределба е точно дефинирана, конструирањето и примената на тестовите на значајност е едноставна.

4Г.1 Споредба на $\bar{X}$ со μ

Еден од начините за валидација на нова аналитичка метода се состои во анализа на стандарден материјал кој содржи познато количество од аналит, μ . Точноста на методата се определува врз основа на просечното количество од аналитот добиено со анализа на повеќе примероци, $\bar{X}$, и со користење на тест на значајност, за споредба со μ . Нултата хипотеза вели дека $\bar{X}$ и μ се еднакви и дека разликата помеѓу нив е резултат на неопределени грешки кои влијаеле во определувањето на $\bar{X}$. Алтернативната хипотеза вели дека разликата помеѓу $\bar{X}$ и μ е многу голема за да може да се протолкува како резултат на неопределени грешки.

Равенката за експерименталната вредност на статистичкиот тест, t_{exp} , се изведува од интервалите на доверба за μ .

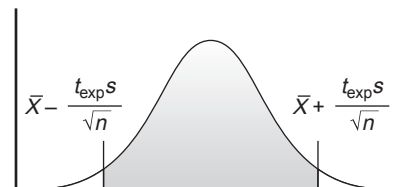
$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t_{\text{exp}} s}{\sqrt{n}} \quad 4.14$$

Со преуредување на равенката 4.14 се добива

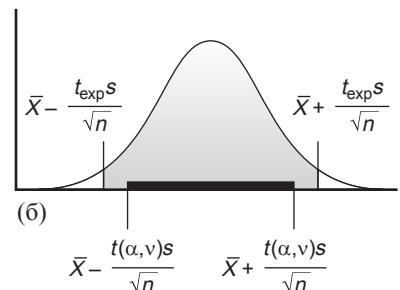
$$t_{\text{exp}} = \frac{|\mu - \bar{X}| \times \sqrt{n}}{s} \quad 4.15$$

Од оваа равенка може да се пресмета вредноста за t_{exp} во случај кога μ има вредност која одговара или на левиот или на десниот интервал на доверба (слика 4.11a). Вредноста за t_{exp} се споредува со критичната вредност, $t(\alpha; \nu)$ која се определува за одбрано ниво на значајност α , за даден број на степени на слобода ν за образецот, како и од тоа дали станува збор за едностран или за двостран тест. Вредностите за $t(\alpha; \nu)$ се дадени во Додаток 1Б. Критичната вредност го дефинира интервалот на доверба за кој може да се каже дека е резултат на неопределени грешки. Доколку t_{exp} е поголемо од $t(\alpha; \nu)$, тогаш интервалот на доверба е поширок отколку што се очекува дека треба да биде за неопределени грешки (слика 4.11б). Во ваков случај, нултата хипотеза се отфрла и алтернативната се прифаќа. Доколку, пак, t_{exp} е помало или еднакво на $t(\alpha; \nu)$, тогаш интервалите на доверба за податоците, се вели дека се должат на неопределена грешка и во тој случај, за даденото ниво на значајност, нултата хипотеза се задржува. (слика 4.11в).

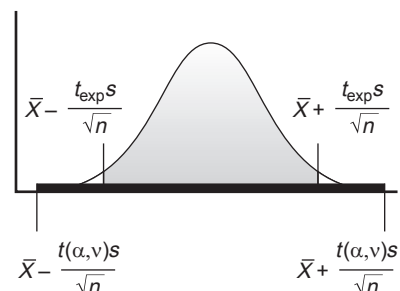
Вообичаен начина за примена на овој тест на значајност, кој се нарекува **t-тест** на $\bar{X}$ во однос на μ е прикажан во следниот пример.



(a)



(б)



(в)

Слика 4.11

Односот помеѓу интервалите на доверба и резултатите од тестовите на значајност. (a) Затеменетата површина под кривата на нормална распределба го покажува интервалот на доверба, прикажан преку t_{exp} . Дебелите линии на сликите (б) и (в) ги покажуваат вистинските интервали на доверба, резултат на неопределени грешки, со користење на критичните вредности за $t(\alpha; \nu)$. Во делот (б) нултата хипотеза се отфрла, а алтернативната се прифаќа. Во делот (в) нултата хипотеза се задржува.

t-тест

Статистички тест за споредба на две средни вредности за да се провери дали постојната разлика е преголема за да може да се припише на неопределени грешки.

Пример 4.16

Пред да се определи количеството на Na_2CO_3 во еден примерок, една студентка решава да ја провери својата работа со анализа на примерок за кој е познато дека содржи 98,76% Na_2CO_3 . Анализирани се пет паралелни проби и добиени се следните резултати за масениот удел на Na_2CO_3 во стандардот:

98,71% 98,59% 98,62% 98,44% 98,58%

Дали средната вредност за овие пет анализирани примероци значително се разликува од декларираната, при ниво на доверба од 95% ($\alpha = 0,05$)?

Решение

Средната вредност и стандардната девијација за петте анализирани проби се дадени подолу

$$\bar{X} = 98,59 \quad s = 0,0973$$

Со оглед на тоа што нема причина да се очекува $\bar{X}$ да биде само помало или само поголемо од μ , во овој случај ќе треба да се употреби двостран тест. Нултата и алтернативната хипотеза се дадени подолу

$$H_0: \bar{X} = \mu \quad H_A: \bar{X} \neq \mu$$

t_{exp} се пресметува на следниот начин

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\mu - \bar{X}| \times \sqrt{n}}{s} = \frac{|98,76 - 98,59| \times \sqrt{5}}{0,0973} = 3,91$$

Критичната вредност за $t(0,05; 4)$, прочитана од Додаток 1Б, изнесува 2,78. Со оглед на тоа што t_{exp} е поголемо од $t(0,05; 4)$, нултата хипотеза мора да се отфрли и се прифаќа алтернативната хипотеза. При ниво на доверба од 95%, разликата помеѓу $\bar{X}$ и μ е значајна и не може да се протолкува само како резултат на неопределени грешки. Според ова, постои доказ дека на резултатите влијаат и извори на определени грешки.

Доколку постои доказ за постоење на определени грешки, како што е случај со пример 4.15, нејзиното потекло треба да се открие и да се отстрани пред да се продолжи со анализа на дополнителни примероци. Исто така, важно е да се каже дека неможноста да се отфрли нултата хипотеза не значи дека методата е точна, туку само дека не постојат доволно докази со кои може да се покаже дека таа не е точна, при одбраното ниво на доверба.

Резултатите од примената на t -тестот за $\bar{X}$ и μ може да се подобрат доколку се подобрат условите за определување на $\bar{X}$. Од равенката 4.15 може да се забележи дека зголемувањето на бројот на анализирани примероци, n , или пак зголемување на прецизноста на анализата може да доведе до поголеми вредности за t_{exp} . Сепак, t -тестот дава добри резултати само во случај на добра проценка на стандардната девијација, добиена од анализата. Доколку, пак, стандардната девијација е значително поголема од вистинската стандардна девијација, σ , интервалите на доверба околу $\bar{X}$ ќе бидат толку големи, што постоењето на статистички значајна разлика нема да може да се докаже. Од друга страна, пак, доколку стандардната девијација е значително помала, интервалите на доверба околу $\bar{X}$ ќе бидат премногу мали, па значителна разлика помеѓу $\bar{X}$ и μ може да се најде дури и кога таа не постои. Тест на значајност, што може да се користи за споредба на стандардни девијации, ќе биде прикажан во следната секција.

4Г.2 Споредба на s^2 со σ

При постојано анализирање на некој тип на примероци, можно е да се определи вистинската вредност за варијанцата, σ^2 , за дадениот тип на анализа. Ова е чест случај во клиничките лаборатории, каде стотици примероци од крв се анализираат секој ден. Со повторена анализа на една иста проба може да се добие варијанцата на примерокот, s^2 . Со статистичката споредба на s^2 со σ^2 се добива корисна информација за тоа дали изведувањето на анализата е под „статистичка контрола“. Нултата хипотеза претпоставува дека s^2 и σ^2 се идентични, а алтернативната хипотеза претпоставува дека тие не се идентични.

Статистичкиот тест за проверка на нултата хипотеза се нарекува **F-тест**, и се пресметува не еден од следниве два начина:

$$F_{\text{exp}} = \frac{s^2}{\sigma^2} \quad \text{или} \quad F_{\text{exp}} = \frac{\sigma^2}{s^2} \quad (s^2 > \sigma^2) \quad (\sigma^2 > s^2) \quad 4.16$$

во зависност од тоа дали s^2 е поголемо или помало од σ^2 . При тоа, вредноста за F_{exp} секогаш е поголема или еднаква на 1.

Доколку нултата хипотеза е вистинита, тогаш F_{exp} треба да е еднакво на 1. Но, како резултат на неопределени грешки, вредноста на F_{exp} обично е поголема од 1. Критичната вредност, $F(\alpha; \nu_{\text{броител}}; \nu_{\text{именител}})$ ја дава најголемата вредност за F што може да се припише на неопределени грешки. Таа се одбира при дадено ниво на значајност, α , и за даден број на степени на слобода во броителот, $\nu_{\text{броител}}$, и во именителот, $\nu_{\text{именител}}$. Бројот на степени на слобода за s^2 изнесува $n - 1$, додека пак, n претставува бројот на повторени мерења употребени за да се пресмета варијанцата на образецот. Критичните вредности за F (за $\alpha = 0,05$) се дадени во Додаток 1В, за едностран и за двостран тест.

F-тест

Статистички тест за споредба на две варијанци што утврдува дали меѓусебната разлика е преголема за да се припише на неопределени грешки.

Пример 4.17

При процесот на производство на таблети од аспирин, варијанцата изнесува 25. Во образец сочинет од десет таблети, анализирана е содржината на аспирин и добиени се следните резултати

254 249 252 252 249 249 250 247 251 252

Да се определи дали постои доказ дека процесот на мерење е вон статистичка контрола, при $\alpha = 0,05$.

Решение

Варијанцата за десетте анализирани таблети изнесува 4,3. Процесот на мерење се смета дека не е под статистичка контрола, доколку варијанцата на примерокот е или многу подобра или многу лоша. Во такви случаи, се користи двостран тест на значајност. Нултата и алтернативната хипотеза се дадени подолу

$$H_0: s^2 = \sigma^2 \quad H_A: s^2 \neq \sigma^2$$

Пресметаната вредност за статистиката изнесува:

$$F_{\text{exp}} = \frac{\sigma^2}{s^2} = \frac{25}{4,3} = 5.8$$

Критичната вредност за $F(0,05; \infty; 9)$, отчитана од Додатокот 1В, изнесува 3.33. Со оглед на тоа што F_{exp} е поголема од $F(0,05; \infty; 9)$, се отфрла нултата и се прифаќа алтернативната хипотеза. Тоа значи дека анализата не е статистички контролирана. Една од причините за мала варијанца може да биде и тоа што таблетите не биле случајно одбрани.

4Г.3 Споредба на варијанците на два обрасци

F -тестот може да се примени и за споредба на варијанци на два обрасци, А и В. За таа цел е потребно равенката 4.16 да се запише на следниот начин

$$F_{\text{exp}} = \frac{s_A^2}{s_B^2}$$

каде А и В се дефинирани така што s_A^2 е поголемо или еднакво на s_B^2 . Примената на овој F -тест е прикажана на следниот пример.

Пример

Пример 4.18

Во табелите 4.1 и 4.8 прикажани се резултати од два различни експерименти за определување на масата на монети од еден цент кои се во употреба во САД. Да се определи дали постои разлика во прецизноста на изведените анализи, при $\alpha = 0,05$.

Решение

Ако со А се означат резултатите од табела 4.1, а со В резултатите од табела 4.8, соодветните варијанци изнесуваат $s_A^2 = 0,00259$ и $s_B^2 = 0,00138$. Се употребува двостран тест, со оглед на тоа што не постои причина поради која резултатите од едната анализа би биле попрецизни од резултатите од другата анализа. Нултата и алтернативната хипотеза се дадени подолу

$$H_0: s_A^2 = s_B^2 \quad H_A: s_A^2 \neq s_B^2$$

Пресметаната вредност за статистиката изнесува

$$F_{\text{exp}} = \frac{s_A^2}{s_B^2} = \frac{0,00259}{0,00138} = 1,88$$

Критичната вредност за $F(0,05; 6; 4)$ изнесува 9,197. Со оглед на тоа што F_{exp} е помало од $F(0,05; 6; 4)$, нултата хипотеза се задржува. Односно, не постои доказ, при одбраното ниво на значајност, со кој може да се утврди дека разликата во прецизноста е значајна.

4Г.4 Споредба на средните вредности за два обрасци

Врз резултатите на една анализа влијаат три фактори: методата, примерокот и аналитичарот. Влијанието на овие фактори може да се следи со изведување на двојки од експерименти, во кои само еден од факторите се менува. На пример, две методи може да се споредуваат доколку ист аналитичар ги изведува работите и при тоа анализира исти примероци. На сличен начин, може да се споредат двајца аналитичари или, пак, два примерока.

Тестови на значајност, за споредување на две средни вредности се поделени на две категории, во зависност од потеклото на податоците. Се вели дека податоците се **неспарени** кога средните вредности се пресметуваат од анализата на повеќе примероци со исто потекло. **Податоците се спарени** кога се анализираат серии примероци кои имаат различно потекло.

неспарени податоци

Две множества од податоци кои се состојат од резултати, добиени од неколку примероци што потекнуваат од иста популација.

спарени податоци

Две множества од податоци кои се состојат од резултати, добиени од примероци кои потекнуваат од различни популации.

Неспарени податоци Земени се два обрасци А и В, за кои средните вредности изнесуваат $\bar{X}_A$ и $\bar{X}_B$, додека пак, стандардните девијации изнесуваат s_A и s_B . Интервалите на доверба за μ_A и за μ_B може да бидат определени за двата обрасци.

$$\mu_A = \bar{X}_A \pm \frac{ts_A}{\sqrt{n_A}} \quad 4.17$$

$$\mu_B = \bar{X}_B \pm \frac{ts_B}{\sqrt{n_B}} \quad 4.18$$

каде n_A и n_B претставуваат број на паралелни мерења изведени за обрасците А и В. Споредбата на средните вредности се изведува врз основа на нултата хипотеза, според која $\bar{X}_A$ и $\bar{X}_B$ се идентични, за разлика од алтернативната хипотеза, која претпоставува дека постои статистички значајна разлика.

Тестот за оваа статистика се изведува со израмнување на изразите за μ_A и за μ_B од равенките 4.17 и 4.18

$$\bar{X}_A \pm \frac{ts_A}{\sqrt{n_A}} = \bar{X}_B \pm \frac{ts_B}{\sqrt{n_B}}$$

Доколку ова равенство се реши по $|\bar{X}_A - \bar{X}_B|$, со користење на правилата за пренесување на несигурноста, се добива

$$|\bar{X}_A - \bar{X}_B| = t \times \sqrt{\frac{s_A^2}{n_A} + \frac{s_B^2}{n_B}}$$

Потоа, со решавање на горното равенство по t , кое се заменува со t_{exp} се добива следниот израз

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\sqrt{(s_A^2/n_A) + (s_B^2/n_B)}} \quad 4.19$$

Вредноста за t_{exp} се споредува со критичната вредност $t(\alpha, \nu)$ за дадено ниво на значајност, α , и за даден број на степени на слобода, ν . Секако, при тоа, треба да се води смета за тоа дали се работи за едностран или за двостран тест.

Сепак, не е сосема јасно колку треба да изнесува степенот на слобода за кој се одбира $t(\alpha; \nu)$ со оглед на тоа што станува збор за две множества на податоци од независни мерења. Доколку варијанците s_A^2 и s_B^2 претставуваат проценка за една иста σ^2 , тогаш двете стандардни девијации може да се факторизираат од равенката 4.19 и да се заменат со вкупната стандардна девијација, s_{pool} , која претставува подобра проценка за прецизноста на анализата. Според ова, равенката 4.19 може да се запише во следната форма

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{s_{\text{pool}} \sqrt{(1/n_A) + (1/n_B)}} \quad 4.20$$

каде вкупната стандардна девијација е дефинирана со следната равенка

$$s_{\text{pool}} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \quad 4.21$$

Како што е покажано во именителот на равенката 4.21, бројот на степени на слобода, за вкупната стандардна девијација изнесува $n_A + n_B - 2$.

Доколку, пак, s_A^2 и s_B^2 се значително различни, тогаш t_{exp} мора да се пресмета врз основа на равенката 4.19. Во овој случај бројот на степени на слобода се пресметува врз основа на следната равенка.

$$\nu = \frac{[(s_A^2/n_A) + (s_B^2/n_B)]^2}{[(s_A^2/n_A)^2/(n_A + 1)] + [(s_B^2/n_B)^2/(n_B + 1)]} - 2 \quad 4.22$$

Со оглед на тоа што бројот на степени на слобода мора да биде цел број, вредноста која се добива со равенката 4.22 се заокружува на најблискиот цел број.

Без разлика на тоа дали се користе равенката 4.19 или 4.20 за пресметување на t_{exp} , нултата хипотеза се отфрла доколку t_{exp} е поголемо од $t(\alpha; \nu)$ или, пак, се задржува доколку t_{exp} е помало или еднакво на $t(\alpha; \nu)$.

Пример 4.19

Во табелите 4.1 и 4.8 се прикажани резултатите од два различни експерименти, во кои се определува масата на монети од еден цент, кои се во употреба во САД. Да се определи дали постои значајна разлика во средните вредности, добиени со овие анализи.

Решение

На почетокот, треба да се определи дали значително се разликуваат варијанците за двете анализи. Ова се изведува со употреба на F -тестот, на начин кој беше опишан во пример 4.18. Со оглед на тоа што не беше најдено дека постои значајна разлика, се пресметува вкупната стандардна девијација со 10 степени на слобода

$$\begin{aligned}s_{\text{pool}} &= \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}} \\&= \sqrt{\frac{(7 - 1)(0,00259) + (5 - 1)(0,00138)}{7 + 5 - 2}} \\&= 0,0459\end{aligned}$$

Во горното равенство, со индекс А се означени податоците од табела 4.1, а со индекс В податоците од табела 4.8. Споредбата на средните вредности, за двете анализи, се врши врз основа на нултата хипотеза

$$H_0: \bar{X}_A = \bar{X}_B$$

и алтернативната хипотеза за двостран тест

$$H_A: \bar{X}_A \neq \bar{X}_B$$

Можно е пресметување на вкупната стандардна девијација, и затоа статистичкиот тест се пресметува според равенството 4.20

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{s_{\text{pool}} \sqrt{(1/n_A + 1/n_B)}} = \frac{|3,117 - 3,081|}{0,0459 \sqrt{(1/7 + 1/5)}} = 1,34$$

Критичната вредност за $t(0,05; 10)$ се отчитува од Додаток 1Б и изнесува 2,23. Со оглед на тоа што t_{exp} е помало од $t(0,05; 10)$ нултата хипотеза се задржува, а тоа значи дека нема доказ дека двете множества од податоци значително се разликуваат, при одбраното ниво на сигурност.

Пример 4.20

Масениот удел на Na_2CO_3 во варовник може да се определи со киселинско-базна титрација. Резултатите добиени од два аналитичари се прикажани подолу. Да се определи дали постои значајна разлика помеѓу средните вредности, при ниво на значајност од $\alpha = 0,05$.

Аналитичар А	Аналитичар В
86,82	81,01
87,04	86,15
86,93	81,73
87,01	83,19
86,20	80,27
87,00	83,94

Решение

Се започнува со пресметување на средните вредности и на стандардните девијации, за податоците добиени од аналитичарите. Пресметаните вредности се дадени подолу

$$\begin{aligned}\bar{X}_A &= 86,83\% \\ s_A &= 0,32 \\ \bar{X}_B &= 82,71\% \\ s_B &= 2,16\end{aligned}$$

Се применува двостран F -тест врз следнава нулта и алтернативна хипотеза

$$H_0: s_A^2 = s_B^2 \quad H_A: s_A^2 \neq s_B^2$$

Резултатите се користат за да се утврди дали може да се пресмета вкупната стандардна девијација. За F статистиката, се добива

$$F_{\text{exp}} = \frac{s_B^2}{s_A^2} = \frac{(2,16)^2}{(0,32)^2} = 45,6$$

Со оглед на тоа што F_{exp} е поголемо од критичната вредност за $F(0,05, 5, 5)$ која изнесува 7,15, нултата хипотеза се отфрла и истовремено се прифаќа алтернативната хипотеза според која варијансите значително се разликуваат. Оттука, вкупната стандардна девијација не може да се пресмета.

Средните вредности за двете анализи се споредуваат со употреба на двостран t -тест. Нултата и алтернативната хипотеза се дадени подолу

$$H_0: \bar{X}_A = \bar{X}_B \quad H_A: \bar{X}_A \neq \bar{X}_B$$

Со оглед на тоа што вкупната стандардна девијација не може да биде пресметана, оваа статистика, t_{exp} , се пресметува според равенката 4.19

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{X}_A - \bar{X}_B|}{\sqrt{(s_A^2/n_A) + (s_B^2/n_B)}} = \frac{|86,83 - 82,71|}{\sqrt{[(0,32)^2/6] + [(2,16)^2/6]}} = 4,62$$

а степените на слобода се пресметуваат со равенката на 4.22

$$v = \frac{[(0,32^2/6) + (2,16^2/6)]^2}{\{(0,32^2/6)^2/(6+1)\} + \{(2,16^2/6)^2/(6+1)\}} - 2 = 5,3 \approx 5$$

Критичната вредност за $t(0,05; 5)$ изнесува 2.57. Пресметаната вредност за t_{exp} е поголема од вредноста за $t(0,05; 5)$; нултата хипотеза се отфрла и се прифаќа алтернативната хипотеза, според која средните вредности за масениот удел на Na_2CO_3 од двете анализи се значително различни за даденото ниво на значајност.

Спарени податоци Во некои ситуации, варијациите помеѓу множествата од податоци кои се споредуваат се многу позначајни од разликите помеѓу средните вредности на двете множества од податоци. Ова обично е случај кај клиничките студии и кај студиите поврзани со животната средина, кога податоците кои се споредуваат обично се состојат од податоци кои се извлечени од повеќе популации. На пример, студија за испитување на две методи за следење на концентрацијата на глукозата во крвта може да содржи примероци од крв кои потекнуваат од десет пациенти. Доколку варијацијата на нивото на глукоза во крвта помеѓу пациентите е значително поголемо од очекуваните варијации помеѓу методите, тогаш анализата која ги третира податоците како неспарени, нема да успее да најде значајна разлика помеѓу методите. Во општ случај, спарени множества од податоци се разгледуваат

секогаш кога варијациите кои се испитуваат се помали од другите потенцијални извори на варирање.

Во истражувањата во кои се користат спарени податоци, се пресметува разликата, d_i , помеѓу спарените вредности за секој од примероците. Се пресметува просечната разлика, $\bar{d}$, и стандардната девијација на разликите, s_d . Нултата хипотеза вели дека $\bar{d}$ изнесува 0 и дека не постои разлика помеѓу резултатите во двете множества од податоци. Алтернативната хипотеза вели дека двете множества од податоци се значително различни и, според тоа, $\bar{d}$ не е еднакво на нула.

Статистиката, t_{exp} , се изведува од интервалите на доверба околу $\bar{d}$

$$0 = \bar{d} \pm \frac{ts_d}{\sqrt{n}}$$

каде n претставува број на спарени примероци. Со замена на t со t_{exp} и со преуредување на равенката се добива

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{d}|\sqrt{n}}{s_d}$$

Потоа, вредноста за t_{exp} се споредува со критичната вредност $t(\alpha; \nu)$ за дадено ниво на значајност, α ; при тоа водејќи сметка за тоа дали станува збор за едностран или за двостран тест. За спарени податоци, бројот на степени на слобода изнесува $n - 1$. Доколку t_{exp} е поголемо од $t(\alpha; \nu)$, тогаш нултата хипотеза се отфрла. Доколку t_{exp} е помало или еднакво на $t(\alpha; \nu)$, тогаш нултата хипотеза се задржува што значи дека не е забележана при значајна разлика одбраното ниво на значајност. Овој тест се нарекува **спарен t -тест**.

спарен t -тест

Статистички тест за споредба на спарени податоци кој проценува дали нивната разлика е преголема за да потекнува од неопределени грешки.

Пример

Пример 4.21

Маресек и соработниците развиле нова електрохемиска метода за брза квантитативна анализа на антибиотикот монензин во садови за ферментација, кои се користат во текот на производството.⁹ Стандардната метода за анализа, која се темели на микробиолошката активност е истовремено, и тешка и долготрајна. Како дел од студијата, примероците земани во различни временски интервали од садот за ферментација, се анализираат за концентрацијата на монензин, користејќи ја електрохемиската и микробиолошката метода. Резултатите, изразени во делови на илјада (ppt)*, се прикажани на следната табела

Примерок	Микробиолошки	Електрохемиски
1	129,5	132,3
2	89,6	91,0
3	76,6	73,6
4	52,2	58,2
5	110,8	104,2
6	50,4	49,9
7	72,4	82,1
8	141,4	154,1
9	75,0	73,4
10	34,1	38,1
11	60,3	60,1

Да се определи дали постои значајна разлика помеѓу методите при $\alpha = 0,05$.

* 1 ppt е еднакво на 0,1 %

Решение

Ова претставува пример за спарено множество од податоци, бидејќи земањето примероците во подолг период може да доведе до временски зависни промени на концентрацијата на монензинот. Споредбата на двете методи мора да биде изведена со користење на спарен t -тест, користејќи ги следните нулта и двострана алтернативна хипотеза.

$$H_0: \bar{d} = 0 \quad H_A: \bar{d} \uparrow 0$$

Имајќи ја предвид дефиницијата за разликата помеѓу двете методи

$$d = X_{\text{elect}} - X_{\text{micro}}$$

Може да се пресмета разликата за секој примерок

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
d	2,8	1,4	-3,0	6,0	-6,6	-0,5	9,7	12,7	-1,6	4,0	-0,2

Средната вредност и стандардната девијација за разликите изнесуваат 2,25 и 5.63, соодветно. t_{exp} статистиката изнесува

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{d}|\sqrt{n}}{s_d} = \frac{|2,25|\sqrt{11}}{5,63} = 1,33$$

Пресметаната вредност е помала од критичната вредност за $t(0,05; 10)$ која изнесува 2,23. Според тоа, нултата хипотеза се задржува. Значи не постои доказ за значајна разлика помеѓу двете методи, за одбраното ниво на значајност.

Спарен тест може да се примени само доколку индивидуалните разлики d_i припаѓаат на иста популација. Ова е вистинито само ако определените и неопределените грешки кои влијаат врз резултатите, се независни од концентрацијата на аналитот во примероците. Доколку ова не е случај, само еден примерок со поголема грешка може да влијае на вредност на d_i која е значително различна за останатите примероци. Вклучувањето на овој примерок во пресметувањето на $\bar{d}$ и на s_d ќе доведе до појава на вградена грешка при проценувањето на вредностите за вистинската средна вредност и вистинската стандардна девијација. За примероци, чии концентрации варираат во ограничен интервал, како оние што се прикажани во пример 4.21, ова многу ретко може да претставува проблем. Кога спарените податоци опфаќаат многу широк интервал на концентрации, големината на неопределената и на определената грешка не мора да биде независна од концентрацијата на аналитот. Во вакви случаи, спарениот t -тест може да даде погрешни резултати бидејќи спарените податоци со најголема определена и неопределена грешка ќе доминираат во $\bar{d}$. Во ваков случај, најдобро е споредбата да се направи со линеарна регресија, а деталите за ова ќе бидат дискутирани во следното поглавје.

4.5.5 Детектирање на екстремни вредности

Понекогаш, множеството податоци може да содржи еден или повеќе податоци кои не се во согласност со останатите податоци. Ваквите вредности се нарекуваат **екстремни вредности**. Најчесто користен тест за идентификување на екстремни вредности претставува **диксоновиот Q-тест**. Според нултата хипотеза, екстремната вредност припаѓа на истата популација како и останатите податоци. Според алтернативната хипотеза, екстремната вредност припаѓа на друга популација и според тоа, не треба понатаму да се разгледува.

Q-тестот ја споредува разликата на сомнителната вредност и најблиската до неа вредност од множеството од податоци, во однос на рангот на целото множество од податоци. Податоците се подредуваат од најмал до најголем, така што сомнителната

екстремна вредност

Податок чија вредност е многу поголема или многу помала од останатите податоци.

диксонов Q-тест

Статистички тест за детектирање на екстремни вредности.

вредност е или прв или последен податок. Статистиката Q_{exp} се пресметува според равенката 4.23 доколку сомнителната вредност е најмалата (X_1)

$$Q_{\text{exp}} = \frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1} \quad 4.23$$

или со користење на равенката 4.24 доколку сомнителната вредност е со најголемата вредност (X_n)

$$Q_{\text{exp}} = \frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1} \quad 4.24$$

каде n го претставува бројот примероци во множеството од податоци, вклучувајќи ги тука и сомнителните примероци. Треба да се има предвид дека равенките 4.23 и 4.24 важат за детектирање на само една екстремна вредност. Други форми на диксоновиот Q -тест овозможуваат негово проширување за да се детектираат повеќе екстремни вредности.¹⁰ Вредностите за Q_{exp} се споредуваат со $Q(\alpha; n)$ при одбрано ниво на значајност, α . Q -тестот вообичаено се применува како поконзервативен двостран тест иако екстремната вредност претставува најмалата или најголемата вредност во множеството од податоци. Вредностите за $Q(\alpha; n)$ се дадени во Додаток 1Г. Доколку Q_{exp} е поголемо од $Q(\alpha; n)$, тогаш нултата хипотеза се отфрла и екстремната вредност може да биде отфрлена. Доколку Q_{exp} е помало или еднакво на $Q(\alpha; n)$ сомнителната вредност мора да биде задржана.

Пример 4.22

Следните маси, изразени во грами, биле измерени во еден експеримент за определување на масата на монети од еден цент.

3,067 3,049 3,039 2,514 3,048 3,079 3,094 3,109 3,102

Да се определи дали вредноста 2,514 претставува екстремна вредност при $\alpha = 0,05$.

Решение

На почеток, масите се подредуваат, по растечки редослед

2,514 3,039 3,048 3,049 3,067 3,079 3,094 3,102 3,109

и се пресметува статистиката Q_{exp}

$$Q_{\text{exp}} = \frac{X_2 - X_1}{X_9 - X_1} = \frac{3,039 - 2,514}{3,109 - 2,514} = 0,882$$

Критичната вредност за $Q(0,05; 9)$ изнесува 0,493. Со оглед на тоа што $Q_{\text{exp}} > Q(0,05; 9)$ разгледуваната вредност претставува екстремна вредност и според тоа може да биде отстранета.

При користење на Q -тестот, треба да се има предвид дека постои веројатност, еднаква на α , дека екстремната вредност идентификувана од Q -тестот всушност не претставува екстремна вредност. Исто така, Q -тестот треба да се избегнува во ситуации кога отстранувањето на екстремната вредност доведува до неприфатливо подобра прецизност од очекуваната прецизност, врз основа на пренесувањето на несигурноста. Ова се две важни забелешки, што предизвикуваат некои статистичари да не се сложуваат со отстранувањето на екстремните вредности.¹¹ Од друга страна, пак, тестирањето на екстремните вредности може да даде важни информации за причините кои довеле до некоја екстремна вредност. На пример, екстремната вредност во промената на масата на монетата (приближно 17% намалување на масата, детектирана во пример 4.22) се должи на промената на составот на легурата. Во 1982 година, составот на американските монетите од еден цент бил променет од бронза која содржела 95% Cu и 5% Zn, во монета која е направена од цинк на која е нанесен слој од бакар.¹² Значи, монетите од примерот 4.22 припаѓаат на различни популации.

4Е Граници на детекција

Ова поглавје ги разгледува приодите во проценката на аналитичките податоците со користење на статистика. Во овој последен дел, прикажано е како статистиката може да се примени за проценка на можностите на една метода за детекција на количества во трагови од аналит.

Границата на детекција на една метода претставува најмалото количество или концентрација од аналит што може да се детектира со статистичка сигурност. Меѓународната унија за чиста и применета хемија (IUPAC*) ја дефинира границата на детекција како најмалата концентрација или апсолутно количество од аналит кое поседува сигнал кој е значително поголем од сигналот на слепата проба. Математички, сигналот на аналитот, на границата на детекција, $(S_A)_{DL}$ изнесува

$$(S_A)_{DL} = S_{reag} + z\sigma_{reag} \quad 4.25$$

Каде S_{reag} претставува сигналот на слепата проба, σ_{reag} претставува стандардната девијација на слепата проба, а z претставува фактор во врска со одбраното ниво на доверба. Концентрацијата, $(C_A)_{DL}$ или апсолутното количество од аналитот $(n_A)_{DL}$, на границата на детекција може да биде определено од сигналот на границата на детекција

$$(C_A)_{DL} = \frac{(S_A)_{DL}}{k}$$

$$(n_A)_{DL} = \frac{(S_A)_{DL}}{k}$$

Вредностите за z зависат од посакуваното ниво на значајност за пресметување на границата на детекција. Вообичаено е z да изнесува 3, што, според Додаток 1А одговара на ниво на значајност од $\alpha = 0,00135$. Според тоа, само 0,135% од мерењата извршени со слепата проба ќе се наоѓаат надвор од овој опсег (слика 4.12a). Кога σ_{reag} не е познато, термот $z\sigma_{reag}$ треба да се замени со $t\sigma_{reag}$, каде t претставува соодветна вредност од t -табелата за едностран тест.

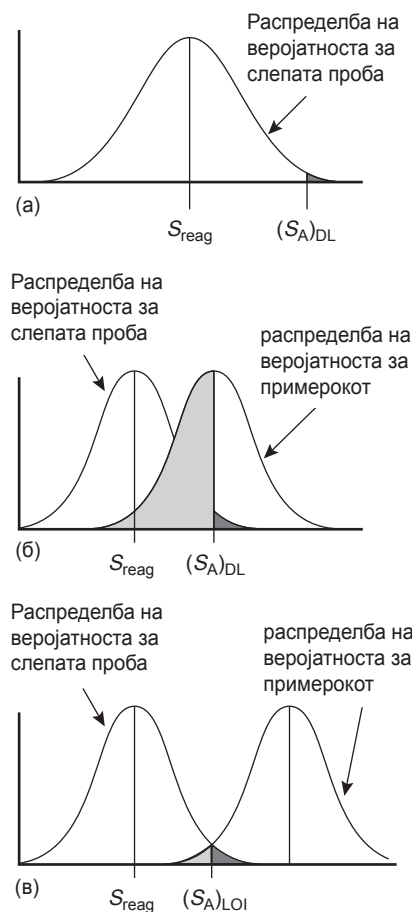
За да се утврди дали аналитот е присутен во некој примерок, сигналот од примерокот се споредува со сигналот од слепата проба. Според нултата хипотеза, примерокот не содржи аналит, и во тој случај $(S_A)_{DL}$ и S_{reag} се идентични. Алтернативната хипотеза вели дека аналитот е присутен и дека $(S_A)_{DL}$ е поголемо од S_{reag} . Доколку $(S_A)_{DL}$ е поголемо од S_{reag} за вредност $z\sigma$ (или за ts), тогаш нултата хипотеза се отфрла затоа што постои статистички доказ дека аналитот е присутен во примерокот. Веројатноста дека нултата хипотеза ќе биде отфрлена по грешка, (грешка од 1 тип), е иста како и нивото на значајност. Со изборот на вредноста 3 за z , веројатноста за појавување на грешка од 1 тип изнесува 0,135%.

Но, тестовите на значајност се подложни и на грешки од 2 тип, кои укажуваат дека погрешно е прифатена нултата хипотеза, кога таа не е вистинита. На пример, ситуацијата која е прикажана на слика 4.12б, каде S_A е еднакво со $(S_A)_{DL}$. Во овој случај, веројатноста за појавување на грешка од 2тип изнесува 50%, бидејќи половината од сигналите кои се должат на овие повторени мерења се наоѓаат под границата на детекција. Според тоа, постои 50:50 веројатност дека на границата на детекција дефинирана од IUPAC, аналитот ќе биде детектиран. Според дефиницијата на IUPAC, граница на детекција само укажува на најмалиот сигнал за кој може да се каже, при ниво на значајност α , дека аналитот е присутен во примерокот. Неможејќи да се детектира аналитот, не мора значи дека тој не е присутен во примерокот.

Поинаков израз за границата на детекција, кој ги минимизира и грешката од тип 1 и грешката од тип 2 се нарекува **граница на идентификација**, $(S_A)_{LOI}$, која е дефинирана на следниот начин¹⁴

$$(S_A)_{LOI} = S_{reag} + z\sigma_{reag} + z\sigma_{samp}$$

*П.П. Целосниот назив на англиски е: International Union of Pure and Applied Chemistry.



Слика 4.12

Криви на нормална распределба, на кои се прикажани границата на детекција и границата на идентификација (LOI). Веројатноста за грешка од тип 1 е означена со потемно сива боја, додека пак, веројатноста од грешка од тип 2 е означена со посветло сива боја.

граница на детекција

Најмалата концентрација или апсолутно количество на аналитот што може со сигурност да се детектира.

граница на идентификација

Најмалата концентрација или апсолутно количество од аналитот каде веројатноста за грешките од тип 1 и од тип 2 е еднаква.

**Слика 4.13**

Определување на површините каде сигналот никогаш не се детектира, каде секогаш се детектира и на средина е делот каде не може со сигурност да се каже дали сигналот припаѓа на популацијата на слепата проба или, пак, на популацијата на аналитот.

Како што е прикажано на слика 4.12в, границата на идентификација се одбира на начин на кој се добиваат еднакви веројатности за појавување на грешки од тип 1 и од тип 2. Комитетот за аналитичка хемија на животната средина на Американското хемиско друштво препорачува користење и на границата на квантификација (S_A) LAQ која се дефинира на следниов начин¹⁵

$$(S_A)_{LOQ} = S_{reag} + 10\sigma_{reag}$$

Постојат и други пристапи со кои може да се дефинира границата на детекција.¹⁶ Границите на детекција, често пати се претставува, особено кога се работи за јавни регулаторни прашања, како линија која ги разделува аналитите кои може да се детектираат од оние кои не може да се детектираат.¹⁷ Ваквиот начин на употреба на границата на детекција не е соодветен. Дефинирањето на границата на детекција со дадено ниво на статистичка значајност укажува на можноста од постоење на сива зона, каде аналитот некогаш може да биде детектиран, а некогаш не. Ова е прикажано на слика 4.13 каде горната и долната граница на доверба се дефинирани со прифатливи веројатности за грешките од тип 1 и тип 2. Аналитите кои покажуваат сигнал поголем од оној дефиниран со горната граница на доверба секогаш ќе бидат детектирани, а аналитите кои даваат сигнали помали од ниската граница на доверба, не се никогаш детектирани. За сигналите што се помеѓу горната и долната граница на доверба, не е можно со сигурност да се каже, бидејќи тие може да припаѓаат и на популацијата на слепата проба и на популацијата на аналитот. На слика 4.12в претставена е најмалата вредност за S_A , за која може со сигурност да се претпостави дека се должи на аналитот.

**4Ж КЛУЧНИ ТЕРМИНИ**

алтернативна хипотеза (стр. 83)
биномна распределба (стр. 72)
варијанца (стр. 57)
граница на детекција (стр. 95)
граница на идентификација (стр. 95)
граница на квантификација (стр. 96)
грешка (стр. 64)
грешка на методата (стр. 58)
грешка при добивање на образец (стр. 58)
грешка при мерењата (стр. 58)
двостран тест на значајност (стр. 84)
Диксонов Q-тест (стр. 93)
едностран тест на значајност (стр. 84)
екстремна вредност (стр. 93)
интервал на доверба (стр. 75)
константна определена грешка (стр. 60)

лична грешка (стр. 60)
медијана (стр. 55)
неопределена грешка (стр. 62)
несигурност (стр. 64)
неспарени податоци (стр. 88)
нормална распределба (стр. 73)
нулта хипотеза (стр. 83)
определена грешка (стр. 58)
повторливост (стр. 62)
популација (стр. 71)
примерок (стр. 71)
пропорционална определена грешка (стр. 61)
ранг (стр. 56)
распределба на веројатноста (стр. 71)
репродукцибилност (стр. 62)
спарен t-тест (стр. 92)

спарени податоци (стр. 88)
средна вредност (стр. 54)
стандарден референтен материјал (стр. 61)
стандардна девијација (стр. 56)
степени на слобода (стр. 80)
тест на значајност (стр. 83)
t-тест (стр. 85)
тип 1 грешка (стр. 84)
тип 2 грешка (стр. 84)
толеранција (стр. 58)
хетерогеност (стр. 58)
хистограм (стр. 77)
хомогеност (стр. 72)
F-тест (стр. 87)
централна гранична теорема (стр. 79)

**43 ПРЕГЛЕД**

Собраните податоци се карактеризираат со централна тенденција (околу која тие се групираат) и со нивната расеаност (која ги покажува варијациите на секоја од вредностите околу централната величина). Како мерки за централната вредност најчесто се користат средната вредност или медијаната. Рангот, стандардната девијација или варијанцата се користат за да се опише нивната

расеаност. Податоците се карактеризираат и со грешки, во кои спаѓаат определените грешки, кои влијаат врз точноста на податоците и неопределените грешки, кои влијаат врз прецизноста на податоците. Пренесувањето на несигурноста овозможува проценка на влијанијата на определените и на неопределените грешки врз добиените резултати од податоците.

Распределбата на резултатите од анализата околу централната вредност, често пати, се опишува со распределбата на веројатноста за која се наведени два примери: биномната распределба и нормалната распределба. Познавањето на видот на распределбата овозможува добивање информации за тоа колкава е веројатноста, резултатите да се најдат во определен интервал. Во случај на нормална распределба, овој опсег најдобро се изразува преку т.н. интервалите на доверба.

Статистичката анализа овозможува проценка дали резултатите се значително различни од стандардните вредности или од вредностите добиени од друг аналитичар, со друга метода или за други примероци. t -тестот се користи за споредба на средни вредности, додека пак, F -тестот се користи за споредба на прецизноста. Кога се споредуваат

две множества од податоци, потребно е да се провери дали податоците се спарени или неспарени. За неспарени податоци, потребно е да се провери дали може да се пресмета вкупната стандардна девијација. Одлуката за тоа дали некоја екстремна вредност треба да се отфрли, треба да биде донесена врз основа на примена на диксоновиот Q -тест.

На крајот, покажано е дека границата на детекција претставува статистичка величина која се однесува на најмалото количество од аналитот, кое може со сигурност да се определи. Границата на детекција не претставува егзактна величина бидејќи зависи од тоа со колкава сигурност се прикажува присуството или неприсуството на аналитот во некој примерок. Кога се прикажува границатата на детекција, треба да се наведе и начинот на кој е таа пресметана.

4S Предложени ЕКСПЕРИМЕНТИ

Експерименти



Следниве експерименти може да се користат како примери за употреба на статистичката анализа на податоци во лабораторијата по аналитичка хемија. За секој од експериментите даден е кус опис на податоците, а статистичката анализа е применета врз податоците.

Cunningham, C. C.; Brown, G. R.; St Pierre, L. E. "Evaluation of Experimental Data," *J. Chem. Educ.* 1981, 58, 509–511.

Во овој експеримент, студентите треба да ја определат густината на стаклени топчиња, како и радиусот на внатрешната страна на капиларна цевка. Густината се определува со мерење на масата на стаклените топчиња, а волуменот се определува мерејќи го дијаметарот, под претпоставка дека топчињата имаат форма на идеална сфера. Добиените резултати се споредуваат со очекувањата, врз основа на нормална распределба. Радиусот на капиларната цевка се определува со Poiseuille-овата равенка, со мерење на протокот на вода. Во двата експеримента, експериментално добиената стандардна девијација се споредува со проценетата несигурност.

Gordus, A. A. "Statistical Evaluation of Class Data for Two Buret Readings," *J. Chem. Educ.* 1987, 64, 376–377.

Се отчитуваат волумените на водата во две бирети и потоа се пресметува разликата во волумените. Студентите ги анализираат податоците со исцрпување на хистограми, за секој од волумените и ги споредуваат со предвидените, врз основа на нормалната распределба.

Harvey, D. T. "Statistical Evaluation of Acid/Base Indicators," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 329–331.

Во овој експеримент, студентите стандардизираат раствор од HCl со титрација, со неколку различни индикатори, за определување на завршната точка. Статистичката анализа на податоците, со користење на t -тест и на F -тест им овозможува споредување на резултатите добиени со различни индикатори. Резултатите од овој експеримент

може да бидат подоцна користени, при одбирање на најдобар индикатор за оваа намена.

O'Reilly, J. E. "The Length of a Pestle," *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 894–896.

Во овој експеримент, студентите треба да ја измерат должината на еден толчник, со дрвен линијар. Собраните податоци може да се користат за да се дискутира бројот на значајни цифри, и изворите на грешка. Статистичката анализа вклучува употреба на Q -тест, t -тест и на F -тест.

Paselk, R. A. "An Experiment for Introducing Statistics to Students of Analytical and Clinical Chemistry," *J. Chem. Educ.* 1985, 62, 536.

Со приготвуваат пет серии на раствори, со разредување од еден ист раствор (секое множество податоци содржи десет паралелни проби) со користење на два различни разредувачи. Добиените резултати се споредуваат со t -тест и на F -тест.

Richardson, T. H. "Reproducible Bad Data for Instruction in Statistical Methods," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 310–311.

Во овој експеримент, се користи промената на масата на монетите од еден цент, кои се во оптек во САД, за да се добие множество од податоци со екстремни вредности. На студентите им се дава образец кои содржи десет монети, од кои девет припаѓаат на иста популација. Се користи Q -тест за да се провери дали екстремната вредност треба да биде отфрлена. Податоците се собираат и добиените резултати се споредуваат во однос на кривата на нормална распределба.

Sheeran, D. "Copper Content in Synthetic Copper Carbonate:

A Statistical Comparison of Experimental and Expected Results,” *J. Chem. Educ.* 1998, 75, 453–456.

Во овој експеримент, студентите треба да синтетизираат бакар(II) карбонат, а потоа со редукција до елементарен бакар, се определува неговиот масен удел. Статистичката анализа на податоците покажува дека при синтезата не е добиен CuCO_3 , супстанца за која многумина сметаат дека е продуктот. Резултатите покажуваат дека всушност станува збор за хемихидрат на малахитот, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{CO}_3) \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, или за азурит, $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$.

Spencer, R. D. “The Dependence of Strength in Plastics upon Polymer Chain Length and Chain Orientation,” *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 555–563.

Растегливоста на полимерите се испитува користејќи го ефектот на ориентацијата, должината на полимерните молекули, брзината на растегнување и температурата. Се испитува и хомогеноста на полимерните филмови и конзистентноста помеѓу различни серии на производство. Статистичката анализа вклучува примена на Q -тест и t -тест.

Thomasson, K.; Lofthus-Merschman, S.; Humbert, M.; et al. “Applying Statistics in the Undergraduate Chemistry Laboratory: Experiments with Food Dyes,” *J. Chem. Educ.* 1998, 75, 231–233

Апсорбанцата на раствори од прехранбени бои се користи за испитување на присуството на екстремни вредности и споредба на средните вредности со употреба на t -тест.

Vitha, M. F.; Carr, P. W. “A Laboratory Exercise in Statistical Analysis of Data,” *J. Chem. Educ.* 1997, 74, 998–1000.

Студентите треба да ја определат просечната маса на таблети од витамин Е со употреба на различни методи (една по една, во обрасци сочинето од по десет таблети или од 100 таблети). Податоците собрани од сите студенти се собираат заедно, се прикажуваат како хистограм и се споредуваат со кривата на нормална распределба. Хистограмите и стандардната девијација за собраните податоци го покажуваат ефектот на големината на образецот врз стандардната грешка на средната вредност.



4И ЗАДАЧИ

1. Измерени се масите на 12 различни монети од 25 американски центи. Масите на монетите (изразени во грами) дадени се подолу:

5,683	5,549	5,548	5,552
5,620	5,536	5,539	5,684
5,551	5,552	5,554	5,632

Да се пресмета средната вредности, медијаната, рангот, стандардната девијација и варијанцата за овие податоци.

2. Подолу се дадени резултатите од определувањето на ацетоминифен (во милиграми) во десет таблети во некој лек за ублажување на болка.¹⁸

224,3	240,4	246,3	239,4	253,1
261,7	229,4	255,5	235,5	249,7

(а) да се пресмета средната вредност, медијаната, рангот, стандардната девијација и варијанцата за овие податоци.

(б) Под претпоставка дека $\bar{X}$ и S^2 претставуваат добра апроксимација за μ и за σ^2 а популацијата се покорува на нормална распределба, да се пресмета колкав процент од таблетите се очекува да содржи повеќе од 250 mg од ацетоминифенот?

3. Salem и Galan развиле нова метода за определување на содржината на морфин хидрохлорид во таблети.¹⁹ Резултатите од анализата (изразени во милиграми) на таблети со различна содржина од номиналното количество од аналитот се дадени подолу

таблета од 100 mg	таблета од 60 mg	таблета од 30 mg	таблета од 10 mg
99,17	54,21	28,51	19,06
94,31	55,62	26,25	8,83
95,92	57,40	25,92	9,08
94,55	57,51	28,62	
93,83	52,59	24,93	

(а) за секоја доза, пресметај ја средната вредност и стандардната девијација за масата на морфин хидрохлорид.

(б) Под претпоставка дека $\bar{X}$ и S^2 претставуваат добра апроксимација за μ и σ , а популацијата се покорува на нормална распределба, да се пресмета колкав процент од таблетите (за секоја доза) содржи повеќе од номиналното количество на морфин хидрохлорид?

4. Daskalakis и соработниците неодамна проценувале неколку постапки за разградба на школки, за да се анализира среброт во нив.²⁰ Една од методите кои се користат за оваа намена е со користење на отскокнувачки принос, при која познато количество сребро се додава кон земенiot примерок од ткивото и количеството додадено сребро најдено во текот на анализата се пресметува. Во идеален случај, отскокнувачки принос треба да се биде во интервалот $100 \pm 15 \%$. Добиените резултати со оваа метода се дадени подолу

106%	108%	92%	99%	104%	101%	93%	93%
------	------	-----	-----	------	------	-----	-----

Под претпоставка дека отскокнувачкиот принос се покорува на нормалната распределба, да се пресмета веројатноста дека било кој отскокнувачки принос ќе се наоѓа во прифатливиот интервал?

- Формулската маса (FW) на некој гас може да биде определена со користење на равенката за состојба на идеален гас

$$FW = \frac{gRT}{PV}$$

каде g претставува маса во грами, R претставува универзална гасна константа, T претставува температурата изразена во келвини, P претставува притисокот, а V претставува волуменот во литри. Во една анализа добиени се следните резултати (несигурноста при мерењата е дадена во загради)

$$\begin{aligned} g &= 0,118 (\pm 0,002) \\ R &= 0,082056 (\pm 0,000001) \\ T &= 298,2 (\pm 0,1) \\ P &= 0,724 (\pm 0,005) \\ V &= 0,250 (\pm 0,005) \end{aligned}$$

(а) да се најде формулската маса и да се пресмета несигурноста поврзана со неа. (б) Кон која од променливите треба да се насочи вниманието за да се подобри несигурноста поврзана со определувањето на молекулската маса?

- Стандарден раствор од Mn^{2+} е приготвен со растворање на 0,250 g од Mn во 10 mL концентрирана HNO_3 (мерена со мензура). Добиениот раствор квантитативно е пренесен во тиквичка од 100 mL и потоа тиквичката е дополнета до марката со дестилирана вода. 10 mL од овој раствор со пипета пренесени се во тиквичка од 500 mL и потоа тиквичката е дополнета со вода до марката. (а) да се пресмета концентрацијата на Mn во делови на милион и со пресметување да се процени несигурноста во определување на концентрацијата. (б) Дали несигурноста на концентрацијата на растворот би била подобрена доколку наместо мензура се користи пипета за мерење на HNO_3 ?
- Масата на хидроскопните материјали често пати се мери од разликата на масите. Со оваа техника, материјалот се поставува во затворен сад и се мери. Потоа дел од материјалот се отстранува и садот се мери уште еднаш. Разликата во масата ја дава масата на примерокот. Раствор од некој хидроскопен материјал со $M = 121,34 (\pm 0,01) \text{ g/mol}$ бил приготвен на следниот начин. Примерок од супстанцата заедно со садот тежат 23,5811 g. Дел од супстанцата се префрла во одмерна колба од 100 mL и потоа колбата се дополнува до маркицата. Измерената маса на супстанцата и садот после ова изнесува 22,1559 g. Пресметајте ја концентрацијата на добиениот раствор и со пресметување проценете ја нејзината несигурност.
- Покажете, врз основа на пресметки за пренесување на несигурноста, дека стандардната грешка на средната вредност за n мерења изнесува $s/\sqrt{n}$.
- Колкава е најмалата маса [то може да се измери на аналитичка вага со толеранција од $\pm 0,1 \text{ mg}$, при што релативната грешка да изнесува 0,1 %?
- Кој од следниве начини претставува најдобриот за пренесување на раствор со волумен од 100,0 mL: (а) со употреба на пипета од 50 mL, двапати; (б) со употреба на

пипета од 25 mL, четирипати; или (в) со употреба на пипета од 10 mL, десет пати?

- Еден раствор може да биде разреден 200 пати со пипети (од 1 mL од 100 mL) и со одмерни колби (со волумен од 10 mL до 1000 mL) во еден, два или во три чекори. Имајќи го при себе само стаклениот инвентар, кој беше наведен во Табела 4.2 определете ја соодветната комбинација од инвентарот за да го направите разредувањето и подредете ги според несигурноста, поврзана со направените мерења.
- Објаснете зошто додавањето или одземањето на некоја константна вредност од вредност во едно множество податоци влијае врз промената на средната вредност, но не влијае врз стандардната девијација.
- Побарајте парче метал од вашиот асистент и определете ја неговата густина со една или со двата подолу наведени методи:
Метода А: Определете ја масата на вага и врз основа на димензиите преметајте го волуменот.
Метода Б: Определете ја масата на вага. Пресметајте го волуменот на примерокот врз основа на волуменот на вода кој го истиснува. Ова може да биде изведено со додавање на вода мензура и со отчитување на волуменот пред и по додавање на објектот мензурата. Разликата во отчитаните волумени претставува волуменот на потопениот објект. Определете ја густината пет пати. (а) Пресметајте ги средната вредност, стандардната девијација и интервалот на доверба од 95 %. (б) Пресметајте ја густината за парчето метал и определете ги апсолутната и релативната за пресметаната густина. (в) Со користење на правилата за пренесување на несигурноста, пресметајте ја несигурноста во определување на густините добиени со обете методи. Дали направените пресметки се конзистентни со вашите експериментални резултати? Доколку не се, обидете се да ги најдете причините зошто е тоа така.
- Колку атоми јаглерод треба да има една молекула ако просечниот број на ^{13}C атоми во една молекула изнесува 1,00? Колкав ќе биде процентот на такви молекули кои нема да имаат ниту еден ^{13}C атом?
- Во Пример 4.10 беше определена веројатноста дека една молекула холестерол ($C_{27}H_{44}O$) има еден ^{13}C атом. (а) Да се пресмета веројатноста дека една молекула може да има еден ^{13}C атом. (б) Да се пресмета веројатноста една молекула да има два или повеќе ^{13}C атоми.
- Berglund and Wichart се обиделе квантитативно да определат Cr во легирани челици со потенциометриска титрација на Cr^{6+} .²¹ Пред да се започне со титрацијата, хромот бил оксидиран до Cr^{6+} со пероксодисулфат. Резултатите за масениот удел (изразен во проценти) на хромот, за паралелно направените проби изнесува:

16,968	16,922	16,840	16,883
16,887	16,977	16,857	16,728

 Пресметајте ја средната вредност, стандардната девијација и интервалот на доверба околу средната вредност, за ниво на доверба од 95 %. Какво е значењето на интервалот на доверба?
- Ketkar и соработниците развиле нова аналитичка метода за мерење на трагите на некои гасови кои претставуваат

полутанти.²² Од анализа на образец кој содржи 40 % од 2-хлороетилсулфид се добиваат следните резултати
43,3 34,8 31,9 37,8 34,4 31,9 42,1 33,6 35,3

(а) Определите дали постои значајна разлика помеѓу експериментално добиената, средна вредност и очекуваната вредност при $\alpha = 0,05$.

(б) Како дел од студија, била анализирана слепа проба 12 пати и при тоа е добиена средна вредност од 0,16 % и стандардна девијација од 1,2 %. Да се пресметаат границата на детекција, границата на идентификација и границата на квантификација за оваа метода при $\alpha = 0,05$.

18. За да се тестира точноста на еден спектрофотометар, приготвен е раствор од $K_2Cr_2O_7$ со концентрација 60,06 ppm (во 5,0 mM H_2SO_4). Познато е дека овој раствор поседува апсорбанца од 0,640 на 350 nm, при работа со кивета од 1 cm и со користење на 5,0 M H_2SO_4 како слепа проба. Со анализа на неколку аликвоти, добиен се следните резултати
0,639 0,638 0,640 0,639 0,640 0,639 0,638

Определете дали постои значајна разлика помеѓу експериментално добиената средна вредност и очекуваната вредност за $\alpha = 0,01$.

19. Monna и соработниците ја испитувале употребата на радиоактивни изотопи за датирање на седименти собрани од дното на езера и на естуари.²³ За да се провери оваа метода, тие користеле ^{208}Po стандард за кој е познато дека има период на полутрансформација од 77,5 min⁻¹.

77,09 75,37 72,42 76,84 77,84 76,69

78,03 74,96 77,54 76,09 81,12 75,75

Да се определи дали постои значајна разлика помеѓу пресметаната и очекуваната средна вредност при $\alpha = 0,05$.

20. Примерок од железна руда со маса од 2,6540 g која содржи 53,51 % железо, растворена е со мало количество HCl и разредена до волумен од 250 mL, во одмерна колба. Концентрацијата на Fe е определена спектрофотометриски и добиени се следните резултати: 5840, 5770, 5650, и 5660 ppm. Да се определи дали постои значајна разлика помеѓу експерименталната и очекуваната вредност за концентрацијата на Fe при $\alpha = 0,05$.

21. Norvat и соработниците работеле на примена на атомската апсорпциона спектрофотометрија за анализа на Hg во аеросоли од пепел, добиени со согорување на јаглен. Од посебен интерес бил развојот на постапка за ослободување на Hg, со што таа би можело да се анализира. Како дел од нивната студија, тие тествале повеќе реагенси за таа намена. Резултатите кои биле добиени со HNO_3 и со смеса од HNO_3 и HCl (во однос 1 : 3) се прикажани подолу. Сите концентрации се дадени во нанограми од Hg на грам од примерок.

HNO_3 : 161 165 160 167 166

1 + 3 HNO_3 -HCl: 159 145 140 147 143 156

Да се определи дали постои значајна разлика помеѓу резултатите добиени со двете методи при $\alpha = 0,05$.

22. Лордот Rayleigh, John William Strutt (1842–1919) е еден од најпознатите научници од крајот на деветнаесеттиот и почетокот на дваесеттиот век. Објавил над 440 научни статии и ја добил Нобеловата награда за хемија во 1904 година за откривањето на аргонот. Пресвртница во

процесот на пронаоѓањето на Ar бил експериментот на мерење на густината на N_2 . Rayleigh на овој експеримент му пристапил на два начина: прво со отстранување на O_2 и на H_2 од воздухот и второ, со хемиска синтеза на N_2 со разложување на супстанции кои содржат азот (NO , N_2O и NH_4NO_3) и повторно, на крај, со отстранување на O_2 и на H_2 . Неговите резултати за густината на N_2 биле публикувани во *Proc. Roy. Soc.* **1894**, *LV*, 340 (публикација 210) се дадени во продолжение (сите вредности се во грами на гас за еквивалентен волумен, притисок и температура).

Атмосферски	2,31017	2,30986	2,31010	2,31001
-------------	---------	---------	---------	---------

	2,31024	2,31010	2,31028	
--	---------	---------	---------	--

Синтетички	2,30143	2,29890	2,29816	2,30182
------------	---------	---------	---------	---------

добиен	2,29869	2,29940	2,29849	2,29889
--------	---------	---------	---------	---------

Објаснете како овие податоци му помогнале на Rayleigh да го открие Ar.

23. Gács и Ferraroli развиле нова метода за следење на концентрацијата на SO_2 во воздухот.²⁵ Тие, својата метода ја споредиле со стандардна метода со анализа на примероци од воздух, од една локација од урбана средина. Примероците биле собирани со внесување на воздухот низ системот, во времетраење од 6 минути. Подолу се дадени добиените резултати за концентрациите за SO_2 (изразени во микролитри на кубен метар).

Стандардна

метода: 21,62 22,20 24,27 23,54 24,25 23,09 21,02

Нова

метода: 21,54 20,51 22,31 21,30 24,62 25,72 21,54

Со употреба на соодветен статистички тест, да се определи дали постои статистички значајна разлика помеѓу стандардната и новата метода за $\alpha = 0,05$.

24. Точноста на еден спектрофотометар може да се провери со мерење на апсорбанцата на серија од стандардни раствори од дихромат кои може да се набават од Националниот институт за стандарди и технологија. Апсорбанцата се мери на 257 nm и се споредува со декларираните вредности. Резултатите, добиени со тестирање на еден нов спектрофотометар, се прикажани подолу. Да се определи дали мерењата со спектрофотометарот се точни, при ниво на значајност од $\alpha = 0,05$.

Стандард:	1	2	3	4	5
-----------	---	---	---	---	---

Измерена

абсорбанца:	0,2872	0,5773	0,8674	1,1623	1,4559
-------------	--------	--------	--------	--------	--------

Прифатена

абсорбанца:	0,2871	0,5760	0,8677	1,1608	1,4565
-------------	--------	--------	--------	--------	--------

25. Maskarinec и соработниците ја испитувале стабилноста на испарливи органски супстанции во отпадни води.²⁶ Од посебен интерес претставува зачувувањето на составот на примероците во текот на земањето на примероците и во текот на изведувањето на анализата. За оваа намена, испитувано е влијанието на две заштитни средства (аскорбинска киселина и натриум бисулфат). Биле определени максималните времиња на успешно зачувување на испарливите органски супстанции во примероците. Резултатите од анализата на површински води (во денови) се дадени во следната табела

	Аскорбинска киселина	Натриум бисулфат
метилен хлорид	77	62
јаглерод дисулфид	23	54
трихлороетан	52	51
бензен	62	42
1,1,2-трихлороетан	57	53
1,1,2,2-тетрахлороетан	33	85
тетрахлороетан	41	63
толуен	32	94
хлоробензен	36	86

Проверете дали постои значајна разлика во ефикасноста на двете користени средства, при ниво на значајност од $\alpha = 0,10$.

26. Со употреба на рентгенска дифракција, Karstang и Kvalheim развиле нова метода за определување на масениот удел на калонит во некој комплексен керамички материјал.²⁷ За да се тестира методата, биле приготвени девет примероци во кои содржината на калонит била позната. Резултатите од анализата (претставени како масен удел изразен во проценти) се прикажани подолу.

Очекувано: 5,0 10,0 20,0 40,0 50,0 60,0 80,0 90,0 95,0

Најдено: 6,8 11,7 19,8 40,5 53,6 61,7 78,9 91,7 94,7

Да се провери точноста на методата при $\alpha = 0,05$.

27. Mizutani и соработниците развиле нова метода за определување на 1-малат.²⁸ Како дел од нивната студија, анализираше неколку видови пијалаци со користење на нивната методи и со користење на стандардна метода која се темели на клинички тест развиен од фирмата Boehringer Scientific. Резултатите од анализата (изразени во делови на милион) се дадени во долната табела.

Примерок	Електрода	спектрофотометриски
сок од јаболка 1	34,0	33,4
сок од јаболка 2	22,6	28,4
сок од јаболка 3	29,7	29,5
сок од јаболка 4	24,9	24,8
сок од грозје 1	17,8	18,3
сок од грозје 2	14,8	15,4
сок од мешано овошје 1	8,6	8,5
сок од мешано овошје 2	31,4	31,9
бело вино 1	10,8	11,5
бело вино 2	17,3	17,6
бело вино 3	15,7	15,4
бело вино 4	18,4	18,3

Определете дали постои значајна разлика помеѓу методите при $\alpha = 0,05$.

28. Alexiev и соработниците ја подбриле методата за фотометриско определување на Fe^{3+} која се темели на каталитички ефект на оксидација на сулфанилна киселина со KIO_4 .²⁹ Како дел од студијата, концентрацијата на Fe^{3+} во примероците од крвен серум била определена со предложената метода, но и со стандардна метода. Во следната табела, дадени се концентрациите (изразени во микромоли на литар).

Примерок	Нова метода	Стандардна метода
1	8,25	8,06
2	9,75	8,84
3	9,75	8,36
4	9,75	8,73
5	10,75	13,13
6	11,25	13,65
7	13,88	13,85
8	14,25	13,43

Определете дали постои значајна разлика помеѓу методите при $\alpha = 0,05$.

29. Следните податоци биле собрани во текот на студијата за испитување на концентрацијата на цинк во примероци собрани од неколку локации од езерото Ири во САД (концентрациите се изразени во делови на милион).

Примерок	Нова метода	Стандардна метода
1	0,430	0,415
2	0,266	0,238
3	0,567	0,390
4	0,531	0,410
5	0,707	0,605
6	0,716	0,609

Определете дали постои значајна разлика помеѓу концентрациите на цинк на површината и во седиментите земени од езерото (за $\alpha = 0,05$).

30. Неколку лаборатории биле задолжени да ја определат концентрацијата на аналитот А во три различни стандардни примероци. Добиените резултати, изразени во делови на милион, се прикажани во следната табела.³⁰

лабораторија	примерок 1	примерок 2	примерок 3
1	22.6	13.6	16.0
2	23.0	14.2	15.9
3	21.5	13.9	16.3
4	21.9	13.9	16.9
5	21.3	13.5	16.7
6	22.1	13.5	17.4
7	23.1	13.9	17.5
8	21.7	13.5	16.8
9	22.2	12.9	17.2
10	21.7	13.8	16.7

Определете дали во добиените резултати за Примерок 1, Примерок 2 и Примерок 3 постои некоја екстремна вредност при ниво на значајност од $\alpha = 0,05$.

31. Кога метален бакар и сулфур ќе се помешаат и запалат, добиениот производ претставува сулфид со емпирииска формула Cu_xS . Вредноста на x може да се определи со мерење на масата на Cu и на S пред запалувањето на смесата и со мерењето на масата на добиениот продукт (Cu_xS) откако ќе заврши реакцијата. Подолу е даден односот на Cu/S за 62 вакви експерименти.

1,764	1,838	1,865	1,866	1,872	1,877	1,890	1,891	1,891
1,897	1,899	1,900	1,906	1,908	1,910	1,911	1,916	1,919
1,920	1,922	1,927	1,931	1,935	1,936	1,936	1,937	1,939

1,939 1,940 1,941 1,941 1,942 1,943 1,948 1,953 1,955
 1,957 1,957 1,957 1,959 1,962 1,963 1,963 1,963 1,966
 1,968 1,969 1,973 1,975 1,976 1,977 1,981 1,981 1,988
 1,993 1,993 1,995 1,995 1,995 2,017 2,029 2,042

- (а) Да се пресмета средната вредност и стандардната девијација за овие податоци.
 (б) Конструирајте хистограм за ова множество од податоци. Според визуелниот преглед на хистограмот, дали може да се забележи дека множеството од податоци поседува нормална распределба?
 (в) Во популација со нормална распределба, 68,25 % од податоците лежат во интервалот $\mu \pm 1\sigma$. Колкав дел од

податоците лежи во интервалот од $\bar{X} \pm 1s$? Дали ова оди во прилог на одговорот на претходното прашање?

- (г) Под претпоставка дека $\bar{X}$ и s^2 се добра апроксимација на μ и за σ^2 , колкав процент од сите податоци ќе имаат Cu/S однос поголем од 2? Дали ова оди во прилог на тоа дека податоците поседуваат нормална распределба? (д) Покажано е дека со оваа метода за приготвување на бакар сулфид се добива нестехиометриско соединение во кое односот Cu/S е помал од 2. Определете дали средната вредност за ова множество од податоци значително се разликува од 2, при ниво на значајност од 0,01.



4Ј ПРЕПОРАЧАНА ЛИТЕРАТУРА

Подетална дискусија за статистичката анализа на податоци како и дополнителни материјали може да се најдат во книгите за статистика и за анализа на податоци. Некои од нив се дадени подолу.

- Anderson, R. L. *Practical Statistics for Analytical Chemists*. Van Nostrand Reinhold: New York, 1987.
 Graham, R. C. *Data Analysis for the Chemical Sciences*. VCH Publishers: New York, 1993.
 Mark, H.; Workman, J. *Statistics in Spectroscopy*. Academic Press: Boston, 1991.
 Mason, R. L.; Gunst, R. F.; Hess, J. L. *Statistical Design and Analysis of Experiments*. Wiley: New York, 1989.
 Miller, J. C.; Miller, J. N. *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd ed. Ellis Horwood PTR Prentice-Hall: New York, 1993.
 Sharaf, M. H.; Illman, D. L.; Kowalski, B. R. *Chemometrics*. Wiley-Interscience: New York, 1986.
 Разликата помеѓу поимите прецизност и точност, повеќе информации во врска со нив, како и детални разгледувања поврзани со потеклото на неопределена и на определена грешка се дадени во следнава статија.
 Treptow, R. S. "Precision and Accuracy in Measurements," *J. Chem. Educ.* 1998, 75, 992–995.
 Процедурите поврзани со откривање на екстремни вредности, кога се работи за мал образец, се разгледувани во следните статии.
 Efsthathiou, C. "Stochastic Calculation of Critical Q-Test Values for the Detection of Outliers in Measurements," *J. Chem. Educ.* 1992, 69, 773–736.
 Kelly, P. C. "Outlier Detection in Collaborative Studies," *Anal. Chem.* 1990, 73, 58–64.

Mitschele, J. "Small Sample Statistics," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 470–473.

Во следниве неколку статии ќе најдете повеќе информации за грешките и за пренесувањето на грешките (односно на несигурноста) при пресметувањата.

- Andraos, J. "On the Propagation of Statistical Errors for a Function of Several Variables," *J. Chem. Educ.* 1996, 73, 150–154.
 Donato, H.; Metz, C. "A Direct Method for the Propagation of Error Using a Personal Computer Spreadsheet Program," *J. Chem. Educ.* 1988, 65, 867–868.
 Gordon, R.; Pickering, M.; Bisson, D. "Uncertainty Analysis by the 'Worst Case' Method," *J. Chem. Educ.* 1984, 61, 780–781.
 Guare, C. J. "Error, Precision and Uncertainty," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 649–652.
 Guedens, W. J.; Yperman, J.; Mullens, J.; et al. "Statistical Analysis of Errors: A Practical Approach for an Undergraduate Chemistry Lab," Part 1. The Concept, *J. Chem. Educ.* 1993, 70, 776–779; Part 2. Some Worked Examples, *J. Chem. Educ.* 1993, 70, 838–841.
 Heydorn, K. "Detecting Errors in Micro and Trace Analysis by Using Statistics," *Anal. Chim. Acta* 1993, 283, 494–499.
 Taylor, B. N.; Kuyatt, C. E. "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results," NIST Technical Note 1297, 1994.
 Повеќе детали за границите на детекција може да се најде во Currie, L. A., ed. *Detection in Analytical Chemistry: Importance, Theory and Practice*. American Chemical Society: Washington, DC, 1988.

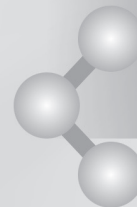


4М РЕФЕРЕНЦИ

- Goedhart, M. J.; Verdonk, A. H. *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 1005–1009.
- Rousseeuw, P. J. *J. Chemom.* 1991, 5, 1–20.
- Ellison, S.; Wegscheider, W.; Williams, A. *Anal. Chem.* 1997, 69, 607A–613A.
- Shoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Nibler, J. W. *Experiments in Physical Chemistry*, 5th ed. McGraw-Hill: New York, 1989, pp. 55–63.
- Lam, R. B.; Isenhour, T. L. *Anal. Chem.* 1980, 52, 1158–1161.
- Mark, H.; Workman, J. *Spectroscopy*, 1988, 3(1), 44–48.

7. Winn, R. L. *Statistics for Scientists and Engineers*, Prentice-Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1964; pp. 165–174.
8. Mark, H.; Workman, J. *Spectroscopy*, 1989, 4(3), 56–58.
9. Marecek, V.; Janchenova, H.; Brezina, M.; et al. *Anal. Chim. Acta* 1991, 244, 15–19.
10. Rorabacher, D. B. *Anal. Chem.* 1991, 63, 139–146.
11. Deming, W. E. *Statistical Adjustment of Data*. Wiley: New York, 1943 (republished by Dover: New York, 1961); p. 171.
12. Richardson, T. H. *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 310–311.
13. Kirchner, C. J. “Estimation of Detection Limits for Environmental Analytical Procedures,” In Currie, L. A., ed. *Detection in Analytical Chemistry: Importance, Theory and Practice*. American Chemical Society: Washington, DC, 1988.
14. Long, G. L.; Winefordner, J. D. *Anal. Chem.* 1983, 55, 712A–724A.
15. “Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Control Evaluation in Environmental Chemistry,” *Anal. Chem.* 1980, 52, 2242–2249.
16. (a) Ferrus, R.; Egea, M. R. *Anal. Chim. Acta* 1994, 287, 119–145; (b) Glaser, J. A.; Foerst, D. L.; McKee, G. D.; et al. *Environ. Sci. Technol.* 1981, 15, 1426–1435; (c) Boumans, P. W. J. M. *Anal. Chem.* 1994, 66, 459A–467A; (d) Kimbrough, D. E.; Wakakuwa, J. *Environ. Sci. Technol.* 1994, 28, 338–345; (e) Currie, L. A. *Anal. Chem.* 1968, 40, 586–593.
17. (a) Rogers, L. B. *J. Chem. Educ.* 1986, 63, 3–6; (b) Mark, H.; Workman, J. *Spectroscopy*, 1989, 4(1), 52–55.
18. Simonian, M. H.; Dinh, S.; Fray, L. A. *Spectroscopy* 1993, 8(6), 37–47.
19. Salem, I. I.; Galan, A. C. *Anal. Chim. Acta* 1993, 283, 334–337.
20. Daskalakis, K. D.; O’Connor, T. P.; Crecelius, E. A. *Environ. Sci. Technol.* 1997, 31, 2303–2306.
21. Berglund, B.; Wichardt, C. *Anal. Chim. Acta* 1990, 236, 399–410.
22. Ketkar, S. N.; Dulak, J. G.; Dheandhanou, S.; et al. *Anal. Chim. Acta* 1991, 245, 267–270.
23. Monna, F.; Mathieu, D.; Marques Jr., et al. *Anal. Chim. Acta* 1996, 330, 107–116.
24. Horvat, M.; Lupsina, V.; Pihlar, B. *Anal. Chim. Acta* 1991, 243, 71–79.
25. Gács, I.; Ferraroli, R. *Anal. Chim. Acta* 1992, 269, 177–185.
26. Maskarinec, M. P.; Johnson, L. H.; Holladay, S. K.; et al. *Environ. Sci. Technol.* 1990, 24, 1665–1670.
27. Karstang, T. V.; Kvalheim, O. M. *Anal. Chem.* 1991, 63, 767–772.
28. Mizutani, F.; Yabuki, S.; Asai, M. *Anal. Chim. Acta* 1991, 245, 145–150.
29. Alexiev, A.; Rubino, S.; Deyanova, M.; et al. *Anal. Chim. Acta* 1994, 295, 211–219.
30. These data are adapted from Steiner, E. H. “Planning and Analysis of Results of Collaborative Tests” published in *Statistical Manual of the Association of Official Analytical Chemists*, Association of Official Analytical Chemists: Washington, DC, 1975.

Поглавје 5



Калибрации, стандардизации и слепи проби

Во поглавјето 3 се зборуваше за односот помеѓу мерениот сигнал, S_{meas} , и апсолутната содржина на аналитот

$$S_{\text{meas}} = kn_A + S_{\text{reag}} \quad 5.1$$

како и за релативната содржина на аналитот

$$S_{\text{meas}} = kC_A + S_{\text{reag}} \quad 5.2$$

Во горните равенки со n_A е означено количеството на аналитот, со C_A е дадена концентрацијата на аналитот, со k е означена осетливоста на методата, а со S_{reag} е претставен уделот на реагенсите во вкупниот сигнал, означен како S_{meas} . За да може да се добијат точни вредности за n_A или за C_A нужно е да се отклонат определените грешки што влијаат врз S_{meas} , k и S_{reag} . Ова се постигнува применувајќи постапки за калибрација, стандардизација и со користење на слепа проба.

5A Калибрирање на сигналите

Мерењето на сигналите со калибрирана опрема или инструменти овозможува добивање на S_{meas} без да бидат вклучени определените грешки. Калибрацијата се изведува со стандард, односно се подесува вредноста за S_{meas} во однос на познатата вредност на стандардот. Во текстот што следи прикажани се неколку примери со калибрација.

Ако сигналот што се мери, S_{meas} , претставува маса, се користи аналитичка вага. Пред да се започне со мерењето, вагата мора да биде калибрирана со референтен материјал кој ги задоволува стандардите на Националниот институт за стандарди и технологија или на Американското друштво за тестирање и материјали. Кај електронските ваги, масата на примерокот се определува врз основа на потребната струја за да се создаде електромагнетно поле кое ќе се спротивстави на тежината на примерокот. Калибрирањето на вагата се одвива со однапред програмирана процедура во која, помеѓу другото, треба да се одбере масата на референтниот тег што ќе се користи. Референтниот тег се става на тасот, а отклонот на тасот автоматски се коригира со применетата струја.

Калибрирањето на вагата, за жал, не ги елиминира сите извори на определена грешка. На воздух, тежината на мерениот објект е секогаш помала од неговата тежина мерена во вакуум. Доколку постои разлика помеѓу густината на мерениот објект и густината на тегот користен за калибрација на вагата, масата на измерениот објект треба да се коригира.¹ Тежината на некој објект во вакуум, W_v , е поврзана со неговата тежина измерена во воздух, W_a со следната равенка

$$W_v = W_a \times \left[1 + \left(\frac{1}{D_o} - \frac{1}{D_w} \right) \times 0,0012 \right]$$

Во горната равенка D_o претставува густината на мерениот објект, D_w е густината на тегот користен за калибрација, додека пак, бројката 0,0012 претставува густината на воздухот во нормални лабораториски услови (единиците за густините во оваа равенка се g/cm^3). Од равенката се гледа дека колку е поголема разликата помеѓу D_w и D_o , толку е поголема грешката што се прави при мерењето на масата на објектот.

Оваа грешка при мерење на масата на цврсти тела е мала и често пати се занемарува. Но, таа може да стане значителна кога се работи со течности и гасови со мала густина. Ова е особено значајно кога се калибрира стаклен инвентар. На пример, една пипета која се користи во волуметријата се калибрира со внимателно исполнување на пипетата до марката со вода и со пренесување на водата во сад со позната маса. По коригирање на масата за влијанието на воздушниот потисок, волуменот на водата во пипетата се пресметува користејќи ја густината на водата.

Пример 5.1

Една пипета од 10 mL се калибрира со користење на погоре опишаната постапка. При тоа се користи вага која е калибрирана со тег од месинг чија густина изнесува $8,40 \text{ g/cm}^3$. При работа на температура од 25°C најдено е дека со пипетата се пренесуваат $9,9736 \text{ g}$ од вода. Да се пресмета волуменот на пипетата.

Решение

На 25°C густината на водата изнесува $0,99705 \text{ g/cm}^3$. Според тоа вистинската маса на водата изнесува

$$W_v = 9,9736 \text{ g} \times \left[1 + \left(\frac{1}{0,99705} - \frac{1}{8,40} \right) \times 0,0012 \right] = 9,9842 \text{ g}$$

а вистинскиот волумен на водата која се пренесува со пипетата изнесува

$$\frac{9,9842 \text{ g}}{0,99705 \text{ g/cm}^3} = 10,014 \text{ cm}^3 = 10,014 \text{ mL}$$

Доколку се занемари влијанието на потисокот на масата, тогаш за волуменот на пипетата ќе се добие

$$\frac{9,9736 \text{ g}}{0,99705 \text{ g/cm}^3} = 10,003 \text{ cm}^3 = 10,003 \text{ mL}$$

со што во резултатот е вклучена определена грешка од $-0,11 \%$.

Вагите и волуметрискиот прибор се примери за лабораториски инвентар. И лабораториските инструменти се калибрираат употребувајќи стандарди, за кои одзивот на инструментите е познат. На пример, точноста на некој спектрофотометар може да се определи со мерење на апсорбанцата на раствор од $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ со концентрација од 60,06 ppm, приготвен во H_2SO_4 со концентрација од 0,0050 M. Како слепа проба се користи сулфурна киселина со истата концентрација.² Спектрофотометарот се смета дека е калибриран доколку апсорбанцата на овој раствор, на 350 nm изнесува $0,640 \pm 0,010$. При тоа, треба внимателно да се следат упатствата од производителот на инструментот, пропишани за оваа намена.

5Б Стандардизирање на методите

Комитетот за унапредување на животната средина на Американското хемиско друштво¹ стандардизацијата ја дефинира како процес на определување на врската помеѓу мерениот сигнал и содржината на аналитот во пробата.³ Една метода се смета за стандардизирана доколку е позната вредноста за k во равенките 5.1 и 5.2. Во основа, би требало да биде можно да се определи вредноста за k за секоја метода доколку се земат предвид сите хемиски и физички процеси кои влијаат врз сигналот. За жал, таквиот пристап е доста ограничен, со оглед на тоа што не постојат доволно добри теоретски модели за физичките процеси кои влијаат врз k или, пак, за неидеалното хемиско однесување на анализираните супстанции. Во таков случај вредноста за k може да се определи експериментално со анализа на еден или повеќе стандардни раствори кои содржат познато количество од аналитот. Во овој дел се прикажани неколку пристапи кон определувањето на вредноста на k . За да се поедностави пристапот, се зема дека термот S_{reag} е компензиран, користејќи соодветно приготвена слепа проба, што овозможува замена на S_{meas} во равенките 5.1 и 5.2 со мерениот сигнал за определуваните видови.

5Б.1 Реагенси што се користат како стандарди

Точноста на една стандардизација зависи од квалитетот на реагенсите и на стаклениот инвентар што се користи при приготвување на стандардите. На пример, во една киселинско-базна титрација, количеството од аналитот се поврзува со количеството од титрантот што се користи во анализата – имајќи ја при тоа предвид и стехиометријата на хемиската реакција помеѓу аналитот и титрантот. Количеството на потрошениот титрант претставува производ на сигналот (во овој случај волуменот на титрантот) и концентрацијата на титрантот. Оттука, точноста на една титриметриска анализа не може да биде подобра од точноста со која е определена концентрацијата на титрантот.

примарен реагенс

Реагенс со висока чистота кој може да се користи за подготовка на раствори со позната концентрација.

Примарен реагенс Реагенсите кои се користат како стандарди се делат на примарни и секундарни реагенси. **Примарниот реагенс** може да се користи за подготовка на стандард што содржи точно познато количество од аналит. На пример, примерок од $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ со маса од 0,1250 g содржи точно $4,249 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ од оваа супстанца. Доколку

овој примерок се префрли во одмерна колба од 250 mL и потоа колбата се дополни до марката со вода, концентрацијата на добиениот раствор ќе изнесува $1,700 \cdot 10^{-3}$ M. Примарниот реагенс мора да е со точно позната стехиометрија, со точно позната чистота и треба да биде стабилен при долготрајно чување во цврста форма или како раствор. Голем број на супстанции не се сметаат за примарни реагенси бидејќи често не е можно да се утврди степенот на хидратација на супстанцата, дури и после сушење. Реагенсите кои не ги задоволуваат претходно наведените критериуми се нарекуваат **секундарни реагенси**. Чистотата на секундарните реагенси во цврста форма или концентрацијата на стандардите приготвени од секундарни реагенси мора да биде определена со примарен реагенс. Списоци на супстанции кои може да се користат како примарни реагенси можат да се најдат во литературата.⁴ Одбрани примарни стандарди се прикажани во прилог 2.

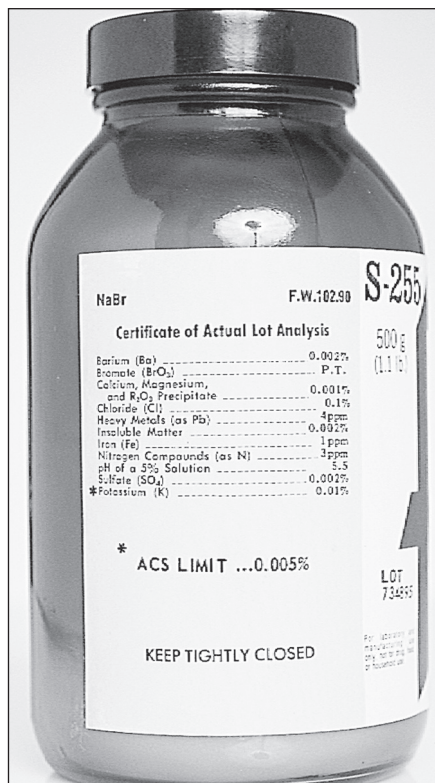
Други реагенси Често пати, при приготвувањето на стандардите се користат и други реагенси, кои не се ниту примарни ниту секундарни. Кога се приготвува стандарден раствор, на пример, се користи погоден растворувач или матрична смеса. Секој од овие растворувачи и реагенси претставува потенцијален извор на дополнително количество од аналитот што може да доведе до внесување на определена грешка. Доколку се располага со **реагенси со аналитичка чистота** што ги задоволуваат стандардите на Американското хемиско друштво, тогаш треба да се користат таквите реагенси.⁵ Декларациите на амбалажата за ваквиот тип реагенси се покажани на слика 5.1. На овие декларации дадени се или максимално дозволените количества на онечистувања или, пак, врз основа на добиените анализи, вредностите на онечистувањата што се содржат во соодветниот реагенс. Чистотата на овие реагенси може да се подобри со понатамошно прочистување или со изведување на поточна анализа. Како што подоцна ќе биде покажано, влијанието на онечистувањата што се содржат во матрицата на примерокот врз S_{meas} се компензира со употреба на слепа проба.

секундарен реагенс

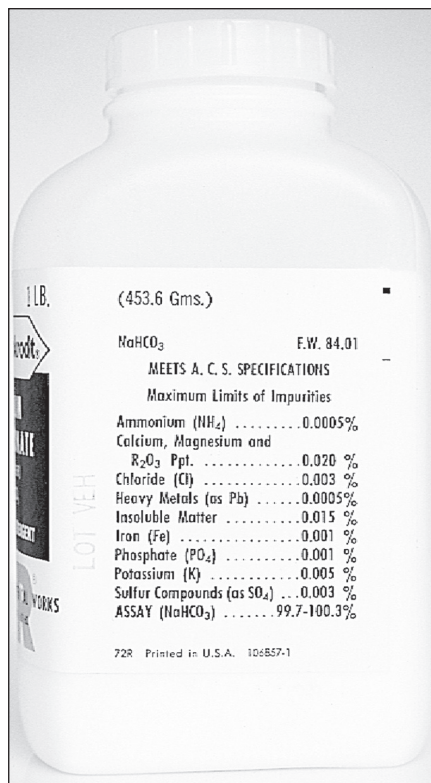
реагенс чија чистота треба да се провери со користење на примарен реагенс

реагенс со аналитичка чистота

Реагенси во согласност со стандардите поставени од Американското хемиско друштво



(a)



(б)

Слика 5.1

Примери за типичен изглед на етикетата на хемикалии со аналитичка чистота. Етикетата прикажана на (а) ги дава резултатите од анализата направена од страна на производителот. Забележете дека калиумот е означен со ѕвездичка затоа што неговата концентрација ја надминува максимално дозволената, според American Chemical Society. Етикетата прикажана на (б) не дава детални податоци за изведените анализи, но покажува дека реагенсот ги задоволува спецификациите на American Chemical Society. © David Harvey/Marilyn Culler, фотографии.

Приготвување на стандардни раствори За да се минимизира определената грешка, растворот од примарните стандарди се приготвуваат во стаклен инвентар од А класа. И покрај ова, релативната грешка при приготвување на примарни стандарди изнесува $\pm 0,1\%$. Доколку стаклениот инвентар се калибрира пред употреба (како што е опишано во пример 5.1), релативната грешка може дополнително да се намали. Стандардните раствори може да се приготвуваат и гравиметриски: мерејќи ја потребната маса за подготвување на секој од стандардите, потоа растворајќи ја во соодветен растворувач и вагајќи го добиениот раствор. Добиената релативна грешка при вакво приготвување на стандардите обично изнесува околу $\pm 0,01\%$.

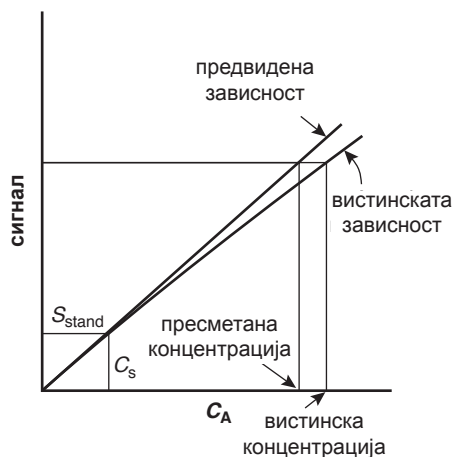
Често е потребно да се приготви серија од стандардни раствори, со различна концентрација на аналитот. Ваквите раствори може да се приготват на два начина. Доколку опсегот на концентрации е ограничен на само еден до два реда на величина, растворот се приготвуваат со одмерување на точно определена маса или волумен од чист стандард во одмерна колба која потоа се дополнува до марката. Кога се работи со поголеми концентрациски подрачја, особено доколку опсегот е поголем од три реда на величина, стандардите се приготвуваат со последователно разредување на еден концентриран раствор. При последователното разредување, од првиот стандард се зема соодветен волумен и се приготвува втор стандард. Дел од вториот стандард се зема за да се приготви трет стандард и потоа процесот се повторува сè додека не се приготват сите потребни стандарди. Последователното разредување мора да се изведува со особено внимание затоа што определената грешка направена при приготвување на било кој од стандардите се пренесува на сите следни стандарди што се приготвуваат од него.

стандардизација со еден стандард
Стандардизација во која се користи само еден стандард што содржи позната концентрација на аналитот.

5.5.2 Стандардизирање со еден стандард наспроти стандардизирање со повеќе стандарди*

Наједноставен начин на кој може да се определи вредноста за k во равенката 5.2 е со приготвување на еден стандард. За оваа намена се приготвува еден стандард со позната концентрација на аналитот, C_s , а потоа се мери и S_{stand} – сигналот за овој стандард. Потоа вредноста за k се пресметува според равенката

$$k = \frac{S_{\text{stand}}}{C_s} \quad 5.3$$



Слика 5.2

Овој пример покажува како неправилното користење на стандардизација со еден стандард може да доведе до појава на определена грешка во предвидувањето на концентрацијата на аналитот.

Стандардизацијата со еден стандард е најнесигурната метода за стандардизација. Кога се користи само еден стандард, сите експериментални грешки (и определените и неопределените) се пренесуваат во пресметаната вредност за k . Секоја несигурност во определувањето на k ја зголемува несигурноста во определувањето на концентрацијата на аналитот. Покрај ова, равенката 5.3 се однесува на аналит со само една концентрација. При користењето на оваа равенка за примероци што содржат концентрации кои се значително различни од концентрацијата на стандардот, се претпоставува дека k е константно, а тоа често пати не е точно.⁶ На слика 5.2 прикажано е како претпоставката дека k е константно може да доведе до определена грешка. И покрај овие ограничувања, стандардизацијата со само еден стандард рутински се користи во голем број лаборатории кога опсегот на концентрации е доста тесен. При вакви услови на работа, може да се претпостави дека k е константно (иако оваа претпоставка треба да биде експериментално проверена). Ова е случај, на пример, во клиничките лаборатории каде автоматизирани аналитатори користат само по еден стандард.

Подобар пристап за стандардизација на методата е со приготвување на серија од стандарди од кои секој треба да содржи различна концентрација на аналитот. Стандардите се одбираат во интервал што го опфаќа целото концентрациско под-

* Во дискусиите за стандардизација, содржината на аналитот во примероците се изразува преку нивната концентрација. Истите дискусии важат и доколку содржината на аналитот е изразена како маса или како количество супстанца.

рачеј во кое може да се најде аналитот. При стандардизација со повеќе стандарди треба да се користат најмалку три стандарди, иако подобро е да има повеќе. Графикот на кој S_{stand} е нанесен како функција од C_S се нарекува калибрациона крива. Вистинската стандардизација, односно калибрационата равенка, се определува со некој алгоритам за математичка реконструкција на кривата.³ Неколку начини на кои стандардизацијата може да се изведе се дадени во текстот што следи.

5Б.3 Надворешни стандарди

Кај најчесто применуваните методи за стандардизација се користат еден или повеќе **надворешни стандарди**, во кои концентрацијата на аналитот е позната. Овие стандарди претставуваат надворешни стандарди затоа што тие се приготвуваат одделно од примероците.

Определувањето на концентрацијата, со користење на само еден стандард беше опишано на почетокот на овој дел, каде беше покажано дека k може да се пресмета според равенката 5.3. Откако ќе се изврши стандардизацијата, концентрацијата на аналитот, C_A се пресметува според равенката

$$C_A = \frac{S_{\text{примерок}}}{k} \quad 5.4$$

Пример 5.2

При една спектрофотометриска метода за квантитативно определување на содржината на Pb^{2+} во крв се добива $S_{\text{примерок}}$ од 0,474 за стандард во кој концентрацијата на оловото изнесува 1,75 ppb. Колкава е концентрацијата на Pb^{2+} изразена во ppb за еден примерок од крв, ако S_{samp} изнесува 0,361?

Решение

Користејќи податоци за стандардот во равенката 5.3, може да се пресмета вредноста на k на оваа метода.

$$k = \frac{S_{\text{stand}}}{C_S} = \frac{0,474}{1,75 \text{ ppb}} = 0,2709 \text{ ppb}^{-1}$$

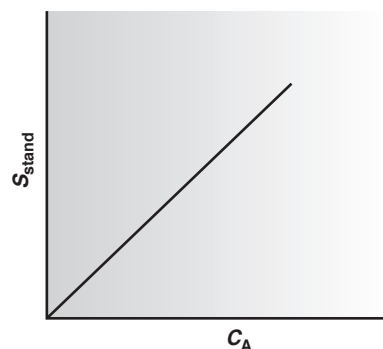
Откако k ќе се определи, концентрацијата на Pb^{2+} во примерокот крв може да се пресмета со равенката 5.4

$$C_A = \frac{S_{\text{примерок}}}{k} = \frac{0,361}{0,2709 \text{ ppb}^{-1}} = 1,33 \text{ ppb}$$

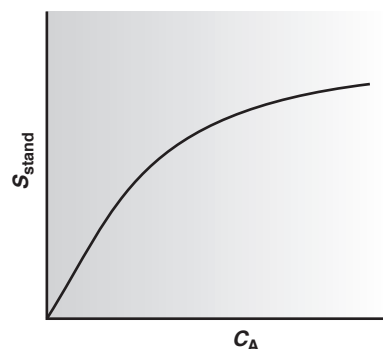
Стандардизацијата со неколку надворешни стандарди се изведува со конструирање на калибрациона крива. Ова е најчесто користената метода за стандардизација. Кривата која се добива најчесто се нарекува **нормална калибрациона крива**. Два вакви примери се прикажани на слика 5.3. Кога калибрационата крива е линеарна (слика 5.3а), коефициентот на правец на линијата се обележува со k . Ова е најдобрата можна ситуација, бидејќи осетливоста на методата останува константна во целиот концентрациски опсег. Кога калибрациона крива е нелинеарна, осетливоста на методата е функција на концентрацијата на аналитот. На слика 5.3б, на пример, вредноста на k е најголема кога концентрацијата на аналитот е мала и постојано се намалува со зголемување на концентрацијата на аналитот. Вредноста на секое k во секоја точка од калибрационата крива е дефинирана со коефициентот на правец

стандардизација со повеќе стандарди
Стандардизација во која се користат повеќе од еден стандард што содржат познати количества на аналитот.

надворешен стандард
Стандарден раствор што содржи познато количество на аналитот, подготвен на ист начин како и примероците користени за анализа.



(а)



(б)

Слика 5.3

Примери за (а) линеарна и (б) нелинеарна калибрациона крива.

нормална калибрациона крива
Калибрациона крива конструирана со неколку надворешни стандарди.

во таа точка. Во обата случаи, од калибрациона крива се гледа зависноста на концентрација на аналитот од $S_{\text{примерок}}$.

Пример

Пример 5.3

Поинаква спектрофотометриска метода за квантитативно определување на концентрацијата на Pb^{2+} во крв дава линеарна нормална калибрациона крива, за која

$$S_{\text{stand}} = (0,296 \text{ ppb}^{-1}) \times C_S + 0.003$$

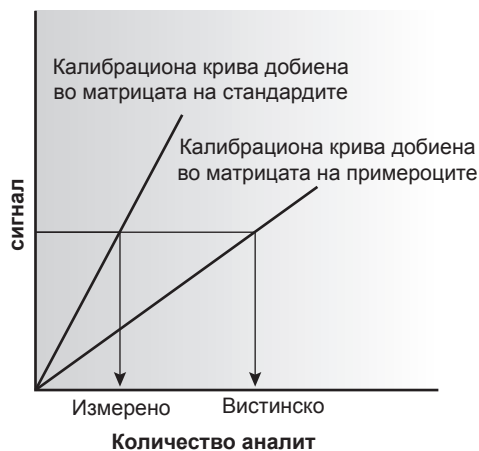
Колкава е концентрацијата на Pb^{2+} (изразена во ppb), во примерок од крв ако се знае дека $S_{\text{примерок}}$ изнесува 0,397?

Решение

За да се определи концентрацијата на Pb^{2+} во примерокот од крв, S_{stand} се заменува во калибрационата равенка со $S_{\text{примерок}}$ и се решава по C_A

$$C_A = \frac{S_{\text{примерок}} - 0.003}{0,296 \text{ ppb}^{-1}} = \frac{0,397 - 0.003}{0,296 \text{ ppb}^{-1}} = 1,33 \text{ ppb}$$

Во оваа задача, калибрационата равенка вклучува дополнителен член кој не се наоѓа во равенката 5.3. Во идеален случај, се очекува калибрациона крива да даде сигнал еднаков на нула кога C_S изнесува нула. Затоа се користи слепа проба - за да се коригира измерениот сигнал. Вредноста на дополнителниот член од +0,003 во дадената калибрациона равенка е резултат на несигурноста во определувањето на слепата проба и на стандардите.



подесување на матрицата

Подесување на матрицата на надворешните стандарди за да биде што е можно по слична со матрицата на примероците кои треба да се анализираат.

метода на стандардни додатоци

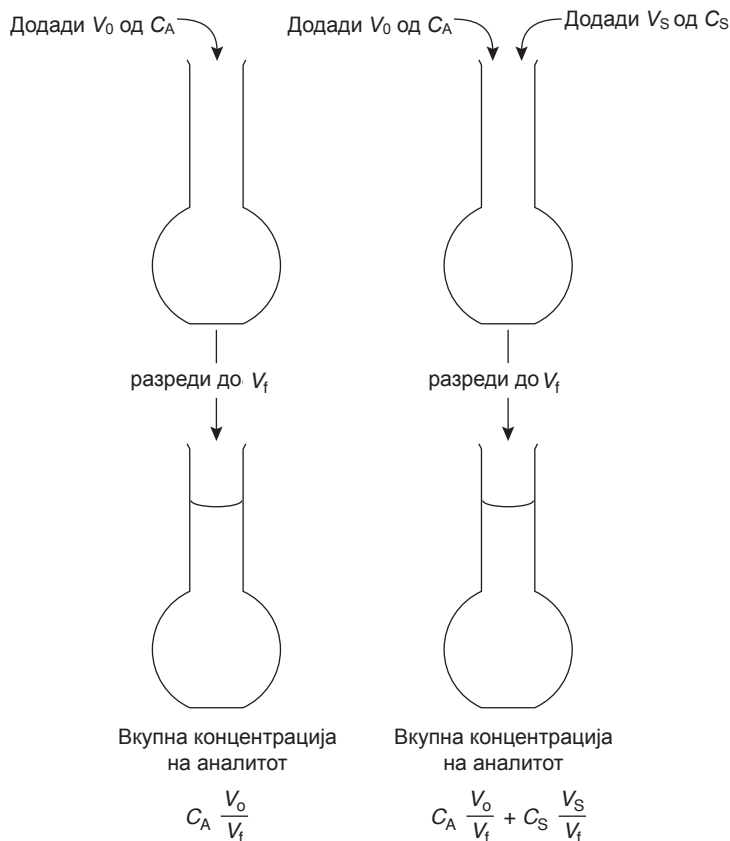
Постапка за стандардизација при која аликвоти од стандардниот раствор се додаваат кон примерокот.

Надворешната стандардизација овозможува анализирање на слични серии од примероци со една калибрациона крива. Ова е голема предност во лабораториите каде се вршат анализи на многу примероци или кога брзото анализирање на примероците е од особена важност. Затоа, голем број методи за квантитативна анализа користат надворешна стандардизација.

Сепак, постојат сериозни ограничувања при користењето на надворешната стандардизација. Односот помеѓу S_{stand} и C_S во равенката 5.3 е определен кога аналитот е присутен во матрица која е идентична на матрицата во која се наоѓа надворешниот стандард. Кога се применува надворешна стандардизација, се прифаќа претпоставката дека разликата помеѓу матрицата во која се наоѓаат стандардите и матрицата во која се наоѓа примерокот нема никаков ефект врз вредноста на k . Но доколку постои разлика помеѓу двете матрици, се појавува пропорционална определена грешка која не смее да се занемари. Пример е даден на слика 5.4 каде што односот помеѓу сигналот и концентрацијата на аналитот во примерокот е определен во матрицата на примерокот и во матрицата на стандардот. Во овој пример, користење на калибрационата крива доведува до појава на негативна определена грешка. Ако се појават проблеми што се должат на матрицата, потребно е да се направи подесување на матрицата на стандардите во однос на матрицата на примерокот. Ова е познато како **подесување на матрицата**. Кога матрицата на примерокот не е позната, треба да се докаже дека нејзиното влијание е занемарливо. Доколку тоа не е можно, треба да се користи поинаква метода за стандардизација. Обата пристапа се разгледуваат во следните секции.

5Б.4 Стандардни додатоци

Проблемите со подесувањето на матрицата на стандардите со онаа на примерокот може да се избегнат ако се примени стандардизација во самиот примерок. Оваа постапка е позната како **метода на стандардни додатоци**.

**Слика 5.5**

Шема на методата на стандардни додатоци, при тоа одделните аликвоти од примерокот се разредуваат до ист конечен волумен. Кон едниот аликвот е додаден стандарден раствор на аналитот пред да биде изведено разредувањето до конечниот волумен.

Наједноставната верзија на методата на стандардни додатоци е прикажана на слика 5.5. Волумен, V_o , од примерокот се разредува до конечниот волумен, V_f , и се мери сигналот $S_{\text{примерок}}$. Кон вториот идентичен аликвот од примерокот се додава волумен, V_s , од стандардниот раствор со позната концентрација на аналитот, C_s . И овој примерок се разредува до истиот волумен, а потоа се мери неговиот сигнал, $S_{\text{отскок}}$. Следниве две равенки ги поврзуваат $S_{\text{примерок}}$ и $S_{\text{отскок}}$ со концентрацијата на аналитот, C_A , во почетниот примерок.

$$S_{\text{примерок}} = k C_A \frac{V_o}{V_f} \quad 5.5$$

$$S_{\text{отскок}} = k \left(C_A \frac{V_o}{V_f} + C_s \frac{V_s}{V_f} \right) \quad 5.6$$

Во горните равенки односите V_o/V_f и V_s/V_f се однесуваат на разредувањето. Сè додека V_s во однос на V_o е мало, влијанието на додавањето на стандардот врз матрица на примерокот е занемарливо, што значи дека матриците на примерокот, како и на примерокот во кој е додаден стандардниот додаток може да се сметаат за идентични.

Под овие услови, вредноста на k е иста во равенките 5.5 и 5.6. Доколку двете равенки се решаваат по k и добиените изрази се изедначат, се добива следното равенство

$$\frac{S_{\text{примерок}}}{C_A(V_o/V_f)} = \frac{S_{\text{отскок}}}{C_A(V_o/V_f) + C_s(V_s/V_f)} \quad 5.7$$

Од равенката 5.7 може точно да се пресмета концентрацијата на аналитот во почетниот примерок.

аликвот
Дел од растворот

Пример 5.4

Со користење на трета спектрофотометриска метода за квантитативно определување на концентрацијата на Pb^{2+} во крв се добива сигнал, $S_{\text{примерок}}$, од 0,193 за 1,00 mL од примерок од крв, разреден до 5,00 mL. Кон втор примерок со волумен од 1,00 mL е додаден стандарден додаток со волумен од 1,00 mL и со концентрација на Pb^{2+} од 1560 ppb. Добиениот раствор е разреден до 5,00 mL и за него се добива сигнал $S_{\text{отскок}}$ кој изнесува 0,419. Да се определи концентрација на Pb^{2+} во почетниот примерок од крв.

Решение

Концентрацијата на Pb^{2+} во почетниот примерок од крв може да се определи со замена на соодветните величини во равенката 5.7 и да се пресмета C_A . Треба да се има предвид дека сите волумени мора бидат изразени во исти единици, па затоа V_s треба да се трансформира од 1,00 mL во $1,00 \times 10^{-3}$ mL.

$$C_A \left(\frac{1,00 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL}} \right) = \frac{0,419}{C_A \left(\frac{1,00 \text{ mL}}{5,00 \text{ mL}} \right) + 1560 \text{ ppb} \left(\frac{1,00 \times 10^{-3} \text{ mL}}{5,00 \text{ mL}} \right)}$$

$$\frac{0,193}{0,200 C_A} = \frac{0,419}{0,200 C_A + 0,312 \text{ ppb}}$$

$$0,0386 C_A + 0,0602 \text{ ppb} = 0,0838 C_A$$

$$0,0452 C_A = 0,0602 \text{ ppb}$$

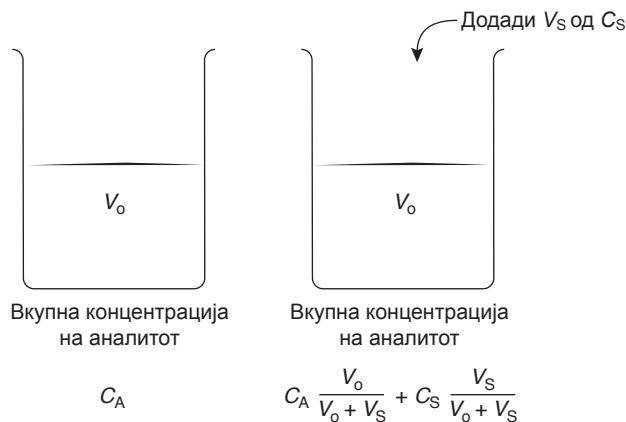
$$C_A = 1,33 \text{ ppb}$$

Значи концентрацијата на Pb^{2+} во почетниот примерок крв е 1,33 ppb.

Можно е и додавање на стандардот директно кон примерокот откако е измерен $S_{\text{примерок}}$ (слика 5.6). Во овој случај, конечниот волумен, по додавањето на стандардот изнесува $V_o + V_s$, па равенките 5.5 – 5.7 го добиваат следниот облик

$$S_{\text{примерок}} = k C_A$$

$$S_{\text{отскок}} = k \left(C_A \frac{V_o}{V_o + V_s} + C_s \frac{V_s}{V_o + V_s} \right) \quad 5.8$$



Слика 5.6

Шема на поинаква форма на методата на стандардни додатоци. Во овој случај, примерок со анализ се додава на стандарден додаток со познат волумен од анализот без понатамошно разредување ниту на примерокот ниту, пак, на примерок во кој е додаден стандардниот додаток.

$$\frac{S_{\text{примерок}}}{C_A} = \frac{S_{\text{отскок}}}{C_A[V_o/(V_o + V_s)] + C_S[V_s/(V_o + V_s)]} \quad 5.9$$

Пример 5.5

Со користење на четврта спектрофотометриска метода за квантитативно определување на концентрацијата на Pb^{2+} во крвта се добива сигнал од 0,712 за $S_{\text{примерок}}$, за 5,00 mL примерок од крв. По додавање на стандарден додаток во примерокот од крв со волумен од 5,00 mL и со концентрација на Pb^{2+} во стандардот од 1560 ppb, за $S_{\text{отскок}}$ се добива сигнал од 1,546. Да се определи концентрација на Pb^{2+} во почетниот примерок од крв.

Решение

Концентрацијата, C_A , на оловото во почетниот примерок од крв може да се определи со изведување на соодветни замени во равенката 5.9

$$\begin{aligned} \frac{0,712}{C_A} &= \frac{1,546}{C_A \left[\frac{5,00 \text{ mL}}{(5,00 \text{ mL} + 5,00 \times 10^{-3} \text{ mL})} \right] + 1560 \text{ ppb} \left[\frac{5,00 \times 10^{-3} \text{ mL}}{(5,00 \text{ mL} + 5,00 \times 10^{-3} \text{ mL})} \right]} \\ \frac{0,712}{C_A} &= \frac{1,546}{0,9990 C_A + 1,558 \text{ ppb}} \\ 0,7113 C_A + 1,109 \text{ ppb} &= 1,546 C_A \\ C_A &= 1,33 \text{ ppb} \end{aligned}$$

Значи, концентрацијата на Pb^{2+} во почетниот примерок изнесува 1,33 ppb

Стандардниот додаток на само по еден стандард (стандарден додаток во една точка), како што беше покажано во примерите 5.4 и 5.5, лесно се проширува на подготовка на серија стандарди со различна концентрација. Во ваков случај, се конструира калибрациона права на која се нанесува измерената вредност на $S_{\text{отскок}}$ како функција од количеството додаден стандард. На слика 5.7 прикажани се два примери на калибрациони криви конструирани со стандардни додатоци, врз основа на равенката 5.6. На слика 5.7(a) $S_{\text{отскок}}$ е нанесен во однос на волумените на отскокнувачките стандардни раствори, V_s . Кога k е константна, калибрациона крива е линеарна, а лесно може да се покаже дека отсечокот од апсцисата претставува $C_A V_o / C_S$.

Пример 5.6

Со употреба на равенката 5.6 покажи дека изразите за коефициентот на правец, за отсечокот од ординатата (y -отсечок), и отсечокот од апсцисата (x -отсечок) на слика 5.7 се точни.

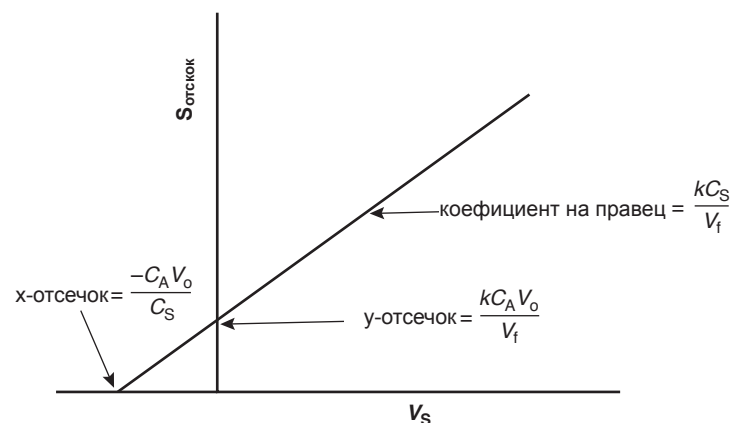
Решение

Равенка 5.6 може да се запише во следната форма

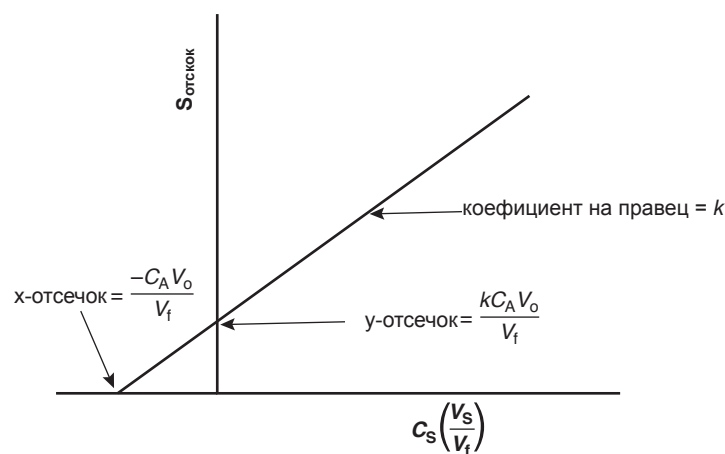
$$S_{\text{отскок}} = \frac{k C_A V_o}{V_f} + \frac{k C_S}{V_f} \times V_s$$

која е во облик на линеарна равенка

$$Y = y\text{-отсечок} + \text{коэф. правец} \times X$$



(а)



(б)

Слика 5.7

Примери за калибрациона криви по методата на стандардни додатоци. Во (а) сигналот е претставен како функција од волуменот на додадениот стандард, а во (б) сигналот е претставен како функција од концентрацијата на додадениот стандард, по направеното разредување.

каде што Y е $S_{\text{отсчок}}$ а X е V_s . Коэффициентот на правец е даден со kC_s/V_f , додека пак, y -отсечокот е дефиниран со $kC_A V_o/V_f$. Вредноста за x -отсечокот е вредноста на X кога $Y = 0$, односно

$$0 = \frac{kC_A V_o}{V_f} + \frac{kC_s}{V_f} \times x\text{-отсечок}$$

$$x\text{-отсечок} = -\frac{(kC_A V_o/V_f)}{(kC_s/V_f)} = -\frac{C_A V_o}{C_s}$$

Оттука, апсолутната вредност на x -отсечокот изнесува $C_A V_o/C_s$.

Со оглед на тоа што V_o и C_s се познати, x -отсечокот може да се користи за да се пресмета концентрацијата на анализот.

Пример**Пример 5.7**

При користење на петтата спектрофотометриска метода за квантитативно определување на концентрацијата на Pb^{2+} во крв, се користи методата на стандардни додатоци во повеќе точки, врз основа на равенката 5.6. Почетниот примерок крв е со волумен од 1,00 mL, а концентрација на Pb^{2+} во употребениот стандард изнесува 1560 ppb. Сите примероци биле разредени до 5,00 mL пред мерење на сигналот. Калибрациона крива на $S_{\text{отсчок}}$ како функција од V_s е:

$$S_{\text{отскок}} = 0,266 + 312 \text{ mL}^{-1} \times V_s$$

Да се определи концентрација на Pb^{2+} во почетниот примерок од крв.

Решение

За да се најде x -отсечокот, $S_{\text{отскок}}$ се прирамнува со 0

$$0 = 0,266 + 312 \text{ mL}^{-1} \times (x\text{-отсечок})$$

а потоа равенката се решава по x -отсечокот. На ваков начин за x се добива вредноста $8,526 \times 10^{-4} \text{ mL}$.

$$x\text{-отсечок} = 8,526 \times 10^{-4} \text{ mL} = \frac{C_A V_o}{C_s} = \frac{C_A \times (1.00 \text{ mL})}{1560 \text{ ppb}}$$

Оттука, концентрацијата на Pb^{2+} во почетниот примерок изнесува 1,33 ppb.

На слика 5.7(б) прикажан е сигналот $S_{\text{отскок}}$ како функција од концентрацијата на додадениот стандарден додаток. Може да се користат и калибрациони криви кои се засновани на равенката 5.8.

Калибрационите кривите со стандардните додатоци директно потекнуваат од анализирани примероци и не е можно нивно користење за анализа на други примероци. За анализа на секој поединечен примерок потребно е да се конструира нова калибрациона крива со стандардни додатоци. Ова е сериозен недостаток кој ја ограничува рутинската примена на методата на стандардни додатоци, особено во лаборатории што анализираат голем број примероци или во кои се бара анализите да се изведат за многу кратко време. На пример, треба да се анализираат десет примероци со користење на калибрациона крива конструирана со три точки. За нормална калибрациона крива со користење на надворешен стандард, потребни се само 13 раствори (3 стандарди и 10 примероци). Но кај методата на стандардни додатоци, потребни се 30 раствори, бидејќи секој од 10-те примероци се анализира три пати (еднаш пред додавањето на стандардните додатоци и два пати по додавањето стандардни додатоци).

Методата на стандардни додатоци може да се користи за валидација на надворешна стандардизација, кога не е можно да се симулира почетната матрица во која се наоѓа аналитот. За да се направи ова, се конструира калибрациона крива во која вредностите на $S_{\text{станд}}$ се нанесуваат како функција од C_s а вредноста на k се определува од коефициентот на правец. Потоа се конструира калибрациона крива врз основа на пригответените стандардни додатоци користејќи ја равенка 5.6. Потоа кривата се исцртува како што е покажано на слика 5.7 (б). Добиениот коефициент на правец за оваа калибрациона крива овозможува независна проценка на вредност за k . Ако двете вредности на k се идентични, тогаш разликите помеѓу матриците во кои се наоѓаат примероците и матрицата во која се наоѓаат стандардите може да се занемарат. Ако добиените вредности за k се различни, тоа покажува дека ќе се внесе пропорционална определена грешка во резултатите ако се користи таквата калибрациона крива.

5Б.5 Внатрешни стандарди

Успешното користење на надворешни стандарди, односно на методата на стандардни додатоци зависи од способноста на аналитичарот да добива репродуцибилни резултати како со анализирани примероци така и со стандардите. Ако при постапката не е можно идентично третирање на сите примероци и стандарди, тоа може да доведе до намалување на точноста и прецизноста на стандардизација. На пример, ако некој аналит е растворен во испарлив растворувач, тогаш неговата концентрација со времето ќе се зголемува како резултат на испарувањето на растворувачот. Под претпоставка дека еден примерок и еден стандард се со идентични концентрации и со идентични измерени сигнали, доколку двата примерока изгубат исто количество од растворувачот, концентрациите и сигналите на аналитот и стандардот ќе останат идентични. Во општ случај, промените во концентрацијата поради испарување на растворувачот се игнорираат, под услов загубата да е еднаква и кај и примерокот

и кај растворувачот. Доколку, пак, идентични примероци и стандарди загубат различно количество растворувач, тогаш нивните концентрации и сигнали нема веќе да бидат идентични. Во ваков случај, употребата на надворешен стандард или стандарден додаток ќе резултира со појава на определена грешка.

Во ваков случај стандардизацијата е сè уште можна, доколку се врши споредба на сигналот на аналитот со референтен сигнал генериран од друга супстанца, која кон почетните примероци и стандардите е додадена со фиксна и точно позната концентрација. Додадената супстанца, која треба да се разликува од аналитот се нарекува **внатрешен стандард**.

Имајќи предвид дека аналитот и внатрешниот стандард во секој примерок или стандард се третира на ист начин, односот на нивните сигнали ќе биде константен и нема да зависи од други фактори кои може да влијаат врз репродуцибилноста на изведената постапка. Ако еден раствор содржи аналит со концентрација C_A и внатрешен стандард со концентрација C_{IS} , тогаш сигналот кој се должи на аналитот, S_A , и сигналот на внатрешен стандард, S_{IS} , се

$$S_A = k_A C_A$$

$$S_{IS} = k_{IS} C_{IS}$$

Во горната равенка k_A и k_{IS} ја претставуваат осетливоста на методата за аналитот и за внатрешниот стандард, соодветно. Односот на овие два сигнали го дава следното равенство

$$\frac{S_A}{S_{IS}} = \frac{k_A}{k_{IS}} \times \frac{C_A}{C_{IS}} = K \times \frac{C_A}{C_{IS}} \quad 5.10$$

Со оглед на тоа што равенката 5.10 е дефинирана како однос, K , нема потреба одделно да се определуваат вредностите за k_A или за k_{IS} .

$$K = \left(\frac{C_{IS}}{C_A} \right) \left(\frac{S_A}{S_{IS}} \right)_{\text{примерок}} \quad 5.11$$

Откако ќе се стандардизира методата, концентрацијата на аналитот може да се пресмета врз основа на следната равенка

$$C_A = \left(\frac{C_{IS}}{K} \right) \left(\frac{S_A}{S_{IS}} \right)_{\text{примерок}}$$

Пример

Пример 5.8

Во шеста спектрофотометриска метода за квантитативно определување на Pb^{2+} во крв, се користи Cu^{2+} како внатрешен стандард. За стандард што содржи 1,75 ppb Pb^{2+} , како и 2,25 ppb Cu^{2+} односот на сигналите S_A/S_{IS} изнесува 2,37. Еден примерок од крв со додаден Cu^{2+} со иста концентрација дава отскокнувачка вредност од 1,80. Да се определи концентрацијата на Pb^{2+} во анализираниот примерок од крв.

Решение

Равенката 5.11 овозможува да се пресмета вредноста за K со користење на податоците за стандардот

$$K = \left(\frac{C_{IS}}{C_A} \right) \left(\frac{S_A}{S_{IS}} \right)_{\text{stand}} = \frac{2,25}{1,75} \times 2,37 = 3,05$$

Концентрацијата на Pb^{2+} може да се пресмета на следниот начин:

$$C_A = \left(\frac{C_{IS}}{K} \right) \left(\frac{S_A}{S_{IS}} \right)_{\text{примерок}} = \frac{2,25}{3,05} \times 1,80 = 1,33 \text{ ppb } Pb^{2+}$$

внатрешен стандард

Стандард чиј хемиски идентитет е различен од тој на аналитот. Се додава кон сите примероци и стандарди што го содржат аналитот.

Внатрешната калибрација со само една точка ги има истите ограничувања, како и калибрацијата со само една точка. За да се конструира калибрациона крива со внатрешни стандарди, потребно е да се приготват повеќе стандарди кои содржат различни концентрации на аналитот. Овие стандарди се подготвуваат со користење на константна концентрација на внатрешниот стандард. Во вакви услови, калибрационата крива во која се прикажува зависноста на (S_A/S_{IS}) како функција од C_A е линеарна и има коефициент на правец K/C_{IS} .

Пример

Пример 5.9

Во седмата спектрофотометриска метода за квантитативно определување на Pb^{2+} во крв се добива линеарна калибрациона крива конструирана со користење на внатрешен стандард, за која

$$\left(\frac{S_A}{S_{IS}} \right)_{\text{stand}} = (2,11 \text{ ppb}^{-1}) \times C_A - 0,006$$

Да се пресмета концентрацијата на Pb^{2+} (изразена во ppb) во примероците од крв ако $(S_A/S_{IS})_{\text{примерок}}$ изнесува 2,80.

Решение

За да се определи концентрацијата на Pb^{2+} во примерокот од крв, изразот $(S_A/S_{IS})_{\text{stand}}$ се заменува со $(S_A/S_{IS})_{\text{примерок}}$ и потоа равенката се решава по C_A

$$C_A = \frac{(S_A/S_{IS})_{\text{примерок}} + 0,006}{2,11 \text{ ppb}^{-1}} = \frac{2,80 + 0,006}{2,11 \text{ ppb}^{-1}} = 1,33 \text{ ppb}$$

Оттука, концентрацијата на Pb^{2+} во примероците од крв изнесува 1,33 ppb.

Во ситуации кога концентрацијата на додадениот внатрешен стандард не може да се одржува константна, калибрационата крива се конструира со нанесување на $(S_A/S_{IS})_{\text{stand}}$ како функција од C_A/C_{IS} . Во овој случај, коефициентот на правец на калибрациона крива е K .

5В Линеарна регресија и калибрациони криви

Како што веќе беше кажано, при надворешната стандардизација со една точка, прво се определува вредноста за k со мерење на сигналот на еден стандард што содржи аналит со позната концентрација. Добиените вредности за k , како и сигналот за овој стандард се користат за да се определи концентрацијата на аналитот во другите примероци (види пример 5.2). Кога k се определува само еднаш, квантитативната анализа со надворешна стандардизација во една точка, е едноставна. Истото се однесува и за методата на стандардни додатоци со само еден стандард (примери 5.4 и 5.5), но и при користењето на само еден внатрешен стандард (пример 5.8).

Стандардизацијата со повеќе точки е по проблематична. Во табела 5.1 дадени се податоците од стандардизација во повеќе точки. Која е најдобрата линија со која може да се дефинира односот помеѓу S_{meas} и C_s ? На прв поглед може да се помисли да се конструираат пет калибрациони прави за секој стандард, а потоа од поединечно добиените вредности да се пресмета средната вредност. И покрај едноставноста на овој пристап, ова не претставува најдобриот начин на кој податоците може да се обработат.

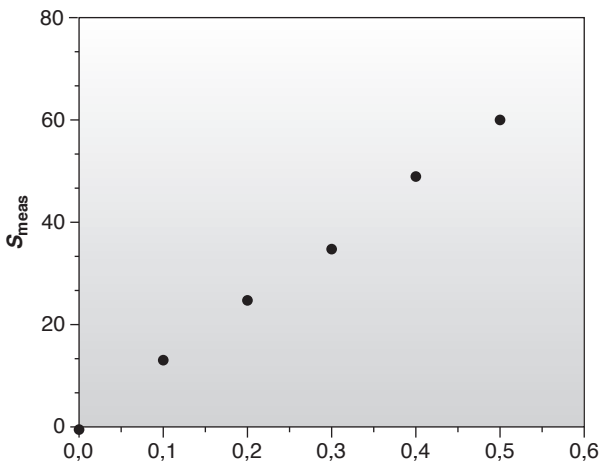
При примената на стандардизација со само еден стандард, претпоставка е дека со користењето на слепа проба се коригираат константните извори на грешка кои доведуваат до појава на определените грешки. Доколку ова не се постигне, тогаш, на ваков начин определеното k , во себе ќе содржи определена грешка.

Табела 5.1 Податоци за симулирана надворешна стандардизација со повеќе точки

C_s	S_{meas}
0,000	0,00
0,100	12,36
0,200	24,83
0,300	35,91
0,400	48,79
0,500	60,42

Табела 5.2 Влијание на константната определена грешка врз вредноста на пресметаното k при стандардизација со еден стандард (во една точка).

C_A	S_{meas} (вистинска вредност)	k (вистинска вредност)	S_{meas} (со константна грешка)	k (добиена вредност)
1,00	1,00	1,00	1,50	1,50
2,00	2,00	1,00	2,50	1,25
3,00	3,00	1,00	3,50	1,17
4,00	4,00	1,00	4,50	1,13
5,00	5,00	1,00	5,50	1,10
вистинска средна k вредност		= 1,00	вистинска средна k добиена вредност	= 1,23



Слика 5.8
График на кој се покажани точките за стандардите од Табела 5.1.

Во табела 5.2 прикажано е како некоригираната константна грешка влијае врз определувањето на k . Првите три колони ја покажуваат концентрацијата на аналитот, вистинската вредност за сигналот (без константна грешка), како и вистинската вредност за k определена со сите 5 стандарди. Во четвртата колона кон секој од мерените сигнали додадена е константна определена грешка од +0,5. Добиените вредности за k во однос на сигналите од четвртата колона се дадени во последната колона. Може да се забележи дека различна вредност за k е добиена за секој од стандардите и дека нивните вредности се поголеми од вистинските. Како што беше спомнато во секцијата 5Б.2, ова претставува важно ограничување на стандардизацијата што се изведува со само еден стандард.

Како најдобро може да се процени зависноста помеѓу измерениот сигнал и концентрацијата на аналитот во секој од стандардите на една стандардизација во повеќе точки? На слика 5.8 прикажани се податоците од табела 5.1. Иако може да се забележи дека податоците се линеарно поредени, вистинската калибрациона крива не секогаш може интуитивно да се насети. Математичката процедура за изнаоѓање на најдобрата равенка на калибрационата крива се нарекува регресија.

5Б.1 Линеарна регресија и калибрациони прави

Со линеарната регресија се покажува односот помеѓу мерениот сигнал и концентрацијата на аналитот во серија од стандарди. Најкористен тип на калибрација е всушност линеарната калибрација затоа што осетливоста на методата е еднаква во целиот интервал на концентрации на аналитот. Равенката за линеарна крива на калибрација е следната

$$y = \beta_0 + \beta_1 x \tag{5.12}$$

Во горната равенка y го претставува сигналот, а x го претставува количеството од аналитот. Константите β_0 и β_1 ги претставуваат отсечокот од ординатата и коефициентот на правец. Со **линеарната регресија** се определува најдобрата проценка за коефициентот на правец, b_1 , и за отсечокот од ординатата, b_0 . Ова се постигнува со намалување на **резидуалната грешка** помеѓу експерименталните вредности, y_i , и вредностите $\hat{y}_i$ кои се предвидени со равенката 5.12 (слика 5.9). Линеарната регресија често пати се нарекува и метода на најмали квадрати. Некои аспекти на линеарната регресија ќе бидат дискутирани во следните секции.

линеарна регресија

Математичка техника со која се наоѓа најдобрата равенка за права линија која минува низ експерименталните податоци.

резидуална грешка

Разликата помеѓу експериментните вредности и вредностите предвидени со регресионата равенка.

5B.2 Линеарна регресија, без тежински коефициенти, со грешки во у

Најчесто користената форма на линеарна регресија се темели на три претпоставки: (1) дека постојните разлики помеѓу експерименталните податоци и пресметаните, од калибрационата права, вредности се должат на неопределени грешки што влијаат на у, (2) овие неопределени грешки се нормално распределени и (3) неопределените грешки во у не зависат од вредноста на х. Претпоставка е дека неопределените грешки за сите стандарди се покоруваат на истите правила, тогаш секој стандард допринесува со еднаков удел во определувањето на b_0 и на b_1 .

Втората претпоставка во општ случај е вистинита, поради централната гранична теорема која накратко беше објаснета во поглавје 4. Веродостојноста на другите две претпоставки е помалку сигурна, и ова треба се има предвид секогаш кога се разгледуваат резултатите добиени со примена на линеарната регресија. Посебно првата претпоставка е сомнителна, затоа што скоро со сигурност може да се каже дека неопределена грешка ќе биде вклучена и во определувањето на вредностите за х. Но, при приготвувањето на калибрациони криви не е невообичаено релативната стандардна девијација за мерениот сигнал (у) да биде значително поголема од стандардната девијација со која е определена концентрацијата на стандардите (х). Ако ова се земе предвид, првата претпоставка изгледа прифатливо.

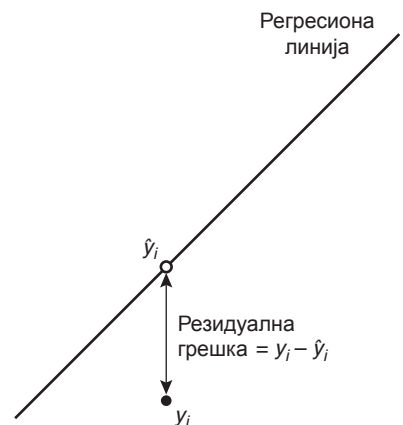
Наоѓање на проценетите вредности за коефициентот на правец и отсечокот од ординатата Начинот на кој може да се дојде до равенките со кои се пресметуваат проценетите вредности за коефициентот на правец и за отсечокот од ординатата може да се најдат во книги од областа на статистиката⁷ и затоа тоа нема да биде дискутирано овде. Равенката со која се пресметува коефициентот на правец е зададена со равенката

$$b_1 = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \quad 5.13$$

а равенката со која се пресметува отсечокот од ордината е следната

$$b_0 = \frac{\sum y_i - b_1 \sum x_i}{n} \quad 5.14$$

Иако равенките 5.13 и 5.14 изгледаат импресивно, сепак тие кажуваат дека за да се пресметаат b_0 и b_1 потребно е да се пресметаат вкупно четири суми. Голем број калкулатори, програми кои работат со електронски табели и друг вид на компјутерски софтвер може да изведуваат линеарна регресија која се темели на овој модел. За да се заштеди на време и за да се избегне непотребното правење на пресметки, треба да се користат овие алатки. Начинот на кои се изведуваат овие пресметки е прикажан на следниот пример.



$$\text{вкупна резидуална грешка} = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$$

Слика 5.9

Резидуална грешка во линеарната регресија. Со исполнето кружче е означена експерименталната вредност y_i а со празното кружче е означена предвидената вредност $\hat{y}_i$.

Пример

Пример 5.10

Со употреба на податоците од табела 5.1 да се определи релацијата помеѓу S_{meas} и C_s со користење на линеарна регресија.

Решение

Равенките 5.13 и 5.14 се напишани со општите ознаки за променливите x и y . При разгледувањето на овој пример, x ја претставува концентрацијата на аналитот во стандардите (C_s), а y соодветствува на мерениот сигнал (S_{meas}). За почеток треба да се постави нова табела која помага во пресметување на термовите $\sum x_i$, $\sum y_i$, $\sum x_i^2$ и $\sum x_i y_i$ кои се потребни за да се пресметаат b_0 и b_1 .

x_i	y_i	x_i^2	$x_i y_i$
0,000	0,00	0,000	0,000
0,100	12,36	0,010	1,236
0,200	24,83	0,040	4,966
0,300	35,91	0,090	10,773
0,400	48,79	0,160	19,516
0,500	60,42	0,250	30,210

Со собирање на вредностите во секоја од колоните се добива

$$\Sigma x_i = 1,500 \quad \Sigma y_i = 182,31 \quad \Sigma x_i^2 = 0,550 \quad \Sigma x_i y_i = 66,701$$

Со замена на овие вредности во равенките 5.12 и 5.13 се добиваат проценетата вредност за коефициентот на правец

$$b_1 = \frac{(6)(66,701) - (1,500)(182,31)}{(6)(0,550) - (1,500)^2} = 120,706$$

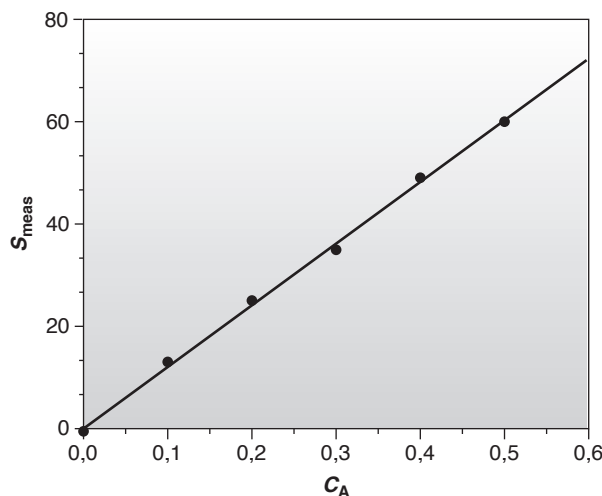
и проценетата вредност за отсечокот од ординатата

$$b_0 = \frac{182,31 - (120,706)(1,500)}{6} = 0,209$$

Оттука, релацијата помеѓу сигналот и аналитот може да се прикаже на следниот начин

$$S_{\text{meas}} = 120,70 \times C_S + 0,21$$

На крај треба да се внимава да се задржат онолку децимални места колку што има во измерениот сигналот. Добиената калибрациона крива е прикажана на слика 5.10



Слика 5.10

Калибрациона крива за податоците прикажани во табела 5.1.

Несигурности во регресионата анализа Како што беше прикажано на слика 5.10, регресионата права не мора да поминува низ точките (ова е резултат на влијанието на неопределената грешка врз сигналот). Кумулативните отстапувања на податоците од регресионата права се користат за да се пресметаат несигурностите

во регресијата кои се должат на неопределената грешка. Добиената величина се нарекува **стандардна девијација на регресијата**, се бележи со s_r и дефинирана е со следната равенка

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - 2}} \quad 5.15$$

Во оваа равенка y_i претставува i -тата експериментална вредност, $\hat{y}_i$ претставува соодветната вредност која е предвидена со регресионата равенка

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x_i$$

Очигледно е дека постои сличност помеѓу равенката 5.15 и равенката со која се дефинира стандардната девијација (види поглавје 4). Разликите, пак, се состојат во тоа што сумата на квадратите се пресметува во однос на $\hat{y}_i$ наместо во однос на $\bar{y}$, а во именителот наместо $n - 1$ фигурира изразот $n - 2$. Изразот $n - 2$ значи дека бројот на степени на слобода во линеарната регресиона анализа изнесува $n - 2$ затоа што два параметри, коефициентот на правец и отсечокот од ординатата, се користат за да се пресмета вредноста за $\hat{y}_i$.

Подобар начин за претставување на несигурностите при мерењата е преку влијанието на неопределената грешка врз коефициентот на правец и врз отсечокот од ординатата:

$$s_{b_1} = \sqrt{\frac{ns_r^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = \sqrt{\frac{s_r^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad 5.16$$

$$s_{b_0} = \sqrt{\frac{s_r^2 \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = \sqrt{\frac{s_r^2 \sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad 5.17$$

На ваков начин пресметаните стандардни девијации може да се користат за пресметување на интервалите на доверба во кои се наоѓаат вистинските вредности за коефициентот на правец и отсечокот од ординатата:

$$\beta_1 = b_1 \pm ts_{b_1} \quad 5.18$$

$$\beta_0 = b_0 \pm ts_{b_0} \quad 5.19$$

Во горните равенства параметарот t се одбира за дадено ниво на значајност α при $n - 2$ степени на слобода. Во термовите s_{b_1} и s_{b_0} не фигурира факторот $(\sqrt{n})^{-1}$ затоа што интервалите на доверба се пресметуваат врз основа на само една регресиона права. И тука, голем број калкулатори и програми кои работат со електронски табели и друг компјутерски софтвер може да послужат за лесно и брзо пресметување на s_{b_1} и s_{b_0} , како и на соодветните интервали на доверба за β_0 и за β_1 . Во пример 5.11 илустрирано е како може да се изведат ваквите пресметки.

Пример 5.11

Пресметај ги интервалите на доверба за коефициентот на правец и за отсечокот од ординатата при ниво на доверба од 95 %.

Решение

Разгледувајќи го повторно овој пример, треба да се внимава дека x претставува концентрацијата на аналитот во стандардите (C_s), а y го претставува мерениот сигнал (S_{meas}). Најпрво треба да се пресмета стандардната девијација на регресијата. Затоа прво се пресметуваат предвидените сигнали, $\hat{y}_i$, со користење на коефициентот на правец и отсечокот од ординатата определени во пример 5.10. За првиот стандард се добива:

$$\hat{y}_i = b_0 + b_1 x = 0,209 + (120,706)(0,100) = 12,280$$

стандардна девијација на регресијата
Несигурност вклучена во регресионата анализа која се должи на неопределена грешка (s_r).

Резултатите за сите шест раствори се прикажани во следната табела:

x_i	y_i	$\hat{y}_i$	$(y_i - \hat{y}_i)^2$
0,000	0,00	0,209	0,0437
0,100	12,36	12,280	0,0064
0,200	24,83	24,350	0,2304
0,300	35,91	36,421	0,2611
0,400	48,79	48,491	0,0894
0,500	60,42	60,562	0,0202

Со собирање на податоците во последната колона се добива броителот од равенката 5.15, $\sum (\hat{y}_i - y_i)^2$, кој изнесува 0,6512. Според ова, стандардната девијација на регресијата изнесува

$$s_r = \sqrt{\frac{0.6512}{6 - 2}} = 0.4035$$

Потоа се пресметуваат S_{b_1} и S_{b_0} со употреба на равенките 5.16 и 5.17. Вредностите за термовите $\sum x_i^2$ и $\sum x_i$ се пресметани во примерот 5.10.

$$s_{b_1} = \sqrt{\frac{ns_r^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = \sqrt{\frac{(6)(0.4035)^2}{(6)(0.550) - (1.500)^2}} = 0.965$$

$$s_{b_0} = \sqrt{\frac{s_r^2 \sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}} = \sqrt{\frac{(0.4035)^2 (0.550)}{(6)(0.550) - (1.500)^2}} = 0.292$$

На крај, интервалите на доверба при ниво на доверба од 95 % ($\alpha = 0,05$ и 4 степени на слобода) за коефициентот на правец и за отсечокот од ординатата се добиваат како

$$\beta_1 = b_1 \pm ts_{b_1} = 120.706 \pm (2.78)(0.965) = 120.7 \pm 2.7$$

$$\beta_0 = b_0 \pm ts_{b_0} = 0.209 \pm (2.78)(0.292) = 0.2 \pm 0.8$$

Според стандардната девијација на регресијата, s_r , може да се заклучи дека мерените сигнали се измерени со прецизност од само едно децимално место. Затоа, коефициентот на правец и отсечокот од ординатата се прикажани само со едно децимално место.

За да се намалат несигурностите во проценката на коефициентот на правец и отсечокот од ординатата, се избираат рамномерно распоредени концентрации на аналитот во стандардите што се користат за конструирање на калибрационите криви (константна разлика во вредностите кај секој од стандардите). Ова може да се објасни со разгледување на равенките 5.16 и 5.17. На пример, и S_{b_1} и S_{b_0} може да се намалат со зголемување на вредноста на термот $\sum (x_i - \bar{x}_i)^2$ кој се наоѓа во имени-телот на обете равенки. Според ова, со зголемување на концентрациското подрачје во кое се приготвуваат стандардите, се намалува несигурноста во определувањето на коефициентот на правец и отсечокот од ординатата. Освен тоа, за да се намали несигурноста во определувањето на отсечокот од ординатата важно е да се намали вредноста на термот $\sum x_i^2$. Намалувањето на овој терм најдобро се постигнува доколку вредностите за x се еквидистантно распоредени.

Употреба на регресионата равенка Откако ќе се определат параметрите на регресионата равенка, таа се користи за определување на концентрацијата на аналитот во примерокот. Ако калибрационата крива се користи со надворешни стандарди или се работи за нормална калибрациона крива со внатрешни стандарди, се мери средниот сигнал на примерокот, $\bar{Y}_X$, кој се користи за да се пресмета вредноста за X .

$$X = \frac{\bar{Y}_X - b_0}{b_1} \quad 5.20$$

Стандардната девијација на пресметаната вредност на X се пресметува според равенката:

$$s_X = \frac{s_r}{b_1} \left\{ \frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(\bar{Y}_X - \bar{y})^2}{b_1^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad 5.21$$

Во горната равенка, m претставува број на повторени мерења кои се користат за определување на $\bar{Y}_X$, n претставува број на стандарди кои се користат за калибрација, $\bar{y}$ претставува средна вредност пресметана врз основа на сигналите на стандардите, додека пак, x_i и $\bar{x}$ претставуваат соодветно концентрацијата на поединечните стандарди и средната вредност за концентрацијата, пресметана од нив.⁸ Откако ќе се пресмета s_X , може да се пресмета интервалот на доверба за концентрацијата на аналитот:

$$\mu_X = X \pm t s_X$$

Во горната равенка μ_X претставува очекуваната вредност за X во отсуство на определена грешка, а вредноста t се определува врз основа на посакуваното ниво на доверба за $n - 2$ степени на слобода. Следниот пример ја илустрира употребата на овие равенки употребувајќи калибрациона крива со надворешни стандарди.

Пример 5.12

Направени се три повторени мерења на сигналот за примерок кој содржи непозната концентрација на некој аналит. При тоа се добиени вредностите: 29,32; 29,15 и 29,51. Со користење на регресионата права од примерите 5.10 и 5.11 да се определи концентрацијата на аналитот, C_A , и да се определи интервалот на доверба при ниво на доверба од 95 %.

Решение

Равенката за калибрационата права, со користење на надворешен стандард е дадена подолу

$$S_{\text{meas}} = b_0 + b_1 \times C_A$$

значи $\bar{Y}_X$ претставува средната вредност за сигналот која изнесува 29,33 додека, пак, X претставува концентрацијата на аналитот. Со замена на вредностите за $\bar{Y}_X$, како и на проценетите вредности за b_0 и за b_1 во равенката 5.20, за концентрацијата на аналитот се добива следениот израз

$$C_A = X = \frac{\bar{Y}_X - b_0}{b_1} = \frac{29,33 - 0,209}{120,706} = 0,241$$

За да се пресмета стандардната девијација за концентрацијата на аналитот, прво се пресметуваат вредностите за $\bar{y}$ и за $\sum (x_i - \bar{x})^2$. Првата величина претставува средна вредност од измерените сигнали за стандардите кои се користени за конструкција на калибрационата крива. Од податоците во табела 5.1 лесно може да се пресмета вредноста за $\bar{y}$ која изнесува 30,385. Пресметувањето на $\sum (x_i - \bar{x})^2$ може да изгледа потешко, но пресметките може да се поедностават ако равенката со која се дефинира стандардната девијација се преуреди:

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = s^2(n - 1)$$

Во горната равенка s претставува стандардна девијација за концентрацијата на аналитот во стандардите користени за конструкција на калибрационата крива. Со употреба на податоците од табела 5.1 се наоѓа дека s изнесува 0,1871

$$\sum (x_i - \bar{x})^2 = (0,1871)^2(6 - 1) = 0,175$$

Со замена на познатите вредности во равенката 5.21 се добива

$$s_A = s_X = \frac{0.4035}{120.706} \left\{ \frac{1}{3} + \frac{1}{6} + \frac{(29.33 - 30.385)^2}{(120.706)^2 (0.175)} \right\}^{1/2} = 0.0024$$

И на крај интервалот на доверба при ниво на доверба од 95 %, за 4 степени на слобода е даден со следниот израз

$$\mu_A = C_A \pm t_{s_A} = 0.241 \pm (2.78)(0.0024) = 0.241 \pm 0.007$$

При користењето на стандардни додатоци, концентрацијата на анализот се определува со екстраполација на калибрационата крива за да се најде отсечокот од апсцисата. Во овој случај вредноста на X се пресметува на следниот начин

$$X = x\text{-отсечок} = \frac{-b_0}{b_1}$$

а стандардната девијација се пресметува со следниот израз

$$s_X = \frac{s_r}{b_1} \left\{ \frac{1}{n} + \frac{(\bar{y})^2}{b_1^2 \sum (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2}$$

каде n претставува број на стандарди користени при конструирањето на кривата (вклучувајќи го тука и примерокот во кој не е додаден стандард), а $\bar{y}$ претставува просечниот сигнал кој е добиен со мерење на сите n стандарди. Со оглед на тоа што концентрацијата на анализот се определува со екстраполација, а не со интерполација, s_X со примена на методата на стандардни додатоци е поголемо во споредба со користењето на обична калибрациона крива.

Анализата направена со линеарна регресија не може да биде прифатена без да се направи соодветна валидација на моделот на кој пресметките се темелат. Веројатно наједноставниот начин за да се процени еден ваков модел е да се пресмета резидуалната грешка за секое x . Резидуалната грешка за стандардот i кој се користи во калибрацијата се означува со r_i и е дефиниран на следниот начин.

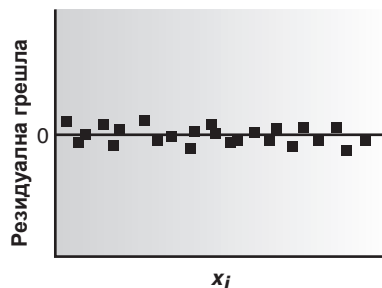
$$r_i = y_i - \hat{y}_i$$

Доколку моделот е добар, тогаш резидуалните грешки треба да бидат случајно распределени околу нултата грешка, без при тоа да може да се забележи постоење на извесен тренд кон помали или кон поголеми резидуални грешки (слика 5.11а). Трендови како што се тие покажани на слика 5.11б и 5.11в претставуваат доказ дека некои од претпоставките на кои се базира регресиониот модел не се точни. На пример, доколку постои тренд на постепено зголемување на резидуалите (слика 5.11б) тоа значи дека неопределените грешки што влијаат на y зависат и од вредноста на x . На слика 5.11в е показано дека резидуалните грешки не се случајно распределени околу нулата. Тоа значи дека овие податоци не треба да се моделираат со права линија. Регресиони методи кои може да се користат во вакви случаи се дискутираат во следните секции.

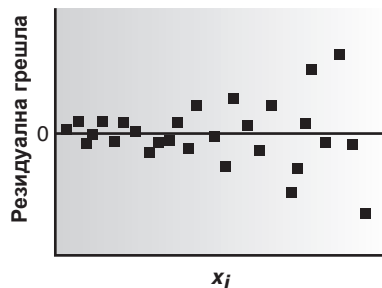
5B.3 Линеарна регресија со тежински коефициенти каде грешката се јавува во y

Кај равенката 5.13 за коефициентот на правец, b_1 , како и равенката 5.14 за отсечокот од ординатата, b_0 , се претпоставува дека неопределените грешки подеднакво влијаат на било која вредност од y . Доколку оваа претпоставка не е точна, како што е во примерот прикажан на слика 5.11б, при проценувањето на вредностите на β_0 и на β_1 мора да биде земена предвид варијанцата поврзана со определувањето на секоја y вредност. Во овој случај, равенките за предвидените вредности на коефициентот на правец и на отсечокот од ординатата се следните

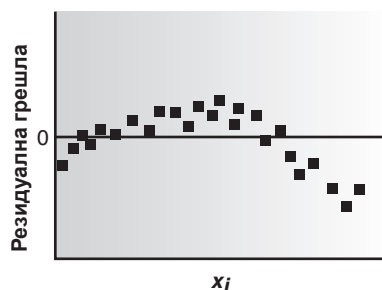
$$b_1 = \frac{n \sum w_i x_i y_i - \sum w_i x_i \sum w_i y_i}{n \sum w_i x_i^2 - (\sum w_i x_i)^2} \quad 5.22$$



(а)



(б)



(в)

Слика 5.11

Графици на кои е нанесена резидуалната грешка како функција од x . Распределбата на резидуалите на (а) индицира дека регресиониот модел е соодветен за податоците. Распределбите на сликите (б) и (в) покажуваат дека моделот не ги реконструира податоците задоволително добро.

$$b_0 = \frac{\sum w_i y_i - b_1 \sum w_i x_i}{n} \quad 5.23$$

Во горните равенки w_i претставуваат т.н. тежински коефициенти кои се пропорционални со варијанцата поврзана со y_i . Вредностите за w_i се пресметуваат со користење на равенката 5.24.

$$w_i = \frac{ns_i^{-2}}{\sum s_i^{-2}} \quad 5.24$$

каде s_i претставува стандардната девијација поврзана со мерењата на y_i . Употребата на тежинските коефициенти обезбедува уделот на секоја од ху двојките во креирањето на регресионата линија да биде пропорционален со прецизноста со која се мерени y_i вредностите.

Пример 5.13

При приготвување на калибрациона крива собрани се следните податоци каде $\bar{s}_{\text{meas}}$ и s претставуваат средната вредност и стандардната девијација за три повторени мерења на сигналот.

C_A	$\bar{s}_{\text{meas}}$	s
0.000	0.00	0.02
0.100	12.36	0.02
0.200	24.83	0.07
0.300	35.91	0.13
0.400	48.79	0.22
0.500	60.42	0.33

Да се определи најдобрата права која минува низ $\bar{s}_{\text{meas}}$ и C_s со користење на линеарна регресија со тежински коефициенти.

Решение

При разгледување на овој пример, треба да имаме на ум дека со x е означена концентрацијата на аналитот во стандардите (C_s), а со y е означена просечната вредност на измерениот сигнал ($\bar{s}_{\text{meas}}$). Следната табела помага во пресметките на тежинските коефициенти.

x_i	y_i	s_i	s_i^{-2}	w_i
0,000	0,00	0,02	2500,00	2,8339
0,100	12,36	0,02	2500,00	2,8339
0,200	24,83	0,07	204,08	0,2313
0,300	35,91	0,13	59,17	0,0671
0,400	48,79	0,22	20,66	0,0234
0,500	60,42	0,33	9,18	0,0104

Со собирање на вредностите во четвртата колона се добива

$$\sum s_i^{-2} = 5293,09$$

Што се користи за да се пресметаат тежинските коефициенти кои се дадени во последната колона. За проверка на пресметките може да се користи фактот што збирот на тежинските коефициенти во последната колона треба да биде еднаков на бројот на примероци кои се користени во калибрацијата, n . Во овој случај збирот изнесува

$$\sum w_i = 6,0000$$

Откако ќе се пресметаат поединечните тежински коефициенти, се користи нова табела која служи за пресметување на сумите во равенките 5.22 и 5.23.

x_i	y_i	w_i	$w_i x_i$	$w_i y_i$	$w_i x_i^2$	$w_i x_i y_i$
0,000	0,00	2,8339	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,100	12,36	2,8339	0,2834	35,0270	0,0283	3,5027
0,200	24,83	0,2313	0,0463	5,7432	0,0093	1,1486
0,300	35,91	0,0671	0,0201	2,4096	0,0060	0,7229
0,400	48,79	0,0234	0,0094	1,1417	0,0037	0,4567
0,500	60,42	0,0104	0,0052	0,6284	0,0026	0,3142

Со собирање на вредностите во последните четири колони се добива

$$\sum w_i x_i = 0,3644 \quad \sum w_i y_i = 44,9499 \quad \sum w_i x_i^2 = 0,0499 \quad \sum w_i x_i y_i = 6,1451$$

Со замена на овие вредности во равенките 5.22 и 5.23 за проценетата вредност за коефициентот на правец се добива

$$b_1 = \frac{(6)(6,1451) - (0,3644)(44,9499)}{(6)(0,0499) - (0,3644)^2} = 122,985$$

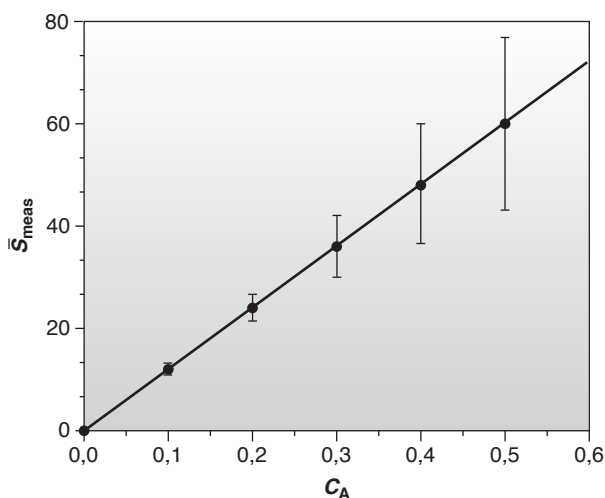
додека пак, проценетата вредност за отсечокот од ординатата изнесува

$$b_0 = \frac{44,9499 - (122,985)(0,3644)}{6} = 0,0224$$

Според ова односот помеѓу сигналот и концентрацијата на аналитот може да се прикаже со следната равенка

$$\bar{S}_{\text{meas}} = 122,98 \times C_A + 0,02$$

Добиената калибрациона крива е прикажана на слика 5.12



Слика 5.12

Калибрациона крива со тежински коефициенти за податоците од пример 5.13. Линиите кои минуваат низ податоците ја претставуваат стандардната девијација за секој од стандардите. Овие линии се скалирани со фактор 50 за да може да се прикажат на истата скала со калибрационата крива.

Равенките за пресметување на интервалите на доверба за коефициентот на правец, за отсечокот од ординатата, како и за пресметување на концентрацијата на аналитот кога се користи линеарна регресија со тежински коефициенти не се дефинираат така едноставно како што тоа беше случај со линеарната регресија без тежински коефициенти.⁹ Интервалот на доверба за концентрацијата на аналитот, при користењето на овој тип регресија, ќе биде оптимален доколку сигналот на аналитот се наоѓа во центроидот на податоците, $\bar{y}$, кој во овој случај е дефиниран на следниот начин

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum w_i y_i$$

5B.4 Линеарна регресија со тежински коефициенти, каде грешките се јавуваат и во x и во y

Доколку не важи претпоставката дека неопределените грешки се јавуваат само во сигналот (y), тогаш влијанието на грешките при приготвувањето на стандардите кои содржат познато количество од аналитот (x) треба на некаков начин да се внесе во регресиониот модел. Решението кое на ваков начин се добива е покомпликувано во споредба со обичната регресија и со регресијата со тежински коефициенти и нема да се разгледува во овој текст. Посочената литература на крајот од ова поглавје содржи неколку статии во кои се разгледуваат алгоритми кои се користат за овој регресионен модел.

5B.5 Неправолиниска регресија и регресија со повеќе променливи

Линеарните регресиони модели, и покрај очигледната комплексност, ја користат наједноставната можна релација помеѓу две променливи. Често, калибрационата крива покажува изразена закривеност при повисоки концентрации на аналитот (види слика 5.36). Еден од пристапите што може да се користи при конструирање на калибрационата крива кога постои извесна нелинеарност е да се побара функција која ќе ги трансформира податоците во линеарно зависни. За оваа намена често пати се користат логаритамски, експоненцијални, степенски, тригонометриски и други функции. Често пати проблемот се решава со претставување на y како функција од $\log x$. При трансформациите од овој тип се јавуваат извесни компликации. На пример, ако почетните податоци поседуваат униформна варијанца за вредноста y , кај трансформираниите податоци тоа веќе нема да биде случај.

Построг пристап кон развивање на регресионен модел за нелинеарна калибрациона крива е да се направи обид математички да се реконструира кривата со полиномна равенка од типот $y = a + bx + cx^2$. Равенките со кои може да се најдат параметрите a , b и c се изведуваат на сличен начин како и кај претходно опишаните линеарни калибрациони криви.¹⁰ Кога една полиномна равенка не може да реконструира цела крива, тогаш проблемот може да се реши со повеќе одделни полиномни равенки кои ќе покриваат различни делови од калибрационата крива.

Регресионите модели кои беа претходно разгледувани се однесуваат на функции кои содржат само по една независно променлива. Но аналитичките методи често пати, подлежат на определени грешки што потекнуваат од интерференции кои придонесуваат во мерениот сигнал. Во присуство на само еден интерферент, равенките 5.1 и 5.2 го добиваат обликот

$$S_{\text{meas}} = k_A n_A + k_I n_I + S_{\text{reag}}$$

$$S_{\text{meas}} = k_A C_A + k_I C_I + S_{\text{reag}}$$

каде k_I претставува осетливоста за интерферентот, n_I претставува количеството на интерферентот, а C_I претставува нејзината концентрација. Калибрационите криви со повеќе променливи може да се конструираат со подготвување на стандарди кои содржат познати количества од аналитот и интерферентот.¹¹

5Г Слепа проба

При разгледување на начините за стандардизирање на една метода, се подразбира дека е потребно да се користи и слепа проба. Таа служи за корекција на S_{meas} за сите други влијанија врз сигналот освен делот што потекнува од аналитот. При тоа, многу важно прашање е „Што претставува добро приготвена слепа проба?“ За жал, одговорот не е очигледен.

Во една студија,¹² аналитичарите треба да оценат едно множество од податоци, составено од калибрациона крива, три примероци со различна големина но со исто потекло и една слепа проба (Табела 5.3). Учесниците во испитувањето користеле најмалку четири пристапи за корекција на сигналот: (1) корекцијата била целосно игнорирана, што секако е погрешен пристап; (2) отсечокот од ординатата бил користен како слепа проба за калибрацијата, СВ; (3) примерок кој не содржел аналит бил користен како слепа проба што ги содржела сите реагенси, CR и (4) корекцијата била вршена и со слепа проба на калибрацијата и со слепа проба што ги содржела реагенсите. Равенките користени за пресметка на концентрацијата на аналитот со користење на секој од претходно наведените пристапи се прикажани во табела 5.4 заедно со добиените концентрации за аналитот во секој од трите примероци.

Различните резултати за концентрацијата на аналитот што се добиваат од четирите методи ја истакнуваат важноста на соодветен избор на слепа проба, но не покажуваат која од постапките е исправна. Всушност, варијациите во рамки на поедините методи за прикажаните концентрации на аналитот покажуваат дека ни една од четирите методи не е исправно коригирана со слепата проба. Со оглед на тоа што сите три примероци се земени од исто место, тие треба да поседуваат иста, вистинска, концентрација на аналитот. Кај сите четири методи, определувањето на концентрацијата на аналитот зависи од големината на примерокот. Оттука може да се заклучи дека ни една од корекциите за слепа проба во себе не вклучила корекција на постојниот извор на определена грешка.

За да се коригираат сите константни методски грешки, слепата проба треба да ги содржи сите реагенси и растворувачите што се користат во текот на анализата, како и сите вградени грешки што произлегуваат од взаемотојството помеѓу аналитот и матрицата во која тој се наоѓа. И слепата проба на калибрацијата и слепата проба која ги содржи реагенсите, го коригираат сигналот поради уделот кој во него го

Табела 5.3 Симулирани податоци за проучување на постапките за користење на слепа проба

W_s^a	S_{stand}	Реден број на примерокот	W_x^b	$S_{\text{примерок}}$
1,6667	0,2500	1	62,4746	0,8000
5,0000	0,5000	2	82,7915	1,0000
8,3333	0,7500	3	103,1085	1,2000
9,5507	0,8413			
11,6667	1,0000		без аналит ^c	0,1000
18,1600	1,4870			
19,9333	1,6200			

калибрациона равенка: $S_{\text{stand}} = 0,0750 \cdot W_s + 0,1250$

Извор: Модифицирано од Cardone, M. J. Anal. Chem. 1986, 58, 433–438.

^a W_s = маса на аналитот користена за подготовка на стандардните раствори со разредување до константен волумен, V.

^b W_x = маса на примерокот користена за подготовка на растворите од примероците со разредување до константен волумен, V.

^c Примероци без аналит, приготвени на ист начин како и примероците, но без аналит.

имаат реагенсите и растворувачот. Разликите во нивните вредности се должат на бројот и составот на слепите проби.

За жал ниту слепата проба на калибрацијата, ниту пак, слепата проба која ги содржи реагенсите не се во состојба да ги коригира грешките кои се јавуваат како последица на интеракции помеѓу аналитот и матрицата, затоа што на аналитот му недостига слепата проба која ги содржи реагенсите, а во матрицата на примерокот недостигаат информации од слепата проба на калибрацијата. Вистинската слепа проба, за една метода, во себе треба да ја содржи и матрицата и аналитот, па според тоа може да се определи само ако се употребува примерокот. Применлив пристап со кој ова може да се постигне е со мерење на сигналот на примероците со различна големина и со исцртување на регресиона линија на која добиениот сигнал ќе се нанесе како функција од количеството примерок. Отсечокот од ординатата го претставува сигналот кога во пробата нема примерок и оваа вредност се нарекува **вкупна Youden-ова слепа проба**.¹³ Ова претставува најдобрата корекција што може да се направи со слепа проба. Регресионата линија за податоците од табела 5.3 е дадена со следната равенка

$$S_{\text{примерок}} = 0,009844 \times W_x + 0,185$$

На ваков начин се добива вистинската корекција на сигналот и таа изнесува 0,185. Со користење на оваа вредност за корекција на сигналот се добиваат исти вредности за концентрацијата на аналитот за сите три примероци (види табела 5.4, последниот ред).

Вкупната Youden слепа проба не се применува често во аналитичката хемија; повеќето хемичари се потпираат на слепата проба на калибрацијата при користењето на калибрациони криви, додека слепата проба која ги содржи реагенсите се користи за калибрација со само еден стандард. Сè додека е можно да се игнорираат вградените грешки кои се должат на интеракциите помеѓу аналитот и матрицата, што е најчестиот случај, точноста на методата нема да биде значително намалена. Секако, пред во потполност да се потпреме на резултатите добиени со калибрациона слепа проба или со слепа проба која во себе ги содржи реагенсите, добро е да се провери постоењето на извори на константни грешки со анализа на примероци со различна маса.

вкупна Youden-ова слепа проба
слепа проба со која се коригира
сигналот за интеракциите од типот
аналит-матрица.

Табела 5.4 Равенки и концентрациите кои се добиени со примена на различните постапки за слепата проба која се користи во методата

Пристап користен за корекција на сигналот	Равенка	Концентрација на аналитот во		
		Примерок 1	Примерок 2	Примерок 3
Без корекција на сигналот	$C_A = \frac{W_a}{W_x} = \frac{S_{\text{примерок}}}{kW_x}$	0,1707	0,1610	0,1552
Користење на слепа проба на калибрацијата	$C_A = \frac{W_a}{W_x} = \frac{S_{\text{примерок}} - CB}{kW_x}$	0,1441	0,1409	0,1390
Слепа проба која ги содржи реагенсите	$C_A = \frac{W_a}{W_x} = \frac{S_{\text{примерок}} - RB}{kW_x}$	0,1494	0,1449	0,1422
Употреба и на калибрациона и на слепа проба која ги содржи реагенсите	$C_A = \frac{W_a}{W_x} = \frac{S_{\text{примерок}} - CB - RB}{kW_x}$	0,1227	0,1248	0,1261
Употреба на вкупна Youden слепа проба	$C_A = \frac{W_a}{W_x} = \frac{S_{\text{примерок}} - TYB}{kW_x}$	0,1313	0,1313	0,1313

¹³ C_A = концентрација на аналитот; W_a = маса на аналитот; W_x = маса на примерокот; k = коефициент на правец = 0,075 (види Табела 5.3). Кратенки: CB = слепа проба на калибрацијата 0,125 (види Табела 5.3); RB = слепа проба која ги содржи реагенсите – 0,1000 (види Табела 5.3); TYB – вкупна Youden слепа проба = 0,189 (види го текстот).



5Д КЛУЧНИ ТЕРМИНИ

Аликвот (<i>сѝр. 111</i>)	Надворешен стандард (стр. 109)	Стандардизација со еден стандард (една точка) (<i>сѝр. 108</i>)
Вкупна Youden-ова слепа проба (<i>сѝр. 129</i>)	Прилагодување на матрицата (стр. 110)	Стандардизација со повеќе стандарди (точки) (<i>сѝр. 109</i>)
Внатрешен стандард (<i>сѝр. 116</i>)	Примарен стандард (стр. 106)	Стандардна девијација на регресијата (<i>сѝр. 121</i>)
Калибрациона крива (<i>сѝр. 109</i>)	Реагенс со аналитичка чистота (<i>сѝр. 107</i>)	
Линеарна регресија (<i>сѝр. 118</i>)	Резидуална грешка (<i>сѝр. 118</i>)	
Метода на стандардни додатоци (<i>сѝр. 110</i>)	Секундарен реагенс (<i>сѝр. 107</i>)	



5Ѓ ПРЕГЛЕД

При квантитативната анализа се мери сигналот и се пресметува количеството од аналитот со користење на една од следните равенки

$$S_{\text{meas}} = k n_A + S_{\text{reag}}$$

$$S_{\text{meas}} = k C_A + S_{\text{reag}}$$

За да се добијат точни резултати мора да се отстрани можното присуство на определени грешки што влијаат врз сигналот, S_{meas} , врз осетливоста на методата, k , како и сигналот што се должи на присутните реагенси, S_{reag} .

За да се обезбеди точно мерење на S_{meas} , приборот и инструментите што се користат за определување на сигналот се калибрираат. Вагите се калибрираат со користење на стандардни тегови, Доколку е потребно, мерената маса може да се коригира за вредноста на потисокот. Волуметриските садови може да се калибрираат со мерење на масата на водата која може да се пренесе со нив. Производителите препорачуваат стандарди за калибрација за инструментите.

Аналитичките методи се стандардизираат со определување на нивната осетливост. Постојат повеќе пристапи за стандардизација. Тука спаѓаат користењето на надворешни стандарди,

методата на стандардни додатоци и употребата на внатрешни стандарди. Најсоодветна стратегија за стандардизација е со користење на надворешни стандарди. Методата на стандардни додатоци, во која точно познато количество од стандардот се додава кон примерокот, се користи кога матрицата на примерокот ја комплицира анализата. Внатрешен стандард е супстанца (но не аналит) што се додава кон сите примероци и стандардите се користи кога постапката, нема репродуцибилност при работата.

Стандардизацијата со само еден стандард е вообичаена, но е подложна на поголеми несигурности во определувањето на концентрациите. Секогаш кога е тоа можно треба да се користи стандардизација со повеќе стандарди. Со линеарната регресија може да се добие равенката за стандардизација.

Слепата проба што ги содржи реагенсите го коригира мерениот сигнал за вредноста за која реагенсите влијаат врз него. Највообичаен начин на подготвување на овој тип на слепа проба е со користење на сите реагенси, но без аналитот. Кога овој тип на слепа проба не ги компензира сите извори на определена грешка, може да се користат други типови на слепа проба, како што е на пример вкупната Youden-ова слепа проба.

7Е

Предложени ЕКСПЕРИМЕНТИ



Следниве вежби и експерименти имаат цел да го поврзат разгледуваниот материјал во оваа поглавје со работата во лабораторија

Експерименти

Калибрација – Волуметрскиот прибор (бирети, пипети и ерленмаери) може да се калибрираат на начинот што беше опишан во пример 5.1. Поголемиот број инструменти се испорачуваат со примероци кои служат за проверка на точноста и на прецизноста на инструментот. На пример, како што веќе беше објаснето во оваа поглавје, раствор од 60,06 ppm од $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ растворен во 0,0050 mol/L H_2SO_4 треба, при мерење на апсорбанцата на 350,0 nm, да даде вредност од $0,640 \pm 0,010$. При ова се користи H_2SO_4 со концентрација од 0,0050 mol/L како слепа проба. Со овој експеримент се вежба користењето на стаклен инвентар, мерење на примероци и подготовка на раствори.

Стандардизација – При квантитативната анализа на големо

се користат надворешни стандарди, стандардни додатоци и внатрешни стандарди. Предложените експерименти, со употреба на овие методи за стандардизација, се во другите поглавја од оваа книга. Дobar проект со кој може да се експериментира со концептите за надворешен стандард и стандарден додаток, како и важноста на матрицата на примерокот е испитување на влијанието на pH при квантитативната анализа на киселинско-базен индикатор. Како пример може да се користи бромтимол сино, а за надворешен стандард може да се користи пуфер со pH 9 за анализа на примероци со pH во интервал од 9 до 10. Овие резултати може да се споредат со резултатите добиени со користење на стандардни додатоци.



5Ж ЗАДАЧИ

- При калибрација на пипета од 10 mL мерениот волумен од водата се префрла во сад со позната маса и се мери. Така се добива дека се префрлени 9,9814 g. (а) Да се пресмета волуменот кој е пренесен со пипетата. Претпоставка е дека густината на водата изнесува 0,99707 g/mL и дека густината на тегот изнесува 8,4 g/mL. (б) Да се пресмета апсолутната и релативната грешка која се добива доколку во пресметките не се внесе влијанието на потисокот врз мерената маса. Дали ова претставува значаен извор на определена грешка при калибрањето на пипетата? Објасни.
- Обидете се да одговорите на прашањата од задача 1 во случај кога се мери маса од 0,2500 g на цврсто тело со густина 2,5 g/cm³.
- Дали некоригирањето на потисокот врз мерената маса претставува извор на пропорционална или на константна определена грешка?
- Колкава е минималната густина која една супстанца треба да ја има за грешката која се должи на потисокот врз мерената маса да изнесува 0,01 % при користење на калибрациони тегови, со густина од 8,4 g/cm³?
- Од раствор со концентрација 0,1000 mol/L, со разредување да се се подготви серија раствори со волумен од 100 mL, каде последователните концентрации ќе изнесуваат $1,000 \times 10^{-5}$; $1,000 \times 10^{-4}$; $1,000 \times 10^{-3}$ и $1,000 \times 10^{-5}$ mol/L. Да се пресмета несигурноста за секој приготвен раствор со користење на само едно разредување. Толеранциите за различни типови на волуметриски прибор и за дигитални пипети се наоѓаат во табелите 4.2 и 4.4. Претпоставка е дека несигурноста во определувањето на концентрацијата на примарниот раствор изнесува $\pm 0,0002$.
- Со повторено мерење на сигналот на стандарден раствор со концентрација од 10,0 ppm се добиваат следните вредности: 0,163; 0,157 и 0,161 (арбитарни единици). Сигналот на слепата проба на методата изнесува 0,002. Да се пресмета концентрацијата на аналитот во примерок, за кој добиениот сигнал изнесува 0,116.
- Примерок со маса од 10,00 g што го содржи аналитот е префрлен во одмерна колба од 250 mL и потоа колбата е дополнета до марката. Аликвот со волумен од 10,00 mL од добиениот раствор е разреден до 25,00 mL и од него е добиен сигнал од 0,235 (арбитарни единици). Кон втор аликут од 10,00 mL додадени се 10,00 mL стандарден додаток со концентрација 1,00 ppm и потоа растворот е разреден до 25,00 mL. За пробата со стандарден додаток сигналот изнесувал 0,502. Да се пресмета масениот удел на аналитот во почетната проба.
- Примерок со волумен од 50,00 mL дава сигнал од 11,5 (арбитарни единици). Кон втор примерок со волумен од 50 mL додаден е 1,00 mL од стандарден додаток со концентрација на аналитот од 10,0 ppm. Сигналот на овој раствор изнесува 23,1. Да се пресмета концентрацијата на аналитот во почетниот примерок.
- Калибрационата крива која се користи во методата на стандардни додатоци се конструира според равенката 5.8 односно со исцртување на $S_{отсчок}(V_o + V_s)$ на ординатата и со нанесување на $C_s V_s$ на апсцисата. Објаснете зошто кривата не може да се исцрта со нанесување на $S_{отсчок}$ на ординатата и со нанесување на $C_s[V_s/(V_o + V_s)]$ на апсцисата. Изведете ги равенките за коефициентот на правец и за отсечокот од ординатата и објаснете како количеството на аналитот во примерокот може да се определи од калибрационата крива.
- Еден примерок содржи стандард со концентрација 10,0 ppm од аналитот и внатрешен стандард со концентрација од 15 ppm. По извршената анализа на примерокот се добива сигнал од 0,155 за аналитот и 0,233 за внатрешниот стандард. Кон еден примерок за анализа било додадено доволно од внатрешниот стандард за неговата концентрација да изнесува 15,0 ppm. Со анализа на овој примерок добиен е сигнал за аналитот кој изнесува 0,277 и сигнал за внатрешниот стандард кој изнесува 0,198. Да се пресмета концентрацијата на аналитот во примерокот.
- Разгледајте ги калибрационите криви прикажани на слика 5.13 на страна 132 и одберете ја калибрационата крива со најдобри стандарди. Накратко објаснете ја причината за направениот избор. Опсегот во кој се прикажани вредностите на апсцисата и на ординатата е ист за секое множество податоци.
- Следниве податоци се добиени со користење на Cd²⁺ како надворешен стандард.

[Cd ²⁺] (nM)	15,4	30,4	44,9	59,0	72,7	86,0
S _{meas} (nA)	4,8	11,4	18,2	26,6	32,3	37,7

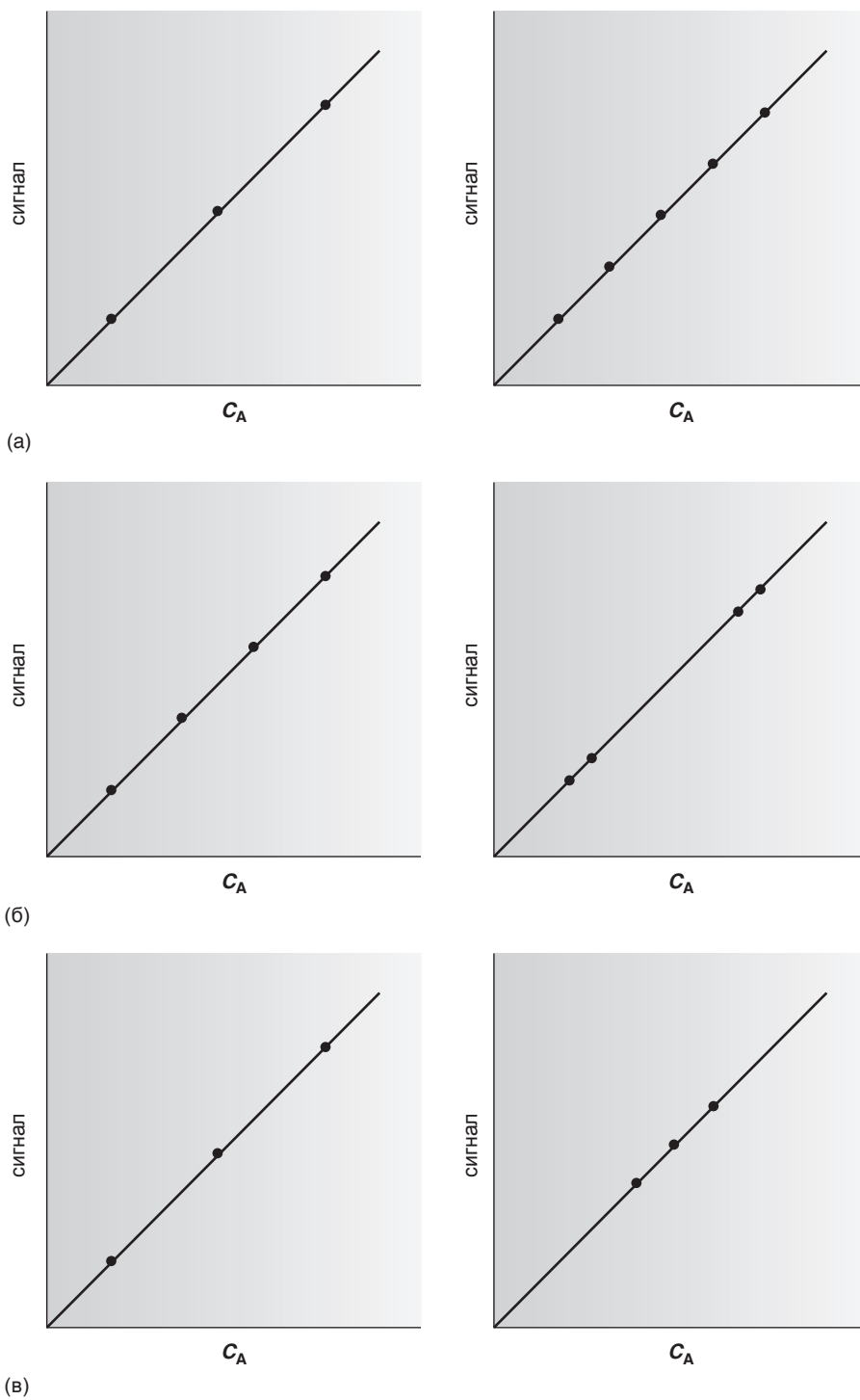
(а) најдете релацијата помеѓу овие две величини со користење на линеарна регресија и пресметајте ги интервалите на доверба за коефициентот на правец и за отсечокот од ординатата.

(б) Нацртајте график на кој ќе ги нанесете резидуалите и коментирајте го нивното однесување.

При pH 3,7, добиени се следните податоци

[Cd ²⁺] (nM)	15,4	30,4	44,9	59,0	72,7	86,0
S _{meas} (nA)	15,0	42,7	58,5	77,0	101	118

(в) Дали методата е поосетлива или помалку осетлива при работа при пониска pH вредност? (г) Еден примерок е пуфериран на pH 3,7 и во него е анализирано количеството на кадмиум. При тоа е добиен сигнал од 66,3. Да се пресмета концентрацијата на Cd²⁺ и интервалите на доверба при ниво на доверба од 95 %.
- За да се определи концентрацијата на аналитот во даден примерок, користена е методата на стандардни додатоци. Неколку примероци со волумен од 5,00 mL се анализирани и потоа кон нив се додадени последователно по 0,10 mL од



Слика 5.13

стандардниот додаток кој има концентрација од 600,0 ppm. Добиени се следните резултати

Волумен на стандарден додаток (mL)	Сигнал (арбитрарни единици)
0,00	0,119
0,10	0,231
0,20	0,339
0,30	0,442

Конструирајте соодветна калибрациона крива и употребете линеарна регресија за да ја определите концентрацијата на аналитот во почетниот примерок и определете го интервалот на доверба при ниво на доверба од 95 %.

14. Troost and Olavesen ја испитувале примената на внатрешната стандардизација за квантитативна анализа на полинуклеински ароматични јаглевородороди.¹⁵ Следните резултати се добиени за анализа на аналитот фенантрен со употреба на изотопски обележан фенантрен како внатрешен стандард.

C_A/C_{IS}	S_A/S_{IS}	
	Паралелна проба 1	Паралелна проба 2
0,50	0,514	0,522
1,25	0,993	1,024
2,00	1,486	1,471
3,00	2,044	2,080
4,00	2,342	2,550

(а) најди ја најдобрата права со користење на линеарна регресија и пресметај ги интервалите на доверба за коефициентот на правец и за отсечокот од ординатата. (б) Врз основа на резултатите, објаснете зошто авторите во нивната статија заклучиле дека употребата на внатрешниот стандард не е погодна.

15. Во поглавје 4 беше користен двостран t -тест за да се споредат две методи кои се користеле за анализа на серија од примероци со различен состав. Алтернативен пристап кон ваков проблем е да се испрчаат резултатите добиени со едната метода наспроти резултатите добиени со другата метода. Доколку со обете методи се добиваат идентични резултати, тогаш на добиениот график коефициентот на правец (β_1) треба да изнесува 1.00, а вредноста за добиениот отсечок од ординатата (β_0) треба да изнесува 0,0. t -тестот може да се користи за да се споредат добиените вредности за коефициентот на правец и за отсечокот од ординатата со идеалните вредности. Соодветната статистика за отсечокот од ординатата може да се изведе од равенката 5.18

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\beta_0 - b_0|}{s_{b_0}} = \frac{|b_0|}{s_{b_0}}$$

Од равенката 5.17 може да се дојде до тест статистиката за коефициентот на правец.

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\beta_1 - b_1|}{s_{b_1}} = \frac{|1.00 - b_1|}{s_{b_1}}$$

Употребете ги овие статистики за решавање на задачата 24 од поглавјето 4, применувајќи го истото ниво на значајност како и во првичната задача.

16. Franke и соработниците валидирале една волуметриска метода за определување на Ti користејќи ја методата на стандардни додатоци.¹⁶ Податоците од изведените анализи се дадени во следната табела.

ppm Ti додадено	Добиен оговор на инструментот од паралелните проби (повторени мерења) (μA)						
0,000	2,53	2,50	2,70	2,63	2,70	2,80	2,52
0,387	8,42	7,96	8,54	8,18	7,70	8,34	7,98
1,851	29,65	28,70	29,05	28,30	29,20	29,95	28,95
5,734	84,8	85,6	86,0	85,2	84,2	86,4	87,8

Најдете ја најдобрата права со користење на линеарна регресија со тежински коефициенти.



53 ПРЕПОРАЧАНА ЛИТЕРАТУРА

Како дополнително на листата на препорачана литература во поглавјето 4, детали за регресија може да се најдат во следнава книга:

Draper, N. R.; Smith, H. *Applied Regression Analysis*, 2nd. ed. Wiley: New York, 1981.

Во следниве статии може да се најдат повеќе детали за линеарната регресија:

Boqué, R.; Rius, F. X.; Massart, D. L. "Straight Line Calibration: Something More Than Slopes, Intercepts, and Correlation Coefficients," *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 230–232.

Henderson, G. "Lecture Graphic Aids for Least-Squares Analysis," *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 1001–1003.

Renman, L.; Jagner, D. "Asymmetric Distribution of Results in Calibration Curve and Standard Addition Evaluations," *Anal. Chim. Acta* **1997**, 357, 157–166.

Дополнителни детали за методата на стандардни додатоци може да се најдат во следните статии:

Bader, M. "A Systematic Approach to Standard Addition Methods in Instrumental Analysis," *J. Chem. Educ.* **1980**, 57, 703–706.

Nimura, Y.; Carr, M. R. "Reduction of the Relative Error in the Standard Additions Method," *Analyst* **1990**, 115, 1589–1595.

1 Иако ова претставува постапка која вообичаено се користи за споредба на две методи, таа не е во согласност со една од претпоставките врз кои се темели обичната линеарна регресија. Иако во обете методи се очекува да е вклучена неопределена грешка, регресија без тежински коефициенти каде грешките се јавуваат само во y може да доведе до резултати со вградена грешка – резултати во кои за коефициентот на правец ќе се добијат помали вредности, а за отсечокот од ординатата ќе се добијат повисоки вредности. Ова ограничување може да се намали со користење на повеќе примероци на x -оската (десет или повеќе) за да се зголеми бројот на степените на слобода и со користење на примероци кои еквиливантно го покриваат целиот интервал на концентрации. За повеќе информации видете Miller, J. C.; Miller, J. N. *Statistics for Analytical Chemistry*, 3rd ed. Ellis Horwood PTR Prentice-Hall: New York, 1993. Алтернативен пристап е дискутиран во Hartman, C.; Smeyers-Verbeke, J.; Penninckx, W.; Massart, D. L. *Anal. Chim. Acta* **1997**, 338, 19–40 и во Zwanziger, H. W.; Sărbu, C. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 1277–1280.

Оваа статија ја објаснува важноста на користењето на тежинските коефициенти при употребата на линеарна регресија

Karolczak, M. "To Weight or Not to Weight? An Analyst's Dilemma," *Curr. Separations* **1995**, 13, 98–104.

Алгоритми за изведување на линеарна регресија во случаи кога грешка се јавува и во x и во y се дадени во:

Irvin, J. A.; Quickenden, T. L. "Linear Least Squares Treatment When There Are Errors in Both x and y ," *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 711–712.

Kalantar, A. H. "Kerrich's Method for $y = ax$ Data When Both y and x Are Uncertain," *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 368–370.

Macdonald, J. R.; Thompson, W. J. "Least-Squares Fitting When Both Variables Contain Errors: Pitfalls and Possibilities," *Am. J. Phys.* **1992**, 60, 66–73.

Ogren, P. J.; Norton, J. R. "Applying a Simple Linear Least-Squares Algorithm to Data with Uncertainties in Both Variables," *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, A130–A131.

Во следнава статија се разгледуваат некои од проблемите што се јавуваат при користењето на линеарната регресија за моделирање на податоците кои математички се трансформирани во линеарна форма.

Chong, D. P. "On the Use of Least Squares to Fit Data in Linear Form," *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 489–490.

За анализа на нелинеарни податоци, повеќе информации може да најдете во следните статии:

Harris, D. C. "Nonlinear Least-Squares Curve Fitting with Microsoft Excel Solver," *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 119–121.

Lieb, S. G. "Simplex Method of Nonlinear Least-Squares—A Logical Complementary Method to Linear Least-Squares Analysis of Data," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1008–1011.

Machuca-Herrera, J. G. "Nonlinear Curve Fitting with Spreadsheets," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 448–449.

Zielinski, T. J.; Allendoerfer, R. D. "Least Squares Fitting of Nonlinear Data in the Undergraduate Laboratory," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1001–1007.

Повеќе информации за регресија со повеќе променливи може да бидат најдени во следниве статии:

Lang, P. M.; Kalivas, J. H. "A Global Perspective on Multivariate Calibration Methods," *J. Chemometrics* **1993**, 7, 153–164.

Kowalski, B. R.; Seasholtz, M. B. "Recent Developments in Multivariate Calibration," *J. Chemometrics* **1991**, 5, 129–145.

Повеќе информации во врска со слепите проби може да се најдат во следните две статии:

Cardone, M. J. "Detection and Determination of Error in Analytical Methodology. Part II. Correction for Corrigible Systematic Error in the Course of Real Sample Analysis," *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1983**, 66, 1283–1294.

Cardone, M. J. "Detection and Determination of Error in Analytical Methodology. Part IIB. Direct Computational Technique for Making Corrigible Systematic Error Corrections," *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1985**, 68, 199–202.



5S Референци

- Battino, R.; Williamson, A. G. *J. Chem. Educ.* **1984**, 61, 51–52.
- Ebel, S. Fresenius *J. Anal. Chem.* **1992**, 342, 769.
- ACS Committee on Environmental Improvement "Guidelines for Data Acquisition and Data Quality Evaluation in Environmental Chemistry," *Anal. Chem.* **1980**, 52, 2242–2249.
- Moody, J. R.; Greenburg, P. R.; Pratt, K. W.; et al. *Anal. Chem.* **1988**, 60, 1203A–1218A.
- Committee on Analytical Reagents, Reagent Chemicals, 8th ed., American Chemical Society: Washington, DC, 1993.
- Cardone, M. J.; Palmero, P. J.; Sybrandt, L. B. *Anal. Chem.* **1980**, 52, 1187–1191.
- Draper, N. R.; Smith, H. *Applied Regression Analysis*, 2nd ed. Wiley: New York, 1981.
- (a) Miller, J. N. *Analyst* **1991**, 116, 3–14; and (b) Sharaf, M. A.; Illman, D. L.; Kowalski, B. R. *Chemometrics*, Wiley-Interscience: New York, 1986; pp. 126–127.
- Bonate, P. J. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 1367–1372.
- (a) Sharaf, M. A.; Illman, D. L.; Kowalski, B. R. *Chemometrics*, Wiley-Interscience: New York, 1986; (b) Deming, S. N.; Morgan, L. *Experimental Design: A Chemometric Approach*, Elsevier: Amsterdam, 1987.
- Beebe, K. R.; Kowalski, B. R. *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1007A–1017A.
- Cardone, M. J. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 433–438.
- Cardone, M. J. *Anal. Chem.* **1986**, 58, 438–445.
- Wojciechowski, M.; Balcerzak, J. *Anal. Chim. Acta* **1991**, 249, 433–445.
- Troost, J. R.; Olavesen, E. Y. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 708–711.
- Franke, J. P.; de Zeeuw, R. A.; Hakkert, R. *Anal. Chem.* **1978**, 50, 1374–1380.

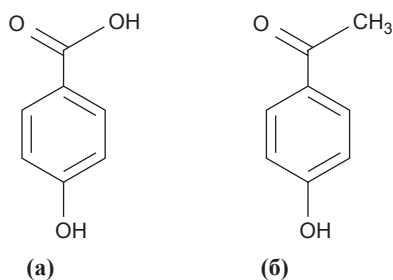


Поглавје 6

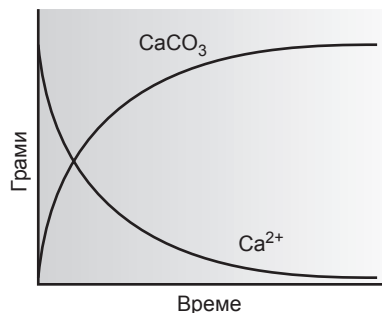
Хемиски рамнотежи

За решавање на проблемите од работата на аналитичкиот хемичар, потребно е знаење од хемијата и способност за примена на ова знаење. На пример, аналитичкиот хемичар кој развива метода за следење на ефектот на загадувањето врз северноамериканските борови, треба да знае, или да знае каде да побара информации, за структурната и хемиска разлика помеѓу р-хидроксibenзоевата киселина и р-хидроксиацетофенон, два феноли кои редовно се наоѓаат во игличките од борот (слика 6.1). Хемиското размислување е производ на искуство, изградено од знаењето добиено во училищата, лабораторијата и хемиската литература.

Материјата во овој текст се надоврзува на темите опфатени во курсевите и лабораториската работа која што веќе ја имате завршено. Ова поглавје дава осврт на хемијата на рамнотежи. Поголемиот дел од материјата во ова поглавје треба да ви е познат, но некои од поставките се природно проширување на познатите теми.

**Слика 6.1**

Структура од (а) *p*-хидроксibenзоева киселина и (б) *p*-хидроксиацетофенон

**Слика 6.2**

Промена во масата од растворена Ca^{2+} и цврст CaCO_3 со времето, за време на таложењето на CaCO_3 .

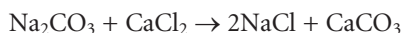
рамнотежа

Систем е во рамнотежа кога концентрациите на реактантите и продуктите остануваат константни

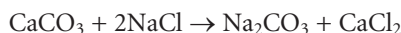
6A Реверзибилни реакции и хемиска рамнотежа

Во 1798 хемичарот Claude Berthollet (1748-1822) ја придружувал француската воена експедиција во Египет. За време на посетата на езерата Натрон, група езера со солена вода издлабени во варовник, Berthollet забележал појава што довело до важно откритие. Анализирајќи ја водата од езерата Натрон, Berthollet нашол големи количини од кујнска сол, NaCl , и сода, Na_2CO_3 , резултат кој за него бил изненадувачки. Зошто овој резултат бил изненадувачки за Berthollet и како придонел до важно откритие? Одговорот на овие прашања дава пример за хемиско резонирање и ја воведува темата на ова поглавје.

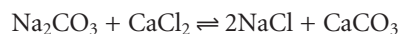
Berthollet „знаел“ дека реакција помеѓу Na_2CO_3 и CaCl_2 оди до крај, формирајќи NaCl и талог од CaCO_3 , како продукти.



Затоа, Berthollet очекувал дека големи количини од NaCl и Na_2CO_3 не можат да коегзистираат во присуство на CaCO_3 . Бидејќи реакцијата оди до крај, со додавање на големи количини од CaCl_2 во раствор од Na_2CO_3 треба да се создаде NaCl и CaCO_3 , без да остане неизреагиран Na_2CO_3 . Всушност, ова сознание резултирало од неговите набљудувања во лабораторија. Доказите од езерата Натрон, за коегзистенцијата на NaCl и Na_2CO_3 што покажува дека реакцијата не оди до крај, биле спротивни на очекувањата на Berthollet. Важниот допринос на Berthollet било согледувањето дека хемијата која се случува во езерата Натрон е обратна од онаа што се случува во лабораторија.



Употребувајќи го ова согледување, Berthollet заклучил дека реакцијата е реверзибилна и дека релативното количество од „реактанти“ и „продукти“ ја определува насоката во која реакцијата ќе се одвива и крајниот состав на реакционата смеша. Способноста на реакцијата да се одвива во две насоки се бележи со двојна стрелка кога се пишува реакцијата.



Согледувањето на Berthollet дека реакциите се повратни бил важен чекор во разбирањето на хемиската реактивност. Кога ќе се измешаат раствори од Na_2CO_3 и CaCl_2 тие реагираат и се добива NaCl и CaCO_3 . Ако се следи масата од преостанатиот растворен Ca^{2+} и масата од добиен CaCO_3 , како функција од времето, резултатот изгледа како графикот на слика 6.2. На почеток од реакцијата масата од растворени Ca^{2+} се намалува, а масата од CaCO_3 се зголемува. По извесно време реакцијата достигнува точка после која нема понатамошна промена на количествата од овие соединенија. Ваквата состојба се нарекува состојба на **рамнотежа**.

Иако систем во рамнотежа на макроскопско ниво изгледа статичен, важно е да се запомни дека сè уште се одвиваат и главната и повратната реакција. Реакција е во рамнотежа кога брзината со која секое соединение се создава е еднаква на брзината со која тоа се троши.

6Б Термодинамика и хемија на рамнотежи

Термодинамика е испитување на термалната, електричната, хемиската и механичката форма на енергијата. Проучувањето на термодинамиката поврзува многу дисциплини, вклучувајќи физика, инженерство и хемија. Од сите различни гранки на термодинамиката, најважно за хемијата е проучувањето на промените во енергијата што се случуваат за време на хемиската реакција.

Да се земе, на пример, општата рамнотежна реакција дадена во равенството 6.1, што ги вклучува растворените супстанции A, B, C и D, со стехиометриските коефициенти a , b , c и d .



По договор, соединенијата на левата страна од стрелките се нарекуваат реактанти, а оние на десната страна од стрелките се нарекуваат продукти. Како што Berthollet открил, пишувањето на реакција на ваков начин не значи дека е фаворизирана реакцијата на A и B, при што се добива C и D. Во зависност од почетните услови, реакцијата може да се помести на лево, на десно или да биде во состојба на рамнотежа. Разбирањето на факторите кои ја определуваат крајната положба на реакцијата е една од целите на хемиската термодинамика.

Хемиските системи спонтано реагираат на начин што доведува до намалување на вкупната слободна енергија. При константна температура и притисок, типично за многу нагледни хемиски реакции, слободната енергија на хемиската реакција е дадена со изразот за **Gibbs-овата слободна енергија**

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad 6.2$$

каде T е температурата во келвини, а ΔG , ΔH и ΔS се промените во Gibbs-овата слободна енергија, енталпијата и ентропијата помеѓу продуктите и реактантите.

Енталпија е мерка за нето проток од енергија, како топлина, за време на една хемиска реакција. Реакциите при кои произведената топлина има негативна ΔH се нарекуваат егзотермни. Ендотермните реакции ја апсорбираат топлината од нивната околина и имаат позитивна ΔH . **Ентропија** е мерка за случаен распоред, или неред. Ентропијата на индивидуалните соединенија е секогаш позитивна и се стреми да расте кај гасовите во споредба со цврсти супстанции и кај покомлексните молекули во споредба со едноставните. Реакциите, при кои се добиваат голем број на едноставни, гасовити продукти вообичаено имаат позитивно ΔS .

Знакот на ΔG може да се употреби за да се предвиди насоката во која реакцијата се движи до рамнотежната состојба. Една реакција е секогаш термодинамички фаворизирана кога енталпијата се намалува, а ентропијата се зголемува. Со замена на неравенствата $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$ во равенката 6.2 се гледа дека ΔG е негативна кога реакцијата е термодинамички фаворизирана. Кога ΔG е позитивна, реакцијата онака како што е напишана, не е фаворизирана (но повратната реакција е фаворизирана). Систем во рамнотежа има ΔG еднаква на нула.

Кога системот се движи од нерамнотежна во рамнотежна состојба, ΔG мора да се менува од почетната вредност кон нула. Во исто време соединенијата, кои се вклучени во реакцијата, се подложени на промена на нивната концентрација. Поради тоа, слободната Gibbs-ова енергија мора да биде функција од концентрацијата на реактантите и продуктите.

Како што е покажано во равенството 6.3, слободната Gibbs-ова енергија може да се подели во два дела.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad 6.3$$

Првиот член, ΔG° , е промената на слободната Gibbs-ова енергија при стандардни услови; дефинирани со температура од 298 K, парцијален притисок од 1 atm за сите гасови, чисти цврсти и течни супстанции и сите раствори со концентрација од 1 M. Вториот член, во кој е вклучен и реакциониот количник, Q , е одговорен за нестандартен притисок или концентрација. За реакцијата 6.1, реакциониот количник е

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad 6.4$$

каде членовите во заграда се количинските концентрации на растворените супстанции. Треба да се нагласи дека реакциониот количник е дефиниран така

Gibbs-ова слободна енергија

Термодинамичка функција за системи при константна температура и притисок која покажува дали некоја реакцијата е фаворизирана ($\Delta G < 0$), не е фаворизирана ($\Delta G > 0$), или е во рамнотежа ($\Delta G = 0$).

енталпија

Промената на енталпијата ја покажува топлината апсорбирана или одадена за време на една хемиска реакција, при константен притисок.

ентропија

Мерка за неред.

стандардна состојба

Положба во која цврстите и течните супстанции се чисти, гасовите имаат парцијален притисок од 1 atm, растворените супстанции имаат концентрација од 1 M и температурата е 298 K.

што концентрациите на продуктите се ставени во броителот, а концентрациите на реактантите во именителот. Секој концентрационен член се степенува со степен еднаков на неговиот стехиометриски коефициент од изедначената хемиска реакција. Концентрациите се заменуваат со парцијални притисоци кога реактантот или продуктот е гас. Концентрациите на чистите цврсти и течни супстанции не се менуваат во текот на реакцијата и се изоставени од реакциониот количник.

При рамнотежа, слободната Gibbs-ова енергија е нула и равенството 6.3 се поедноставува до

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

каде K е **константа на рамнотежа** која ја дефинира рамнотежната положба на реакцијата. Константата на рамнотежа е нумеричка вредност, која се добива кога ќе се заменат концентрациите од реактантите и продуктите во рамнотежа во равенката 6.5; оттука,

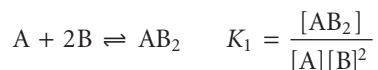
$$K = \frac{[C]_{\text{eq}}^c [D]_{\text{eq}}^d}{[A]_{\text{eq}}^a [B]_{\text{eq}}^b} \quad 6.5$$

каде индексот „eq“ покажува дека станува збор за концентрации при рамнотежа. Иако индексот „eq“ се изоставува, важно е да се запомни дека вредноста на K е определена од концентрациите на растворените супстанции при рамнотежа.

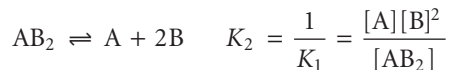
Равенката 6.5, онака напишана, е со ограничена важност и се применува единствено за бескрајно разредени раствори, случај кога врз хемиското однесување на било кое соединение во системот не влијаат другите соединенија. Можни се корекции на равенката 6.5, но тоа се дискутира подетално на крајот од ова поглавје.

6B Користење на константите на рамнотежа

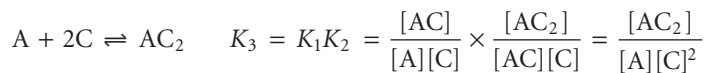
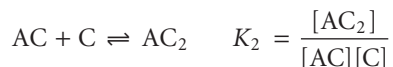
При работа со константите на рамнотежа, се употребуваат две корисни релации. Прво, ако се промени насоката на реакцијата, константата на рамнотежа за новата реакција е реципрочната вредност од онаа на почетната реакција. На пример, константата на рамнотежа за реакцијата



е реципрочната вредност од онаа за реакцијата



Второ, ако меѓусебно се соберат две реакции за да се добие нова реакција, константа на рамнотежа за новата реакција ќе биде производ од константите на рамнотежа од првичните реакции.

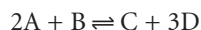


константа на рамнотежа

За реакции во рамнотежа, константата на рамнотежа ги определува релативните концентрации на продуктите и реактантите.

ПРИМЕР 6.1

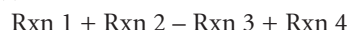
Пресметај ја константата на рамнотежа за реакцијата



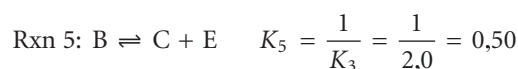
од следните информации

**РЕШЕНИЕ**

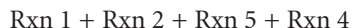
Вкупната реакција е дадена како



Ако



тогаш вкупната реакција е



и вкупната константа на рамнотежа е

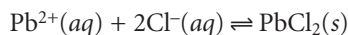
$$K_{\text{вкупна}} = K_1 \times K_2 \times K_5 \times K_4 = 0,40 \times 0,10 \times 0,50 \times 5,0 = 0,10$$

6Г Константи на рамнотежа за хемиски реакции

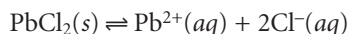
Во аналитичките постапки, при подготвување на проба за анализа или за време на самата анализа, често се применуваат неколку видови реакции. Најважни од овие се реакциите на талочење, киселинско-базните реакции, реакциите на градење комплекси и оксидационо-редукционите реакции. Во овој дел даден е осврт на реакциите и изразите за нивните константи на рамнотежа.

6Г.1 Реакции на талочење

Реакција на талочење настанува кога реагираат две или повеќе растворливи соединенија при што се формира нерастворлив производ којшто се нарекува **талог**. Вообичаена реакција на талочење е реакцијата на двојна измена при која две растворливи јонски супстанции разменуваат делови. Кога, на пример, раствор од олово(II) нитрат се додава во раствор од калиум хлорид, се образува талог од олово(II) хлорид. Израмнетата реакција вообичаено се пишува како нето јонска равенка, во која се прикажани единствено талогот и јоните вклучени во реакцијата. Оттука, талочењето на PbCl_2 се запишува на следниот начин



Меѓутоа, при разгледување на таложната рамнотежата, обратната реакција, која ја покажува дисоцијацијата на талогот, почесто се среќава.

**талог**

Нерастворлива цврста супстанца што се создава при реакција на два или повеќе растворливи реагенси

производ на растворливост

Константата на рамнотежа за реакција во која цврстата супстанца дисоцира на јони (K_{sp}).

киселина

Протон донор.

база

Протон акцептор.

Константата на рамнотежа за оваа реакција се нарекува **производ на растворливост**, K_{sp} , и е дадена со изразот

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][Cl^-]^2 = 1,7 \times 10^{-5} \quad 6.6$$

Треба да се забележи дека талогот, којшто е цврста супстанца, не се појавува во изразот за K_{sp} . Но треба да се запомни дека равенството 6.6 важи единствено кога $PbCl_2(s)$ е присутно и е во рамнотежа со растворените Pb^{2+} и Cl^- . Вредностите на некои производи на растворливост можат да се најдат во прилог 3А.

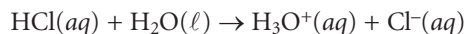
6Г.2 Киселинско-базни реакции

Johannes Brønsted (1879-1947) и Thomas Lowry (1874-1936) независно еден од друг, во 1923 вовеле корисна дефиниција за киселини и бази. Во дефиницијата од Brønsted и Lowry, **киселините** се протон донори, а **базите** се протон акцептори. Како што се гледа, овие дефиниции се меѓусебно поврзани. Ако базата е дефинирана како протон акцептор, за да се обезбеди протон мора да е присутна киселина. На пример, во реакцијата 6.7 оцетната киселина, CH_3COOH , донира протон на амонијакот, NH_3 , кој служи како база,



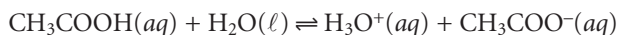
Кога киселина и база реагираат, продуктите се нова киселина и база. На пример, ацетатниот јон, CH_3COO^- , во реакцијата 6.7 е база која реагира со киселиот амониум јон, NH_4^+ , при што се добива оцетна киселина и амонијак. Ацетатниот јон го нарекуваме конјугирана база на оцетната киселина, а амониум јонот конјугирана киселина на амонијакот.

Силни и слаби киселини Реакцијата на киселина со растворувач (најчесто вода) се вика реакција на дисоцијација на киселината. Киселините се поделени во две категории, во зависност од тоа колку лесно донираат протон на растворувачот. Силните киселини, како HCl , речиси целосно ги пренесуваат своите протони на молекулите од растворувачот.



Во оваа реакција, H_2O служи како база. Хидрониум јонот, H_3O^+ , е конјугирана киселина на H_2O , а хлоридниот јон е конјугирана база на HCl . Хидрониум јонот е киселото соединение во растворот и неговата концентрација ја определува киселоста на добиениот раствор. Се користи единечна ($\rightarrow$) стрелка наместо двојна ($\rightleftharpoons$) за да се укаже дека HCl се разгледува како целосно дисоцирана во воден раствор. Раствор од 0,10 М HCl содржи 0,10 М H_3O^+ и 0,10 М Cl^- . Водните раствори на хлороводородна (HCl), јодоводородна (HI), бромоводородна (HBr), азотна (HNO_3), перхлорна ($HClO_4$) и првиот протон од сулфурна (H_2SO_4) се сметаат за јаки киселини.

Слабите киселини, на пример, воден раствор на оцетна киселина, не можат целосно да ги донираат своите кисели протони на растворувачот. Наместо тоа, поголемиот дел од киселината останува недисоциран, а само само еден мал дел е присутен како конјугирана база.



Константата на рамнотежа за оваа реакција е наречена **константа на дисоцијација на киселина**, K_a , и се пишува на следниот начин

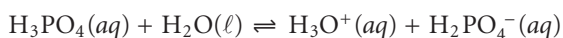
$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

константа на дисоцијација на киселина

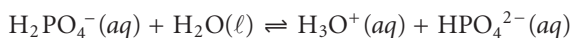
Константата на рамнотежа за реакцијата при која киселината донира протон на растворувачот (K_a).

Треба да се забележи дека концентрацијата од H_2O е изоставена од изразот за K_a бидејќи нејзината вредност е толку голема што на неа не влијае реакцијата на дисоцијација.* Големината на K_a дава информација за релативната јачина на слабите киселини, каде помала K_a одговара на послаба киселина. Амониум јонот, на пример, со K_a од $5,7 \cdot 10^{-10}$ е послаба киселина од оцетната киселина.

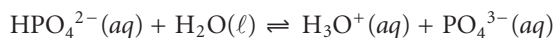
Монопротонски слаби киселини, како што е оцетната киселина, имаат само еден кисел протон и една константа на дисоцијација на киселина. Некои киселини, како што е фосфорната киселина, може да донираат повеќе од еден протон и се нарекуваат полипротонски слаби киселини. Полипротонските киселини се опишуваат со повеќе степени на дисоцијација на киселината, каде секој степен се карактеризира со сопствена константа на дисоцијација. Фосфорната киселина, на пример, има три реакции на дисоцијација на киселина и три константи на дисоцијација на киселина.



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = 7.11 \times 10^{-3}$$



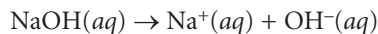
$$K_{a2} = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 6.32 \times 10^{-8}$$



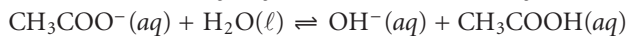
$$K_{a3} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 4.5 \times 10^{-13}$$

Намалувањето на константите на дисоцијација на киселината од K_{a1} кон K_{a3} укажува дека секој нареден протон потешко се отстранува. Според тоа, H_3PO_4 е појака киселина од H_2PO_4^- , а H_2PO_4^- е појака киселина од HPO_4^{2-} .

Јаки и слаби бази Исто како што киселоста на воден раствор е мерка за концентрацијата на хидрониум јонот, H_3O^+ , базноста на воден раствор е мерка за концентрацијата на хидроксидниот јон, OH^- . Најчести примери за силни бази се алкалните хидроксида, како натриум хидроксид, кој целосно дисоцира, при што се добива хидроксиден јон.



Слабите бази само делумно примаат протон од растворувачот и се карактеризираат со **константа на дисоцијација на база**, K_b . На пример, реакцијата на дисоцијација на база и константата на дисоцијација на база за ацетатниот јон се



$$K_b = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = 5.71 \times 10^{-10}$$

Полипротонските бази, исто како и полипротонските киселини, имаат повеќе од една реакција на дисоцијација и повеќе константи на дисоцијација на базата.

Амфипротични соединенија Некои соединенија можат да се однесуваат и како киселина и како база. На пример, следните две реакции ја покажуваат хемиската реактивност на хидрогенкарбонатниот јон, HCO_3^- , во вода.

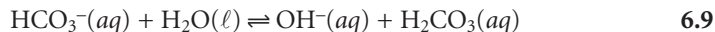
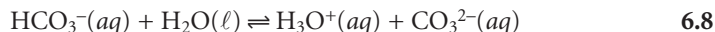
*Концентрацијата на чиста вода е приближно 55,5 M

константа на дисоцијација на база

Константата на рамнотежа за реакцијата при која базата прима протон од растворувачот (K_b).

амфипротичен

Соединение кое може да се однесува и како киселина и како база.



Соединенијата кои можат да служат и како протон донори и како протон акцептори се нарекуваат **амфипротични**. Дали амфипротичното соединение ќе се однесува како киселина или како база зависи од константите на рамнотежа на конкурентните реакции. За хидрогенкарбонатот, константата на дисоцијација на киселината во реакцијата 6.8

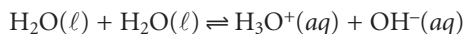
$$K_{a2} = 4,69 \times 10^{-11}$$

е помала од константата на дисоцијација на базата од реакцијата 6.9.

$$K_{b2} = 2,25 \times 10^{-8}$$

Бидејќи хидрогенкарбонатот е појака база отколку што е киселина ($K_{b2} > K_{a2}$), се очекува водниот раствор да е базен.

Дисоцијација на вода Водата е амфипротичен растворувач којшто може да се однесува и како киселина и како база. Интересна карактеристика за еден амфипротичен растворувач е тоа што може да реагира сам со себе како киселина и како база.



Константата на рамнотежа за оваа реакција се нарекува константа на дисоцијација на водата, K_w ,

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \quad 6.10$$

со вредност од $1,0000 \cdot 10^{-14}$ при температура од 24 °C. Вредноста на K_w значително зависи од температурата. На пример, при 20 °C, K_w е $6,809 \cdot 10^{-15}$, но при 30 °C, K_w е $1,469 \cdot 10^{-14}$. При температура на стандардна состојба од 25 °C, K_w е $1,008 \cdot 10^{-14}$, што е доволно блиско до $1,00 \cdot 10^{-14}$, така што втората вредност може да се користи со занемарлива грешка.

pH скала Од равенката 6.10 произлегува дека концентрациите од H_3O^+ и OH^- се поврзани. Ако за еден раствор е познато $[\text{H}_3\text{O}^+]$, тогаш $[\text{OH}^-]$ може да се пресмета со употреба на равенката 6.10.

Пример
ПРИМЕР 6.2

Колку е $[\text{OH}^-]$ ако $[\text{H}_3\text{O}^+]$ е $6,12 \cdot 10^{-5} \text{ M}$?

РЕШЕНИЕ

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{6,12 \times 10^{-5}} = 1,63 \times 10^{-10}$$

Равенката 6.10 овозможува да се воспостави **pH** скала која ќе ја покажува киселоста на растворите. Кога концентрациите од H_3O^+ и OH^- се еднакви, растворот е ни кисел ни базен, односно, растворот е неутрален. Оттука

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$$

и со замена во равенката 6.10, се добива

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+]^2 = 1,00 \times 10^{-14}$$

pH

Дефинирана како $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

Со решавање по $[H_3O^+]$

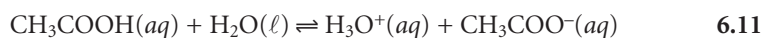
$$[H_3O^+] = \sqrt{1,00 \times 10^{-14}} = 1,00 \times 10^{-7}$$

Неутрален раствор има концентрација на хидрониум јони од $1,00 \cdot 10^{-7}$ М и рН од 7,00*. За растворот да биде кисел, концентрацијата од H_3O^+ треба да биде поголема од онаа на OH^- , или

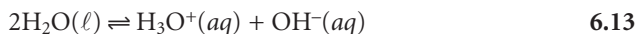
$$[H_3O^+] > 1,00 \times 10^{-7} \text{ М}$$

Според тоа, рН на киселите раствори треба да биде помала од 7,00. Од друга страна, базните раствори ќе имаат рН поголема од 7,00. Слика 6.3 ја покажува рН скалата заедно со рН вредности за некои карактеристични раствори.

Пресметување на вредности за K_a и K_b За киселините и базите, корисно е да се запомни дека јачината на базата е реципрочна со јачината на нејзината конјугирана киселина. На пример, реакција на дисоцијација на оцетната киселина и ацетатот.



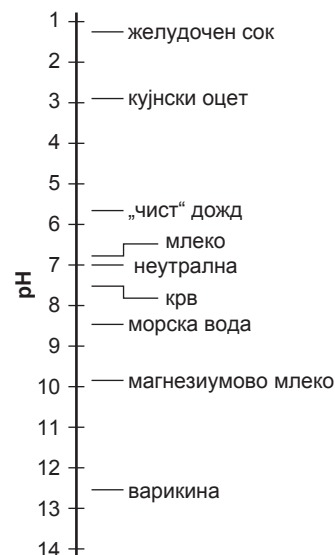
Ако се соберат двете реакции, се добива



Константата на рамнотежа за равенката 6.13 е K_w . Бидејќи равенката 6.13 е добиена со собирање на две реакции, 6.11 и 6.12, K_w исто така може да се изрази како производ од K_a на CH_3COOH и K_b на CH_3COO^- . Оттука, за слаба киселина, HA , и нејзина конјугирана слаба база, A^- , се добива

$$K_w = K_a \times K_b \quad 6.14$$

Оваа релација помеѓу K_a и K_b го поедноставува подредувањето на константите на дисоцијација на киселините и базите. Константите на дисоцијација, за мноштво од слаби киселини се прикажани во прилог 3Б. Соодветните вредности од K_b за нивните конјугирани слаби бази се определуваат со употреба на равенството 6.14.



Слика 6.3
рН скала што ги покажува вредностите за карактеристични раствори.

ПРИМЕР 6.3

Употребувајќи го прилог 3Б, пресметај ги следните константи на рамнотежа

(а) K_b за пиридин, C_5H_5N

(б) K_b за дихидрогенфосфат, $H_2PO_4^-$

РЕШЕНИЕ

$$(a) K_{b,C_5H_5N} = \frac{K_w}{K_{a,C_5H_5NH^+}} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{5,90 \times 10^{-6}} = 1,69 \times 10^{-9}$$

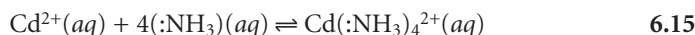
$$(б) K_{b,H_2PO_4^-} = \frac{K_w}{K_{a,H_3PO_4}} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{7,11 \times 10^{-3}} = 1,41 \times 10^{-12}$$

*Употребата на р-функција за изразување на концентрација е опфатена во поглавје 2

6Г.3 Реакции на градење на комплекси

Поопшта дефиниција за киселини и бази била предложена од G. N. Lewis (1875-1946) во 1923. Дефиницијата од Brønsted – Lowry за киселини и бази е поврзана со протон-донирачкото својство на киселините и протон-акцептирачкото својство на базите. Теоријата на Lewis, од друга страна, употребува кинезе и создавање на ковалентни врски за да ги опише карактеристиките на киселините и базите. Во овој приод, киселината е акцептор на електронска двојка, а базата е донор на електронска двојка. Иако теоријата на Lewis може да се примени за разгледување на киселинско-базните реакции, таа е покорисна при разгледување на реакциите на образување на комплекси помеѓу метални јони и лиганди.

Следната реакција помеѓу металниот јон Cd^{2+} и лигандот NH_3 е типична реакција на градење на комплекси.



Производот од оваа реакција се нарекува метал-лиганден комплекс. При пишувањето на оваа реакција, амонијакот се запишува како :NH_3 за да се нагласи двојката електрони што ги донира на Cd^{2+} . Во наредните реакции ова обележување се изоставува.

Формирањето на метал-лиганд комплекс се опишува со константата на комплексобразување, K_f . Реакцијата на градење на комплекси помеѓу Cd^{2+} и NH_3 , на пример, ја има следната константа на рамнотежа

$$K_f = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 5,5 \times 10^7 \quad 6.16$$

Обратната реакција од реакцијата 6.15 се нарекува реакција на дисоцијација и се карактеризира со **константа на дисоцијација**, K_d , која е реципрочна од K_f .

Многу реакции на градење на комплекси се случуваат во неколку степени. На пример, реакцијата помеѓу Cd^{2+} и NH_3 вклучува четири сукцесивни реакции



Ова создава проблеми бидејќи во овој случај не е јасно која реакција е опишана со константата на комплексобразување. За да се избегне двосмисленоста, константите на комплексобразување се поделени во две категории. **Последователни константи на комплексобразување**, кои се обележуваат како K_i за i -тиот степен, и опишуваат последователна адиција на лиганд на метал-лигандниот комплексот, формиран во претходниот степен. Оттука, константите на рамнотежа за реакциите 6.17-6.20 се K_1 , K_2 , K_3 и K_4 , соодветно. Вкупна, или **кумулативна константа на комплексобразување**, која се обележува како β_i , ја опишува адицијата на i лиганди на слободниот метален јон. Според тоа, изразот за константата на рамнотежа даден во равенството 6.16 точно се поистоветува со β_4 , кога

$$\beta_4 = K_1 \times K_2 \times K_3 \times K_4$$

Општо

$$\beta_i = K_1 \times K_2 \times \dots \times K_i$$

Сукцесивните и кумулативните константи на формирање за одбрани метал-лиганд комплекси се дадени во прилог 3В.

лиганд

Lewis-ова база која се сврзува со метален јон

константа на комплексобразување

Рамнотежана константа, за реакција во која металот и лигандот образуваат метал лиганден комплекс (K_f)

константа на дисоцијација

Константата на рамнотежа за реакцијата во која метал-лиганд комплекс дисоцира при што се добива некомплексан метален јон и лиганд (K_d).

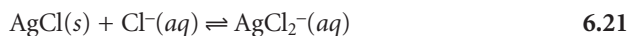
последователни константа на комплексобразување

Константата на формирање на метал-лиганден комплекс во кој само еден лиганд е додаден на металниот јон или на метал-лигандниот комплексот (K_i).

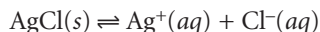
кумулативна константа на комплексобразување

Константа на формирање на метал-лиганден комплекс во кој два или повеќе лиганди се истовремено додадени на металниот јон или на метал-лигандниот комплексот (β_i).

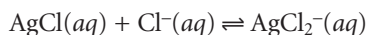
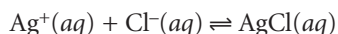
Константите на рамнотежа за реакциите на градење на комплекси кои вклучуваат цврсти супстанции се дефинираат со комбинација на соодветни изрази за K_{sp} и K_f . На пример, растворливоста на $AgCl$ се зголемува во присуство на вишок од хлориди како резултат на следнава реакција на градење комплекси



Оваа реакција може да се подели во три реакции за кои константите на рамнотежа се познати – растворливоста на $AgCl$, запишана преку нејзиниот K_{sp}



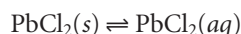
и последователното формирање на $AgCl_2^-$, запишано преку K_1 и K_2



Според тоа, константата на рамнотежа за реакцијата 6.21 е еднаква со $K_{sp} \cdot K_1 \cdot K_2$.

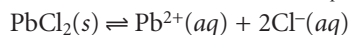
ПРИМЕР 6.4

Опреди ја вредноста на константата на рамнотежа за реакцијата

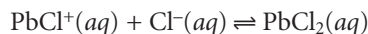
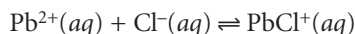


РЕШЕНИЕ

Оваа реакција може да се опише со три реакции. Првата од овие реакции е растворливоста на $PbCl_2$, опишана преку нејзиниот K_{sp} ,



а втората и третата се последователно формирање на $PbCl_2(aq)$, опишана преку K_1 и K_2

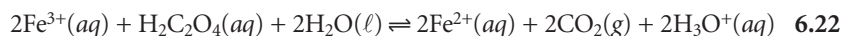


Употребувајќи ги вредностите за K_{sp} , K_1 и K_2 од прилозите 3А и 3В, константата на рамнотежа ќе биде

$$K = K_{sp} \times K_1 \times K_2 = (1,7 \times 10^{-5})(38,9)(1,62) = 1,1 \times 10^{-3}$$

6Г.4 Оксидационо-редукциони реакции

Во реакциите на градење на комплекси, луисовската база донира електронска двојка на луисовската киселина. Во оксидационо-редукционите реакции, познати и како **редокс реакции**, електроните не се заеднички, но се пренесени од еден реактант на друг. Како резултат на овој пренос на електрони, некои од елементите вклучени во реакцијата претрпуваат промена во оксидационата состојба. Соединенијата кои претрпуваат зголемување на нивната оксидациона состојба се оксидирани, додека оние кои претрпуваат намалување на нивната оксидациона состојба се редуцирани. На пример, во следната редокс реакција помеѓу Fe^{3+} и оксална киселина, $H_2C_2O_4$, железото се редуцира, бидејќи неговата оксидациона состојба се менува од +3 во +2.



редокс реакции

Реакции на пренос на електрони.

оксидација

Губење на електрони.

редукција

Добивање на електрони.

редуктор

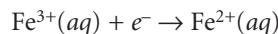
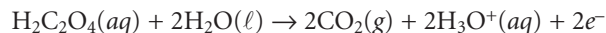
Соединенија кои донираат електрони на други соединенија

оксиданс

Соединенија кои примаат електрони од друго соединение

Оксалната киселина, од друга страна, се оксидира, бидејќи оксидационата состојба од јаглородот се зголемува од +3 во $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до +4 во CO_2 .

Редокс реакциите, како она што е покажана во равенката 6.22, можат да се поделат во одделни полуреакции кои индивидуално ги прикажуваат процесите на **оксидација** и **редукција***.



Меѓутоа, важно е да се запомни дека реакциите на оксидација и редукција секогаш се случуваат во двојки. Според конвенција, соединенијата кои се оксидираат се викаат **редуктори**, бидејќи обезбедуваат електрони за полуреакција на редукција. Спротивно, соединенијата кои се редуцираат се викаат **оксиданси**. Според тоа, во реакцијата 6.22, Fe^{3+} е оксиданс, а $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ е редуктор.

И продуктите од една редокс реакција, имаат редокс својства. На пример, Fe^{2+} во реакцијата 6.22 може да биде оксидиран до Fe^{3+} , додека CO_2 може да биде редуциран до $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Познајмувајќи дел од терминологијата од киселинско-базната хемија, Fe^{2+} може да го наречеме конјугиран редуктор на оксидансот Fe^{3+} , а CO_2 конјугиран оксиданс на редукторот $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

За разлика од реакциите што до сега се разгледувани, рамнотежната положба за редокс реакциите ретко се изразува преку константата на рамнотежа. Бидејќи редокс реакциите вклучуваат пренос на електрони од редукторот на оксидансот, погодно е да се земе предвид термодинамиката на реакцијата во однос на електронот.

Слободната енергија, ΔG , поврзана со движењето на полнеж, Q , со потенцијал, E , е дадена со

$$\Delta G = EQ$$

Полнежот е пропорционален со бројот на електрони што се движат. За реакција, каде еден мол од реактант се оксидира или редуцира, полнежот, во кулони, е

$$Q = nF$$

каде n е бројот на молови од електрони по мол реактант, а F е Faraday-ева константа ($96\,485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$). Според тоа, промената во слободната енергија (J/mol) за редокс реакција е

$$\Delta G = -nFE \quad 6.23$$

каде ΔG има единици џул на мол. Појавувањето на знакот минус во равенството 6.23 е поради разликите во договорот за запишување на фаворизираната насока на реакциите. Во термодинамиката, реакциите се фаворизирани кога ΔG е негативно, а редокс реакциите се фаворизирани кога E е позитивно.

Односот помеѓу електрохемискиот потенцијал и концентрацијата на реактантите и продуктите може да се добие со замена на равенката 6.23 во равенката 6.3

$$-nFE = -nFE^\circ + RT \ln Q$$

каде E° е електрохемискиот потенцијал при услови на стандардна состојба. Ако се подели со $-nF$ се добива добро познатата **Nernst-ова равенка**.

Nernst-ова равенка

Равенка која ги поврзува електрохемискиот потенцијал и концентрацијата на продуктите и реактантите

*Поделбата на редокс реакцијата во полуреакции е корисно при изедначување на реакцијата. Една метода за изедначување на редокс реакција е прикажан во прилог 4

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Со замена на соодветните вредности за R и F, и при претпоставка дека температурата е 25 °C (298 K), со премин од ln во log*

$$E = E^{\circ} - \frac{0.05916}{n} \log Q \quad 6.24$$

Стандардниот електрохемиски потенцијал E° , обезбедува алтернативен начин на запишување на константите на рамнотежа за редокс реакциите. Бидејќи реакција во рамнотежа има ΔG еднаква на нула, електрохемискиот потенцијал, E , исто така, треба да биде нула. Со замена во равенството 6.24 и ако се изврши преуредување се добива

$$E^{\circ} = \frac{RT}{nF} \log K \quad 6.25$$

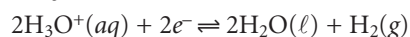
Стандардните потенцијали на хемиски реакции обично не се табелирани за хемиски реакции, но се пресметуваат употребувајќи ги стандардните потенцијали за полуреакциите на оксидација, E°_{ox} , и редукција, E°_{red} . По договор, стандардните потенцијали се пресметуваат за полуреакциите на редукција и E° за една реакција се пресметува на следниот начин

$$E^{\circ}_{\text{reac}} = E^{\circ}_{\text{red}} - E^{\circ}_{\text{ox}}$$

каде E°_{red} и E°_{ox} се стандардни редукциони потенцијали.

Бидејќи потенцијалот за една полуреакција не може да се измери, по договор се зема стандардниот потенцијал за референтната полуреакција да е еднаков на нула. Сите останати редукциони потенцијали се мерат во однос на овој талон.

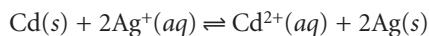
Стандардната полуреакција е



Прилог 3Г содржи листа од стандардни редукциони потенцијали за определени соединенија. Колку попозитивен е стандардниот редукционен потенцијал, толку повеќе ќе биде фаворизирана реакцијата на редукција, при стандардни услови. Поради тоа, при стандардни услови, редукцијата на Cu^{2+} до Cu ($E^{\circ}=+0,3419$) е повеќе фаворизирана од редукцијата на Zn^{2+} до Zn ($E^{\circ}=-0,7618$).

ПРИМЕР 6.5

Пресметај (а) стандарден потенцијал, (б) константата на рамнотежа, и (в) потенцијал кога $[\text{Ag}^+]=0,020$ M и $[\text{Cd}^{2+}]=0,050$ M, за следната реакција која се одвива на 25 °C.



РЕШЕНИЕ

(а) Во оваа реакција, Cd е подложен на оксидација, а Ag^+ е подложен на редукција. Според тоа, стандардниот потенцијал на ќелијата е

$$E^{\circ} = E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E^{\circ}_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = 0.7996 \text{ V} - (-0.4030 \text{ V}) = 1.2026 \text{ V}$$

(б) За да се пресмета константата на рамнотежа, се заменуваат вредностите за стандардниот потенцијал и бројот на електрони во равенката 6.25.

$$1.2026 = \frac{0.05916}{2} \log K$$

* $\ln(x) = 2,303 \log(x)$, се добива потенцијалот во волти

Решавајќи за константата на рамнотежа K се добива

$$\log K = 40,6558$$

$$K = 4,527 \times 10^{40}$$

(в) Потенцијалот на систем кога $[\text{Ag}^+]$ е $0,020 \text{ M}$ и $[\text{Cd}^{2+}]$ е $0,050 \text{ M}$ се пресметува употребувајќи ја равенката 6.24 применувајќи ја соодветната релација за реакциониот количник Q .

$$\begin{aligned} E &= E^\circ - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Ag}^+]^2} \\ &= 1,2026 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{(0,050)}{(0,020)^2} \\ &= 1,14 \text{ V} \end{aligned}$$

6Д Принцип на Le Châtelier

Рамнотежната положба за било која реакција е дефинирана со определена константа на рамнотежа, а не со определена комбинација од концентрации на реактантите и продуктите. Ова произлегува од изразот за константата на рамнотежа, за дисоцијација на оцетна киселина.

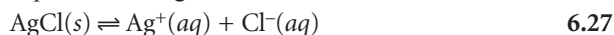
$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \times 10^{-5} \quad 6.26$$

Како равенка со три променливи, равенката 6.26 нема единствено решение за концентрациите од CH_3COOH , CH_3COO^- и H_3O^+ . При константна температура, различни раствори од оцетна киселина може да имаат различни вредности за $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$ и $[\text{CH}_3\text{COOH}]$, но секогаш ќе ја имаат истата вредност за K_a .

Ако раствор од оцетна киселина во рамнотежа се извади од рамнотежа со додавање на натриум ацетат, се зголемува $[\text{CH}_3\text{COO}^-]$, што навестува очигледно зголемување на вредноста на K_a . Бидејќи K_a останува константна, концентрацијата на сите три соединенија во равенката 6.26 ќе се променат на начин што ја воспоставува првобитната вредност на K_a . Во овој случај, рамнотежата повторно се воспоставува преку парцијалната реакција на CH_3COO^- и H_3O^+ при што се добива дополнително количество CH_3COOH .

Констатацијата дека систем во рамнотежа реагира на промената со поместување на рамнотежата во насока што ја отстранува промената, е формализирана како **принцип на Le Châtelier**. Еден од најчестите промени кои може да се извршат врз реакција во рамнотежа е да се промени концентрацијата на реактантот или продуктот. Беше покажано дека, во случајот со натриум ацетат и оцетна киселина, додавањето на продукт во реакционата смеша при рамнотежа, претвора дел од продуктите во реактанти. Во овој пример, системот е изваден од рамнотежа со додавање на продукт, а промената се намалува со делумно реагирање на вишокот од продукт. Додавањето на оцетна киселина има спротивен ефект, делумно го преобразува вишокот од оцетна киселина во ацетат.

Во првиот експеримент, промената врз рамнотежата беше предизвикана директно. Исто така, возможно е концентрационата промена да се предизвика индиректно. На пример, рамнотежа на растворливост од AgCl



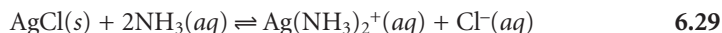
принцип на Le Châtelier

Кога еден систем, е изваден од рамнотежа, се враќа во неговата рамнотежна состојба реагирајќи на начин што води до поништување на настанатата промена.

Ефектот врз растворливоста на AgCl со додавање на AgNO_3 е очигледен,* но каков е ефектот на додавањето на лиганд кој образува стабилен, растворлив комплекс со Ag^+ ? Амонијакот, на пример, реагира со Ag^+ на следниот начин



Додавањето на амонијак ја намалува концентрацијата на Ag^+ поради образувањето на $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ комплекс. За возврат, со намалување на концентрацијата од Ag^+ се зголемува растворливоста од AgCl бидејќи според реакцијата 6.27 повторно се воспоставува рамнотежната позиција. Со собирање на двете реакции (6.27 и 6.28) се гледа дека амонијакот е реактант и се разјаснува неговиот ефект врз растворливоста од AgCl .



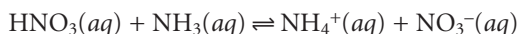
Пример

ПРИМЕР 6.6

Како се менува растворливоста од AgCl ако HNO_3 се додаде на растворот во рамнотежа, дефиниран со реакцијата 6.29?

РЕШЕНИЕ

Азотната киселина е јака киселина која реагира со амонијакот, како што е прикажано



Додавањето на азотна киселина ја намалува концентрацијата од амонијак. Намалувањето на концентрацијата од амонијак предизвикува реакцијата 6.29 да се помести во лево (од создавање на продукти во создавање на реактанти), со што се намалува растворливоста на AgCl .

Зголемувањето или намалувањето на парцијалниот притисок на гас е исто со зголемување или намалување на концентрација.†

Ефектот врз рамнотежната положба од реакцијата може да се разгледува како во претходниот пример за водни раствори. Бидејќи концентрацијата на гасот зависи од неговиот парцијален притисок, а не од вкупниот притисок на системот, додавање или отстранување на инертен гас нема ефект врз рамнотежната положба на реакцијата во гасна фаза.

Многу реакции вклучуваат реактанти и продукти кои се распределени во растворувач. Ако количината од растворувач се промени, со разрежување или концентрирање на растворот, концентрацијата од сите реактанти и продукти ќе се намали или ќе се зголеми. Ефектот на овие промени во концентрацијата не се интуитивно очигледни како што се оние кога концентрацијата на еден реактант или продукт се менува. На пример, каков ефект има разрежувањето врз рамнотежната позиција на формирање на сребро-аммин комплексите во водна средина (реакција 6.28). Константата на рамнотежа за оваа реакција е

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}}}{[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2} \quad 6.30$$

* Додавањето на AgNO_3 ја намалува растворливоста на AgCl .

† Релацијата помеѓу притисокот и концентрацијата може да се добие од законот за идеални гасови. Тргувајќи од $PV=nRT$ количинската концентрација се изразува како

$$\text{количинската концентрација} = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

Се разбира, претпоставка е дека се работи за идеален гас (што често е разумна претпоставка при нормални лабораториски услови)

каде индексот „eq“ е вклучен за разјаснување. Ако дел од овој раствор се разреди со еднаков волумен вода, секој од концентрационите членови во равенството 6.30 е поделен на половина. Според тоа, реакциониот количник преминува во

$$Q = \frac{(0,5)[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}}}{(0,5)[\text{Ag}^+]_{\text{eq}}(0,5)^2[\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2}$$

кое може да се запише како

$$Q = \left(\frac{0,5}{(0,5)^3} \right) \left(\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]_{\text{eq}}}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]_{\text{eq}}^2} \right) = 4 \times \beta_2$$

Бидејќи Q е поголем од β_2 , рамнотежата ќе треба повторно да се воспостави со поместување на реакцијата во лево, намалувајќи ја концентрацијата од $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Понатаму, оваа нова рамнотежна позиција лежи кон страната на рамнотежната реакција со најголем број на растворени супстанции (еден Ag^+ јон и две молекули од NH_3 наспроти еден метал-лиганд комплекс). Ако растворот од $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ се концентрира, со испарување на дел од растворувачот, рамнотежата повторно ќе се воспостави во спротивна насока. Ова е општ заклучок кој што може да се примени на било која реакција, независно дали се наоѓа во гасна, во течна или во цврста фаза. Зголемување на волуменот секогаш ја фаворизира насоката при која се добиваат најголем број честички, а намалувањето на волуменот ја фаворизира насоката при која се добиваат најмалку честички. Ако бројот на честички е ист од обете страни на рамнотежата, тогаш промената на волуменот не влијае врз рамнотежната положба.

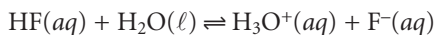
6Г Скалести дијаграми

Кога се развива или оценува една аналитичка метода, често е важно да се разбере како хемијата ефективно влијае на резултатот. Покажано беше, на пример, дека додавањето на NH_3 во раствор од Ag^+ е не е вистинска постапка ако треба да се изолира Ag^+ од талогот од AgCl (реакција 6.29). Еден од основните извори на определени методски грешки е неземањето предвид на потенцијалните хемиски влијанија.

Во овој дел се воведува **скалест дијаграм**, едноставна графичка алатка за проценка на хемијата што се случува за време на една анализа¹. Со употреба на скалести дијаграми се утврдува какви реакции се случуваат кога неколку реагенси се комбинираат, се предвидува приближниот состав на системот во рамнотежа и да се оценува како промената на условите во растворот може да влијае на резултатот.

6Г.1 Скалест дијаграм за киселинско-базна рамнотежа

Како пример за конструирање на скалест дијаграм, дадена е киселинско-базната рамнотежа помеѓу HF и F^-



за која константата на дисоцијација на киселината е

$$K_{a,\text{HF}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

Ако се логаритмира од двете страни и се помножи со -1 , се добива

$$-\log K_{a,\text{HF}} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] - \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]}$$

скалест дијаграм

Визуелна алатка за оценување на систем во рамнотежа

Конечно, заменувајќи ги негативните логаритамски членови со р-функции и по мало средување, се добива

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + \log \frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} \quad 6.31$$

Со разгледување на равенството 6.31, се стекнува увид за односот помеѓу pH и релативните количества од F⁻ и HF во рамнотежа. Ако концентрациите од F⁻ и HF се еднакви, тогаш равенството 6.31 се сведува на

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a,HF}} = -\log(K_{\text{a,HF}}) = -\log(6,8 \times 10^{-4}) = 3,17$$

За концентрации од F⁻ поголеми од оние на HF, логаритамскиот член во равенството 6.31 е позитивен

$$\text{pH} > \text{p}K_{\text{a,HF}} \quad \text{или} \quad \text{pH} > 3,17$$

Ова е разумно очекување, бидејќи концентрацијата од конјугираната база на флуороводородната киселина, F⁻, се зголемува со зголемување на pH. Слично резонирање покажува дека концентрацијата од HF ја надминува онаа од F⁻ кога

$$\text{pH} < \text{p}K_{\text{a,HF}} \quad \text{или} \quad \text{pH} < 3,17$$

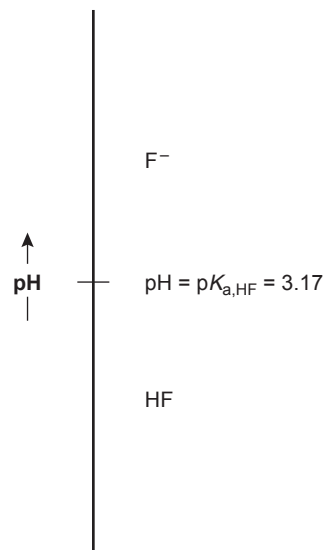
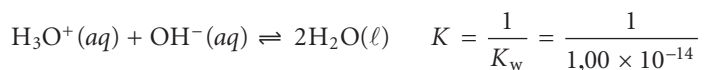
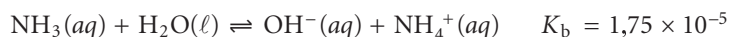
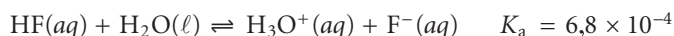
Сега се конструира скалест дијаграм за HF (Слика 6.4). Скалестиот дијаграм се состои од вертикална скала на pH вредности ориентирани така што помалите (повеќе кисели) pH нивоа се на дното, а поголемите (повеќе базни) pH нивоа на врвот. Хоризонтална линија се црта на pH еднаква со pK_{a,HF}. Оваа линија, или скалило, го дели растворот во области каде секоја од двете конјугирани форми од HF ќе доминираат. Разгледувајќи го скалестиот дијаграм, се гледа дека при pH од 2,5 доминантна форма на флуороводородната киселина е HF. Ако се додаде доволно база во растворот, така што pH да се зголеми до 4,5, доминантна форма станува F⁻.

Слика 6.5 покажува втор скалест дијаграм кој содржи информации за HF/F⁻ и NH₄⁺/NH₃. Од овој скалест дијаграм се гледа дека ако pH е помала од 3,17, доминантно соединенија се HF и NH₄⁺. За pH помеѓу 3,17 и 9,24 доминантни соединенија се F⁻ и NH₄⁺, додека над pH од 9,24 доминантни соединенија се F⁻ и NH₃.

Скалестите дијаграми се особено корисни при проценка на реактивноста на киселините и базите. Киселина и база не можат да коегзистираат ако нивните поединечни области на доминација не се препокриваат. Ако се измеша раствори од NH₃ и HF, се случува реакцијата

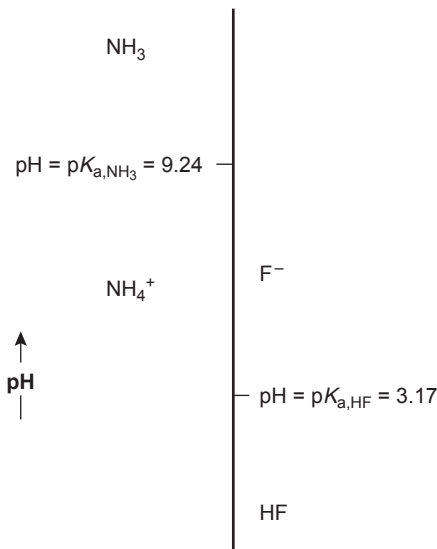


бидејќи областите на доминација од HF и NH₃ не се препокриваат. Со пресметување на константата на рамнотежа за реакцијата 6.32 се покажува дека овој заклучок е разумен. За да може тоа да се направи, потребни се следните три реакции и нивните константи на рамнотежа.



Слика 6.4

Скалест дијаграм за HF кој ги покажува областите на застапеност на HF и F⁻.



Слика 6.5

Скалест дијаграм за HF и NH₃.

Ако се соберат овие три реакции, се добива реакцијата 6.32, за која константата на рамнотежа е

$$K = \frac{K_a K_b}{K_w} = \frac{(6,8 \times 10^{-4})(1,75 \times 10^{-5})}{(1,00 \times 10^{-14})} = 1,19 \times 10^6$$

Бидејќи константата на рамнотежа е значително поголема од 1, рамнотежната положба на реакцијата лежи на десно. Овој заклучок е општ и се применува кај сите скалести дијаграми. Следниот пример покажува како може да се примени скалестиот дијаграм од слика 6.5 за проценка на составот на било кој раствор подготвен со мешање на раствори од HF и NH₃.

Пример

ПРИМЕР 6.7

Предвиди го pH и составот на растворот подготвен со додавање на 0,090 mol од HF во 0,040 mol од NH₃.

РЕШЕНИЕ

Бидејќи HF е присутна во вишок и реакцијата помеѓу HF и NH₃ е фаворизирана, NH₃ ќе реагира и ќе се добие NH₄⁺. При рамнотежа, всушност нема NH₃ и

$$\text{Молови NH}_4^+ = 0,040 \text{ mol}$$

Претворањето на NH₃ во NH₄⁺ троши 0,040 mol од HF; според тоа

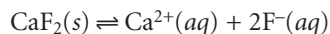
$$\text{Молови HF} = 0,900 - 0,400 = 0,500 \text{ mol}$$

$$\text{Молови F}^- = 0,040 \text{ mol}$$

Според скалестиот дијаграм за овој систем (види слика 6.5), pH = 3,17 се добива кога има еднакво количество од HF и F⁻. Бидејќи има повеќе HF отколку F⁻, pH ќе биде малку помало од 3,17. Слично резонирање ќе покаже дека мешање на 0,090 mol од NH₃ и 0,040 mol од HF дава раствор со pH малку поголемо од 9,24.

Ако областите на присуство за киселината и базата меѓусебно се препокриваат, тогаш практично не се случува реакција. На пример, ако се измешаат раствори од NaF и NH₄Cl, се очекува да нема значителна промена во количеството од F⁻ и NH₄⁺. pH на смешата мора да биде помеѓу 3,17 и 9,24. Бидејќи F⁻ и NH₄⁺ може да коегзистираат во широка pH област, не може да се даде конкретно предвидување за pH на растворот.

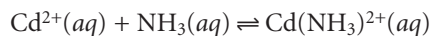
Скалестиот дијаграм за HF/F⁻ може да се употреби и за оценка на pH ефектот врз другите рамнотежи кои вклучуваат HF или F⁻. На пример, растворливоста на CaF₂ е влијаена од pH бидејќи F⁻ е слаба база.



Според принципот на Le Châtelier, растворливоста на CaF₂ ќе се зголеми ако F⁻ е претворен во HF. За да се намали растворливоста на CaF₂ се контролира pH на растворот така што F⁻ да е доминантното соединение. Од скалестиот дијаграм се гледа дека одржување на pH над 3,17 овозможува минимални загуби поради растворливост.

6Г.2 Скалести дијаграми за рамнотежи на градење на комплекси

Истите принципи употребени за конструирање и интерпретација на скалести дијаграми за киселинско-базната рамнотежа може да се применат на рамнотежа на метал-лиганд комплексите. За реакциите на градење на комплекси, скалата од скалестите дијаграми е дефинирана со концентрацијата од некомплексираниот, или слободен лиганд, pL. Употребувајќи го формирањето на $\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$ како пример



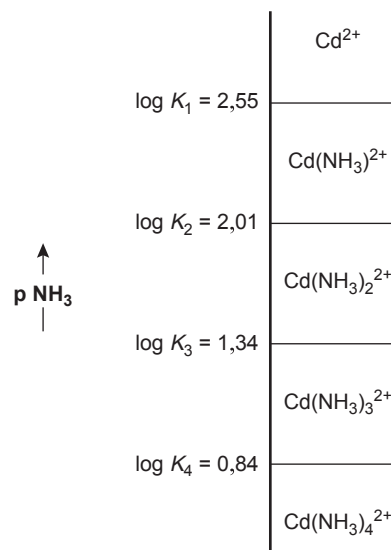
лесно може да се покаже дека разделувачката линија помеѓу доминантните области за Cd^{2+} и $\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$ е $\log(K_1)$.

$$K_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{NH}_3]}$$

$$\log(K_1) = \log \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} - \log[\text{NH}_3]$$

$$\log(K_1) = \log \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} + \text{pNH}_3$$

$$\text{pNH}_3 = \log(K_1) + \log \frac{[\text{Cd}^{2+}]}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}]}$$



Бидејќи K_1 за $\text{Cd}(\text{NH}_3)^{2+}$ е $3,55 \cdot 10^2$, $\log(K_1)$ е 2,55. Според тоа, за pNH_3 поголемо од 2,55 (концентрација од NH_3 помала од $2,8 \cdot 10^{-3}$ M), Cd^{2+} е доминантно соединение. Комплетен скалест дијаграм за метал-лиганд комплексите од Cd^{2+} и NH_3 е прикажан на слика 6.6.

Слика 6.6

Скалест дијаграм за метал-лиганд комплексите на Cd^{2+} и NH_3 .

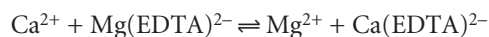
Пример

ПРИМЕР 6.8

Употребувајќи го скалестиот дијаграм на слика 6.7, предвиди го резултатот од додавањето на 0,080 mol од Ca^{2+} во 0,060 mol од $\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$. EDTA е кратенка за лигандот етилендиаммин оцетна киселина (EthyleneDiamineTetraAcetic acid).

РЕШЕНИЕ

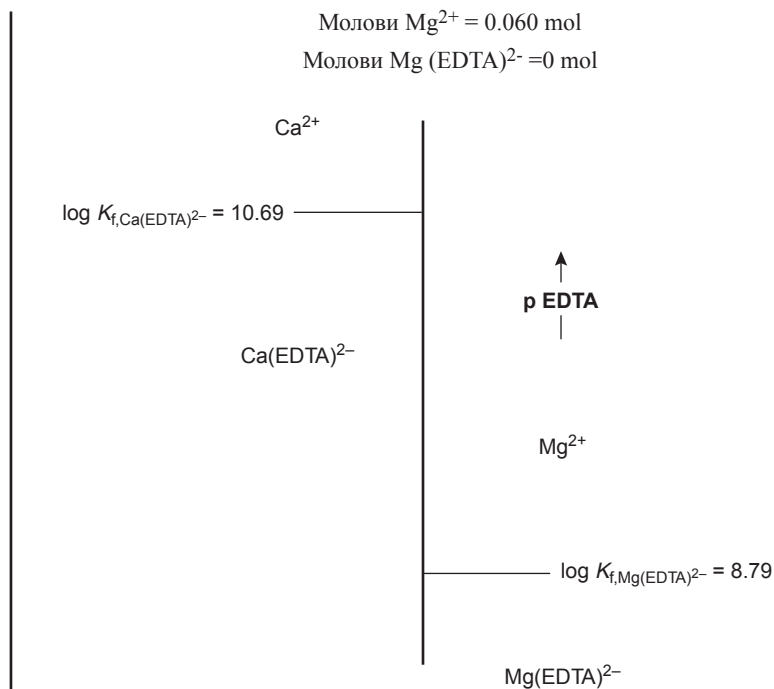
Доминантните области за Ca^{2+} и $\text{Mg}(\text{EDTA})^{2-}$ не се препокриваат и поради тоа протекува следната реакција



Бидејќи има вишок од Ca^{2+} , составот на крајниот раствор е приближно

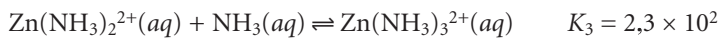
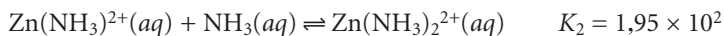
$$\text{Молови } \text{Mg}^{2+} = 0,080 - 0,060 \text{ mol} = 0,020 \text{ mol}$$

$$\text{Молови } \text{Mg}(\text{EDTA})^{2-} = 0,060 \text{ mol}$$

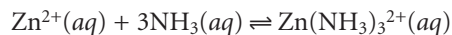
**Слика 6.7**

Скалест дијаграм за метал-лиганд комплексите на EDTA со Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Скалест дијаграм може да се конструира употребувајќи ги кумулативните константи на формирање наместо последователните константи на формирање. Првите три последователни константи на формирање за реакцијата на Zn^{2+} и NH_3



покажуваат дека формирањето на $\text{Zn(NH}_3\text{)}_3^{2+}$ е фаворизирано во однос на формирањето на $\text{Zn(NH}_3\text{)}_2^{2+}$ или $\text{Zn(NH}_3\text{)}^{2+}$. Според тоа, најдобро е рамнотежата да се претстави со кумулативната реакција на формирање



за која

$$\beta_3 = \frac{[\text{Zn(NH}_3\text{)}_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3} = 7,2 \times 10^6$$

Ако се логаритмира од двете страни, се добива

$$\log \beta_3 = \log \frac{[\text{Zn(NH}_3\text{)}_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}]} - 3 \log [\text{NH}_3]$$

$$pNH_3 = \frac{1}{3} \log \beta_3 + \frac{1}{3} \log \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn(NH_3)_3^{2+}]}$$

Концентрациите од Zn^{2+} и $Zn(NH_3)_3^{2+}$, според тоа, се еднакви кога

$$pNH_3 = \frac{1}{3} \log \beta_3 = \frac{1}{3} \log(7,2 \times 10^6) = 2,29$$

Целосен скалест дијаграм за системот Zn^{2+} – NH_3 е прикажан на слика 6.8.

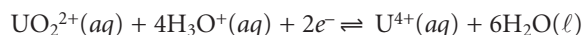
6.3 Скалест дијаграм за оксидационо-редукциона рамнотежа

Скалестите дијаграми можат да се употребат и за проценка на рамнотежните реакции во редокс системите. На слика 6.9 е прикажан типичен скалест дијаграм, за две полуреакции, во кој на скалата е нанесен електрохемискиот потенцијал, E . Областите на доминација се дефинирани со Nernst-овата равенка. Употребувајќи, како пример, полуреакција за Fe^{3+}/Fe^{2+} , се запишува

$$E = E^\circ - 0,05916 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = +0,771V - 0,05916 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

За попозитивни потенцијали во однос на стандардниот потенцијал, доминантно соединение е Fe^{3+} , додека Fe^{2+} доминира за потенцијали понегативни од E° . Ако горната реакција се разгледа во двојка со полуреакција Sn^{4+}/Sn^{2+} , се гледа дека Sn^{2+} може да се употреби за редукција на Fe^{3+} . Ако се додаде вишок од Sn^{2+} , потенцијалот на добиениот раствор ќе биде приближно +0,154 V.

Употребата на стандардни потенцијали за конструирање на скалест дијаграм може да е проблематично во случаи кога растворените супстанции не се со стандардни концентрации. Бидејќи концентрациите на редуцираните и оксидираните соединенија се во логаритамска форма, отстапувањата од стандардните концентрации се занемаруваат, кога полуреакциите кои ги споредуваме се меѓусебно разделени со најмалку 0,3 V.^{1b} Поделикатен проблем се јавува кога врз потенцијалот на полуреакција влијае концентрацијата на други соединенија. На пример, потенцијалот за следната полуреакција



зависи од pH на растворот. За дефинирање на областите на доминација во овој случај се користи Nernst-овата равенка

$$E = 0,327 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H_3O^+]^4}$$

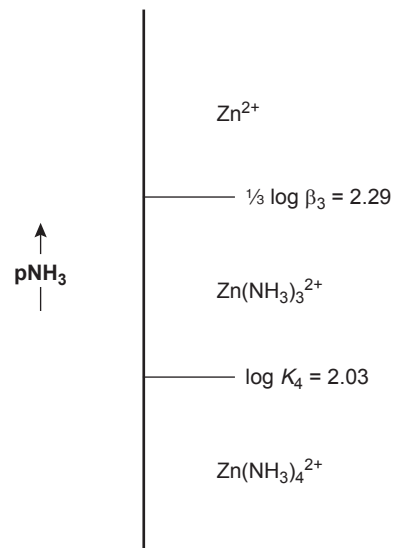
и се изоставува концентрацијата од H_3O^+ .

$$E = 0,327 + \frac{0,05916}{2} \log [H_3O^+]^4 - \frac{0,05916}{2} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}]}$$

Од оваа равенка се гледа дека области на доминација за UO_2^{2+} и U^{4+} се дефинирани со реакција чиј потенцијал е

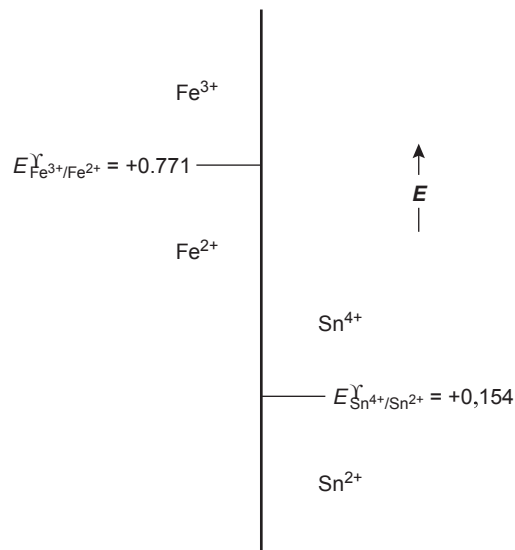
$$E = 0,327 + \frac{0,05916}{2} \log [H_3O^+]^4 = 0,327 - 0,1183 \text{ pH}$$

Слика 6.10 покажува како промената на pH влијае на степенот на полуреакцијата UO_2^{2+}/U^{4+} .



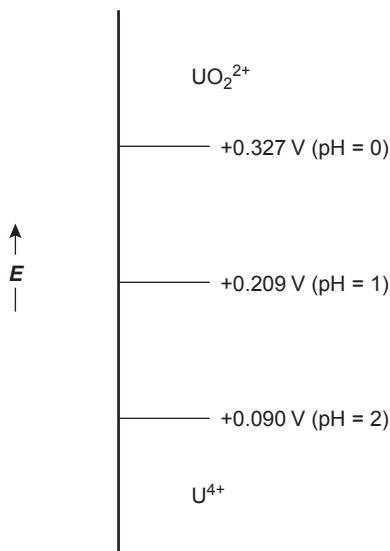
Слика 6.8

Скалест дијаграм за Zn^{2+} , $Zn(NH_3)_3^{2+}$ и $Zn(NH_3)_4^{2+}$, кој покажува како се вклучени кумулативните константи на формирање.



Слика 6.9

Скалест дијаграм за Fe^{3+}/Fe^{2+} и Sn^{4+}/Sn^{2+} реакции.

**Слика 6.10**

Скалест дијаграм кој покажува како промената на pH влијае врз областите на доминација за полуреакцијата $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$.

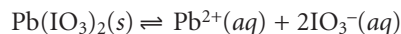
6Е Решавање на проблеми, за системи во рамнотежа

Скалестите дијаграми се применливи алатка за проценка на хемиската реактивност, давајќи разумна апроксимација за составот на хемискиот систем во рамнотежа. Кога е потребен поегзактен квантитативен опис на рамнотежните услови, не е доволен скалест дијаграм. Во таков случај се користи алгебарско решение. Проблеми од рамнотежи се решаваат и во други курсеви по хемија. Даден е пример на едноставен проблем и а потоа следат примери за покомплексни случаи.

6Е.1 Едноставен проблем: Растворливост на $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ во вода

Кога нерастворливо соединение, како што е $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, се додава во раствор, мал дел од цврстата супстанца се раствора. Рамнотежа се постигнува кога Pb^{2+} и IO_3^- ја постигнуваат концентрацијата потребна за задоволување на производот на растворливост од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$. Во рамнотежа, растворот е заситен со $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$. Како може да се определи концентрацијата на Pb^{2+} и IO_3^- и растворливоста од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ во заситен раствор, подготвен со додавање на $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ во дестилирана вода?

Се започнува со пишување на рамнотежната реакција



и нејзината константа на рамнотежа

$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = 2,5 \times 10^{-13} \quad 6.33$$

Во рамнотежата, два IO_3^- јони се добиваат за секој Pb^{2+} јон. Ако се претпостави дека количинската концентрација од Pb^{2+} во рамнотежа е x тогаш количинската концентрација од IO_3^- е $2x$. За следење на овие релации, се употребува следнава табела.

	$\text{PbI}_2(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+	$2\text{IO}_3^-(\text{aq})$
Почетна концентрација	цврста супстанца		0		0
Промена во концентрација	цврста супстанца		+x		+2x
Рамнотежна концентрација	цврста супстанца		0+x=x		0+2x=2x

Заменувајќи ја рамнотежната концентрација во равенката 6.33

$$(x)(2x)^2 = 2,5 \times 10^{-13}$$

и решавајќи, се добива

$$4x^3 = 2,5 \times 10^{-13}$$

$$x = 3,97 \times 10^{-5}$$

Рамнотежните концентрации од Pb^{2+} и IO_3^- , според тоа, се

$$[\text{Pb}^{2+}] = x = 4,0 \times 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{I}^-] = 2x = 7,9 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Бидејќи еден мол од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ содржи еден мол од Pb^{2+} , растворливоста од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ е иста со концентрацијата од Pb^{2+} ; според тоа, растворливоста од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ е $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ M}$.

6Е.2 Покомплексен проблем: Ефект на заеднички јон

Пресметување на растворливоста од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ во дестилирана вода е јасно бидејќи растворањето на цврстата супстанца е единствениот извор на Pb^{2+} и IO_3^- . Каква ќе биде растворливоста на $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ кога се додава на 0,10 М раствор од $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$? Пред да се постави и реши проблемот алгебарски, треба да се размисли за хемијата што се случува во овој систем и дали растворливоста од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ ќе се зголеми, ќе се намали или ќе остане иста. Развивањето на вакви навики е пожелно. Сознанието дека одговорите се разумни помага за изнаоѓање грешки во пресметките и дава повеќе самодоверба дека одговорот на некој проблем е точен.

Се започнува со правење на табела за следењето на концентрациите од Pb^{2+} и IO_3^- во овој систем.

	$\text{PbI}_2(\text{s})$	$\rightleftharpoons$	$\text{Pb}^{2+}(\text{aq})$	+	$2\text{IO}_3^-(\text{aq})$
Почетна концентрација	цврста супстанца		0		0
Промена во концентрација	цврста супстанца		+x		+2x
Рамнотежна концентрација	цврста супстанца		0,10+x=x		0+2x=2x

Со замена на рамнотежните концентрации во изразот за производот на растворливост (равенство 6.33)

$$(0,10 + x)(2x)^2 = 2,5 \times 10^{-13}$$

и со множење во делот од левата страна се добива

$$4x^3 + 0,40x^2 = 2,5 \times 10^{-13} \quad \mathbf{6.34}$$

Ова равенство е потешко за решавање отколку тоа за растворливоста на $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ во дестилирана вода и решението не е веднаш јасно. Точно решение на равенството 6.34 може да се добие со употреба на достапниот компјутерски софтвер и електронски табели.

Како може да се реши равенството 6.34 ако нема компјутер? Една можност е да се примени знаењето од хемија за да се упрости алгебрата. Според принципот на Le Châtelier, се очекува дека поголемата почетна концентрација од Pb^{2+} значително ќе ја намали растворливоста од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$. Во овој случај логично е да се очекува дека рамнотежната концентрација од Pb^{2+} ќе биде многу блиска до почетната концентрација; според тоа, следната апроксимација за рамнотежната концентрација од Pb^{2+} изгледа разумна

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,10 + x \approx 0,10 \text{ M}$$

Со замена во равенството 6.34

$$(0,10)(2x)^2 = 2,5 \times 10^{-13}$$

и решавајќи за x се добива

$$0,40x^2 = 2,5 \times 10^{-13}$$

$$x = 7,91 \times 10^{-7}$$

Пред да се прифати овој одговор, треба да се провери дали апроксимацијата е логична. Во овој случај апроксимацијата $0,10 + x \approx 0,10$ изгледа разумна бидејќи разликата помеѓу двете вредности е занемарлива. Според тоа, рамнотежните концентрации од Pb^{2+} и IO_3^- се

$$[\text{Pb}^{2+}] = 0,10 + x \approx 0,10 \text{ M}$$

$$[\text{I}^-] = 2x = 1,6 \times 10^{-6} \text{ M}$$

ефект на заеднички јон

Растворливоста на една тешко растворлива сол се намалува кога се внесува во раствор што веќе содржи еден од јоните од солта.

Растворливоста од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ е еднаква со додадената концентрација од Pb^{2+} во растворот или $7,9 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$. Како што би се очекувало, растворливоста од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ се намалува во присуство на раствор кој веќе содржи еден од неговите јони. Ова е познато како **ефект на заеднички јон**.

Како што е прикажано во следниот експеримент, постапката на правење и оценување на апроксимациите продолжува ако првата апроксимација доведува до неприфатлива голема грешка.

Пример

ПРИМЕР 6.9

Пресметај ја растворливоста од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ во $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$.

РЕШЕНИЕ

Ако со x се обележи промената во концентрацијата од Pb^{2+} , тогаш рамнотежните концентрации се

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-4} + x \quad [\text{IO}_3^-] = 2x$$

и

$$(1,0 \times 10^{-4} + x)(2x)^2 = 2,5 \times 10^{-13}$$

Се започнува со претпоставка дека

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-4} + x \oplus 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$$

и решавајќи за x , се добива вредност од $2,50 \cdot 10^{-5}$. Заменувајќи назад, се добива пресметаната концентрација од Pb^{2+} во рамнотежа

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-4} + 2,50 \times 10^{-5} = 1,25 \times 10^{-4} \text{ M}$$

вредност која се разликува за 25 % од апроксимацијата, дека рамнотежната концентрација е $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Оваа грешка изгледа неразумно голема. Тогаш, се прави нова претпоставка. Првата претпоставка дека концентрацијата од Pb^{2+} е $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ се покажа многу мала. Пресметаната концентрација од $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, според тоа, е можеби малку голема. Под претпоставка дека

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-4} + x \oplus 1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Со замена во равенството за производот на растворливост и решавајќи за x се добива

$$x = 2,28 \times 10^{-5}$$

или концентрација од Pb^{2+} во рамнотежа

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,0 \times 10^{-4} + (2,28 \times 10^{-5}) = 1,23 \times 10^{-4} \text{ M}$$

која се разликува од дадената претпоставена концентрација од $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ за 2,5 %. Оваа грешка изгледа разумна бидејќи почетната концентрација од Pb^{2+} е дадена единствено со две значајни цифри. Според тоа, конечното решение, до две значајни цифри, е

$$[\text{Pb}^{2+}] = 1,2 \times 10^{-4} \text{ M} \quad [\text{IO}_3^-] = 4,6 \times 10^{-5} \text{ M}$$

и растворливоста од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ е $2,3 \cdot 10^{-5} \text{ M mol/L}$. Овој итеративен пристап за решавање на равенката е познат како метода на последователни апроксимации.

6Е.3 Систематски пристап кон решавање на проблеми за системи во рамнотежа

Пресметувањето на растворливоста на $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ во раствор од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ беше потешко отколку пресметувањето на неговата растворливост во дестилирана вода. Меѓутоа, неопходните пресметки сè уште беа релативно лесни за организирање и претпоставката која беше употребена за поедноставување на проблемот беше прилично очигледна. Овој проблем беше релативно јасен бидејќи вклучува една константа на рамнотежа, растворливоста од $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$. Пресметувањето на составот на систем во рамнотежа, со многукратни рамнотежни реакции може да стане многу комплицирано. Во овој дел е прикажано како да се користи систематскиот пристап за поставување и решавање на проблеми од рамнотежи.

Како што името кажува, систематски пристап вклучува серија од чекори:

1. Запишете ги сите важни рамнотежни реакции и нивните изрази за константите на рамнотежа.
2. Пребројте го бројот на соединенија чии што концентрации се појавуваат во изразите за константите на рамнотежа; овие се единствените непознати. Ако бројот на непознати е еднаков со бројот на изрази за константите на рамнотежа, тогаш имате доволно информации за да го решите проблемот. Ако не, додатни равенства, базирани на еднаквост на маса и полнеж, мора да се напишат. Продолжувајте да додавате равенства сè додека имате ист број на равенства како и непознати.
3. Одлучете колку точен вашиот краен резултат треба да биде. Оваа одлука ќе влијае врз оценувањето на било која претпоставка која ќе ја направите за поедноставување на проблемот.
4. Комбинирајте ги равенствата за да решавате само за една непозната (вообичаено онаа за која сте најзаинтересирани да ја знаете). Секогаш кога е потребно, поедноставувај ја алгебрата со правење на соодветни претпоставки.
5. Кога ќе го добиеш крајниот резултат, не заоравај да ги провериш твоите претпоставки. Ако било која од твоите претпоставки се покаже дека е грешна, врати се во претходното ниво и продолжи со решавање. Проблемот е решен кога имаш одговор кој е во согласност со твоите претпоставки.

Освен равенствата за константите на рамнотежа, два други вида на равенства се користат во систематскиот пристап за решавање на проблемите за системи во рамнотежа. Првото од овие е **равенство на еднаквост на масите**, кое е едноставно израз за зачувување на масите. Во раствор од монопротонска слаба киселина, на пример, комбинираниите концентрации од конјугираната слаба киселина, HA , и конјугираната слаба база, A^- , мора да бидат еднакви со почетната концентрација од слабата киселина, c_{HA} .*

Вториот вид на равенство е **равенство на еднаквост на полнеж**. Равенството на еднаквост на полнеж е израз за електронеутралноста на растворот.

Вкупен позитивен полнеж од катјони = вкупен негативен полнеж од анјони

Математички, равенството за еднаквост на полнеж се запишува на следниот начин

$$\sum_{i=1}^n |(z^+) _i| \times [M^{z^+}] _i = \sum_{j=1}^m |(z^-) _j| \times [A^{z^-}] _j$$

каде $[M^{z^+}] _i$ и $[A^{z^-}] _j$ се, соодветно, концентрациите од i -тиот катјон и j -тиот анјон, а $(z^+) _i$ и $(z^-) _j$ се полнежите на i -тиот катјон и j -тиот анјон. Забележи дека концентрационите членови се множат со апсолутните вредности на полнежот од секој јон, бидејќи електронеутралноста значи еднаквост на полнеж, а не на концентрација

* Можеби се секаваш дека ова е разликата помеѓу формална концентрација и количинска концентрација).

равенство за еднаквост на масите

Равенство кое кажува дека масите се изедначени и дека вкупното количество од додадени соединенија во раствор мора да биде еднакво со збирот од количествата на сите негови можни форми присутни во растворот.

равенство на еднаквост на полнеж

Равенство кое кажува дека вкупната концентрација од позитивен полнеж во растворот мора да биде еднаква со вкупната концентрација од негативен полнеж.

Сите јони во растворот, дури и оние кои не се вклучени во било која рамнотежна реакција, мора да бидат вклучени во равенството за еднаквост на полнеж. Равенството на еднаквост на полнеж за воден раствор од $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ е

$$2 \times [\text{Ca}^{2+}] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-]$$

Се гледа дека концентрацијата од Ca^{2+} се множи со 2 и дека се вклучени и концентрациите од H_3O^+ и OH^- . Равенствата на еднаквост на полнеж мора внимателно да се пишуваат бидејќи секој јон во растворот треба да биде вклучен. Ова претставува проблем кога концентрацијата на еден јон во растворот се одржува константна со реагенси со непознат состав. На пример, во многу ситуации рН се одржува константна со употреба на пуфери. Ако составот на пуферот не е познат, тогаш равенство за еднаквост на полнеж не може да се запише.

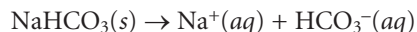
Пример

ПРИМЕР 6.10

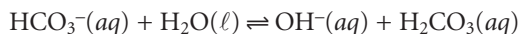
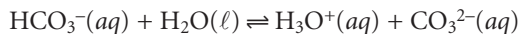
Запишете равенства за еднаквост на масите и полнеж за 0,10 М раствор од NaHCO_3 .

РЕШЕНИЕ

Со запишување на реакциите кои го контролираат составот на растворот, полесно се следи кои се соединенијата во раствор. Овие реакции се растворање на растворлива сол



и киселинско-базната реакција на HCO_3^- и H_2O



Равенствата за еднаквост на масите се

$$0,10 \text{ M} = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

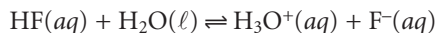
$$0,10 \text{ M} = [\text{Na}^+]$$

Равенството за еднаквост на полнеж е

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2 \times [\text{CO}_3^{2-}]$$

6Е.4 рН на монопротонска слаба киселина

За да го прикажеме систематскиот пристап, ќе пресметаме рН на 1,0 М HF. Две рамнотежи влијаат на рН на овој систем. Првата, и очигледна, е реакцијата на дисоцијација на киселината за HF

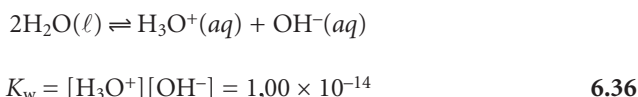


за која изразот за константа на рамнотежа е

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 6,8 \times 10^{-4}$$

6.35

Втората рамнотежна реакција е дисоцијацијата на вода, што е очигледна реакција,



Се јавуваат четири непознатите ($[\text{HF}]$, $[\text{F}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{OH}^-]$). За да се реши овој проблем, според тоа, треба да се напишат две додатни равенства што ги вклучуваат овие непознати. Овие равенства се равенство за еднаквост на масите

$$C_{\text{HF}} = [\text{HF}] + [\text{F}^-] \quad 6.37$$

и равенство за еднаквост на полнеж

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] + [\text{OH}^-] \quad 6.38$$

Сега се поставени четири равенства (6.35, 6.36, 6.37 и 6.38) за четирите непознати ($[\text{HF}]$, $[\text{F}^-]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{OH}^-]$) и проблемот може да се решава. Меѓутоа, пред да се направи тоа, алгебрата се поедноставува со правење на две разумни претпоставки. Прво, бидејќи HF е слаба киселина, се очекува растворот да биде кисел; според тоа разумно е да се претпостави дека

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$$

равенството за еднаквост на полнеж (6.38) се поедноставува

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{F}^-] \quad 6.39$$

Второ, бидејќи HF е слаба киселина, се очекува дека многу малку дисоцира, односно

$$[\text{HF}] \gg [\text{F}^-]$$

Оттука, равенството за еднаквост на масите (6.36) се поедноставува до

$$C_{\text{HF}} = [\text{HF}] \quad 6.40$$

За оваа вежба, овие претпоставки се прифатливи ако воведената грешка со секоја претпоставка е помала од $\pm 5\%$.

Со замена на равенствата 6.39 и 6.40 во изразот за константата на рамнотежа на дисоцијација на HF (равенство 6.35) и решавајќи за концентрацијата на H_3O^+ се добива

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{F}^-]}{C_{\text{HF}}}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{HF}}} = \sqrt{(6,8 \times 10^{-4})(1,0)} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Пред да се прифати овој одговор, мора да се потврди дека овие претпоставки се прифатливи. Првата претпоставка беше дека $[\text{OH}^-]$ е значително помала од $[\text{H}_3\text{O}^+]$. За да се пресмета концентрацијата од OH^- се користи изразот за K_w (6.36)

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{2,6 \times 10^{-2}} = 3,8 \times 10^{-13} \text{ M}$$

Очигледно оваа претпоставка е разумна. Втората претпоставка беше дека $[\text{F}^-]$ е значително помала од $[\text{HF}]$. Од равенството 6.39

$$[\text{F}^-] = 2,6 \times 10^{-2} \text{ M}$$

Бидејќи $[F^-]$ е 2,6 % од c_{HF} , оваа претпоставка исто така е во дадените граница, со грешка не е поголема од ± 5 %. Прифаќајќи го ова решение за концентрацијата на H_3O^+ , се добива дека pH на 1,0 HF е 1,59.

Резултатот од оваа пресметка се менува ако се бара претпоставките да имаат грешки помали од ± 1 %. Во таков случај, не може повеќе да се претпостави дека $HF \gg F^-$. Решавајќи го равенството за еднаквост на масите (6.37) за $[HF]$

$$[HF] = C_{HF} - [F^-]$$

и со замена во изразот за K_a , се добива

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{C_{HF} - [H_3O^+]}$$

Со преуредување, се добива квадратна равенка

$$[H_3O^+]^2 = K_a C_{HF} - K_a [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+]^2 + K_a [H_3O^+] - K_a C_{HF} = 0$$

која се решава со користење на формула за квадратни равенки

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

каде a , b и c се коефициентите во квадратната равенка. Решавањето на квадратната равенка дава два корени, од кои само еден има некакво хемиско значење. За овој проблем, квадратната равенка ги дава корените

$$\begin{aligned} x &= \frac{-6,8 \times 10^{-4} \pm \sqrt{(6,8 \times 10^{-4})^2 - (4)(1)(-6,8 \times 10^{-4})(1,0)}}{2(1)} \\ &= \frac{-6,8 \times 10^{-4} \pm 5,22 \times 10^{-2}}{2} \\ &= 2,57 \times 10^{-2} \quad \text{or} \quad -2,63 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

Само позитивниот корен има некакво хемиско значење бидејќи негативниот корен укажува дека концентрацијата од H_3O^+ е негативна. Според тоа, $[H_3O^+]$ изнесува $2,6 \cdot 10^{-2}$ M, а pH на растворот, до две значајни децимали, е сè уште 1,59.

Овој пристап може да се примени и за определување pH на монопротонска слаба база, со замена на K_a со K_b , c_{HF} со концентрацијата на слабата база, и решавање за $[OH^-]$ наместо $[H_3O^+]$.

Пример

ПРИМЕР 6.11

Пресметај ја pH на 0,050 M NH_3 . Понуди претпоставки за упростување на пресметката и потврди дека грешката е помала од 5 %.

РЕШЕНИЕ

Бидејќи NH_3 е слаба база ($K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$), претпоставка е дека

$$[OH^-] \gg [H_3O^+] \text{ и } C_{NH_3} = 0,050 \text{ M}$$

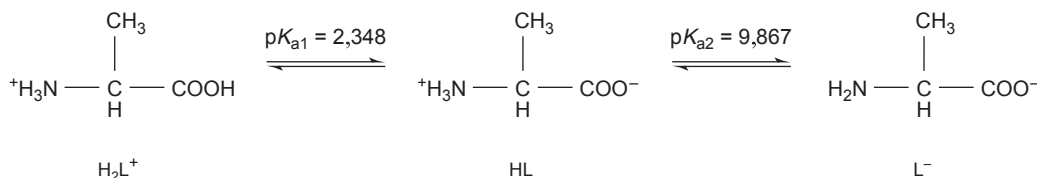
Со овие претпоставки се наоѓа (не пропуштај да го провериш изведувањето)

$$[OH^-] = \sqrt{K_b C_{NH_3}} = \sqrt{(1,75 \times 10^{-5})(0,050)} = 9,35 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Двете претпоставки се прифатливи (повторно, потврди дека ова е точно). Концентрацијата од H_3O^+ се пресметува со употреба на K_w

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{9,35 \times 10^{-4}} = 1,07 \times 10^{-11}$$

при што се добива pH од 10,97.



Слика 6.11

Киселинско-базна рамнотежа за аминокиселината аланин.

6Е.5 pH на полипротонска киселина или база

Покомплицирано е наоѓањето на pH на раствор подготвен од полипротонска киселина или од некое нејзино конјугирано соединение. Како пример е прикажана аминокиселината аланин чија што структура и константи на дисоцијација се прикажани на слика 6.11.

pH на 0,10 M H_2L^+ Аланин хидрохлорид е сол што се состои од дипротонската слаба киселина H_2L^+ и Cl^- . Бидејќи H_2L^+ има две реакции на дисоцијација на киселината, комплетно систематско решение на овој проблем ќе биде покомплицирано од оноа за монопротонска слаба киселина. Употребата на скалест дијаграм (слика 6.12) може да помогне во поедноставување на проблемот. Бидејќи областите на доминација за H_2L^+ и L^- се широко одвоени, може да се претпостави дека било кој раствор што содржи задоволувачко количество од H_2L^+ во суштина нема да содржи L^- . Во овој случај, HL е толку слаба киселина што H_2L^+ се однесува како да е монопротонска слаба киселина.

За да се најде pH на 0,10 M H_2L^+ , претпоставка е дека

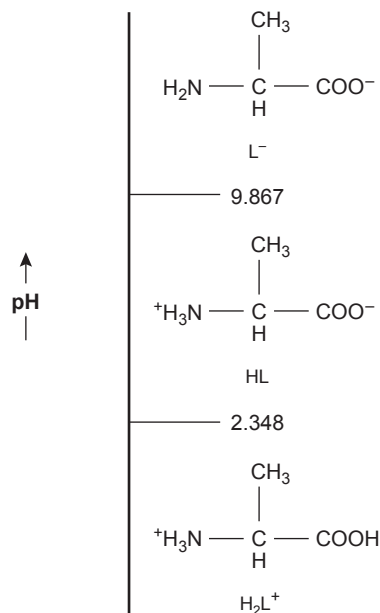
$$[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{OH}^-]$$

Бидејќи H_2L^+ е релативно јака киселина, понатаму не може да се поедноставува проблемот, што води до

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{C_{\text{H}_2\text{L}^+} - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

Со решавање на добиената квадратна равенка се добива за $[\text{H}_3\text{O}^+]$ $1,19 \cdot 10^{-2}$ M или pH од 1,72. Претпоставката дека $[\text{H}_3\text{O}^+]$ е значително поголема од $[\text{OH}^-]$ е прифатлива.

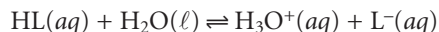
pH на 0,10 M L^- Јонот од аланин е дипротонска слаба база, но со употреба на скалест дијаграм како водич се гледа дека може да се третира како да е монопротонска слаба база. Следејќи ги чекорите во пример 6.11 (што е оставен како вежба), се добива дека pH на 0,10 M аланинат е 11,42.



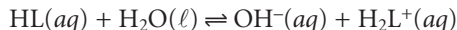
Слика 6.12

Скалест дијаграм за аминокиселината аланин.

pH на 0,10 M HL Определувањето на pH на раствор од аланин е покомплицирано отколку она за H_2L^+ или L^- бидејќи мора да се земат предвид две рамнотежни реакции што ја вклучуваат HL. Аланин е амфипротично соединение, се однесува како киселина



и како база



Како и секогаш, треба да се земе предвид дисоцијацијата на водата



Има пет непознати ($[H_2L^+]$, $[HL]$, $[L^-]$, $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$), за кои се потребни пет равенства. Тие равенства се K_{a2} и K_{b2} за HL,

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][L^-]}{[HL]}$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[OH^-][H_2L^+]}{[HL]}$$

равенството за K_w ,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

равенство за еднаквост на масите за HL

$$C_{HL} = [H_2L^+] + [HL] + [L^-]$$

и равенство за еднаквост на полнеж

$$[H_2L^+] + [H_3O^+] = [OH^-] + [L^-]$$

Следејќи го скалестиот дијаграм, може да се претпостави дека концентрациите од H_2L^+ и L^- се значително помали од онаа на HL, со што се поедноставува равенството за еднаквост на масите до

$$C_{HL} = [HL]$$

Потоа се решава K_{b2} за $[H_2L^+]$

$$[H_2L^+] = \frac{K_w[HL]}{K_{a1}[OH^-]} = \frac{[HL][H_3O^+]}{K_{a1}} = \frac{C_{HL}[H_3O^+]}{K_{a1}}$$

и K_{a2} за $[L^-]$

$$[L^-] = \frac{K_{a2}[HL]}{[H_3O^+]} = \frac{K_{a2}C_{HL}}{[H_3O^+]}$$

Со замена на овие равенства, заедно со равенството за K_w , во равенството за еднаквост на полнеж се добива

$$\frac{C_{HL}[H_3O^+]}{K_{a1}} + [H_3O^+] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} + \frac{K_{a2}C_{HL}}{[H_3O^+]}$$

што може да се поедностави до

$$[H_3O^+] \left(\frac{C_{HL}}{K_{a1}} + 1 \right) = \frac{1}{[H_3O^+]} (K_w + K_{a2}C_{HL})$$

$$[H_3O^+]^2 = \frac{K_{a2}C_{HL} + K_w}{(C_{HL}/K_{a1}) + 1}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}C_{HL} + K_{a1}K_w}{C_{HL} + K_{a1}}}$$

Равенството може и понатаму да се поедноставува ако $K_{a1}K_w \ll K_{a1}K_{a2}c_{HL}$ и ако $K_{a1} \ll c_{HL}$, при што се добива

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_{a1}K_{a2}} \quad 6.42$$

За раствор од 0,10 М аланин, $[H_3O^+]$ е

$$[H_3O^+] = \sqrt{(4,487 \times 10^{-3})(1,358 \times 10^{-10})} = 7,807 \times 10^{-7} \text{ М}$$

или рН од 6,11. Потврдата дека претпоставките се прифатливи се оставени како вежба.

Трипротонски киселини и бази, и понатаму Третманот на дипротонска киселина или база лесно се проширува за киселини и бази кои имаат три или повеќе киселинско-базни места. Трипротонска слаба киселина, како што е H_3PO_4 , на пример, може да се третира како да е монопротонска слаба киселина, $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} како да се интермедијарни форми на дипротонски слаби киселини и PO_4^{3-} како да е монопротонска слаба база.

Пример

ПРИМЕР 6.12

Пресметај ја рН на 0,10 М Na_2HPO_4 .

РЕШЕНИЕ

HPO_4^{2-} се третира како интермедијарна форма на дипротонска слаба киселина



каде константите на рамнотежа се $K_{a2}=6,32 \cdot 10^{-8}$ и $K_{a3}=4,5 \cdot 10^{-13}$. Бидејќи вредноста на K_{a3} е многу мала, се употребува равенството 6.41 наместо равенството 6.42.

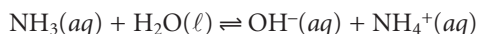
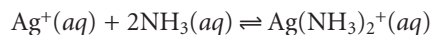
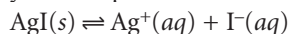
$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{(6,32 \times 10^{-8})(4,5 \times 10^{-13})(0,10) + (6,32 \times 10^{-8})(1,00 \times 10^{-14})}{0,10 + 6,32 \times 10^{-8}}}$$

или рН од 9,73.

6Е.6 Влијание на образување на комплекси врз растворливоста

Растворливоста на талогот може да се зголеми со додавање на лиганд кој е способен да формира растворлив комплекс со еден од јоните од талогот. На пример, растворливоста од AgI се зголемува во присуство на NH_3 поради формирањето на растворливиот комплекс $Ag(NH_3)_2^+$. Како последно објаснување на систематскиот пристап кон решавањето на проблеми од системи во рамнотежа, се пресметува растворливоста на AgI во 0,10 М NH_3 .

Се започнува со запишување на рамнотежите што треба да се земат предвид



Има седум непознати, $[\text{Ag}^+]$, $[\text{I}^-]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$, $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{OH}^-]$ и $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Четири од равенствата потребни да се реши овој проблем се дадени со изразите за константите на рамнотежа

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = 8,3 \times 10^{-17}$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = 1,7 \times 10^7$$

$$K_{\text{b}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = 1,75 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{w}} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1,00 \times 10^{-14}$$

Потребни се уште три додатни равенства. Првото од овие равенства е еднаквост на масите за NH_3 .

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+] + 2 \times [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Треба да се забележи дека при пишувањето на ова равенство за еднаквост на масите, концентрацијата од $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ мора да биде помножена со 2 бидејќи два мола од NH_3 одговараат на мол од $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Второто додатно равенство е за еднаквост на масите за јодидите и среброто. Бидејќи AgI е единствениот извор на I^- и Ag^+ , секој јодид во системот мора да има соодветен јон од сребро; според тоа

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Конечно, последното равенство е равенството за еднаквост на полнеж

$$[\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{I}^-] + [\text{OH}^-]$$

Овој проблем изгледа комплициран, но неколку претпоставки значително ја поедноставуваат алгебрата. Прво, бидејќи е фаворизирано формирањето на комплексот $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, може да се претпостави дека

$$[\text{Ag}^+] \ll [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Второ, бидејќи NH_3 е база, може да се претпостави дека

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \ll [\text{OH}^-]$$

$$[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Конечно, бидејќи K_{sp} е значително помал од β_2 изгледа веројатно дека растворливоста од AgI е мала и

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] \ll [\text{NH}_3]$$

Употребата на овие претпоставки овозможува да се поедностават неколку равенства. Од тука, изразот за еднаквост на масите за NH_3 сега е

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3]$$

а за еднаквост на масите за I^- е

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

Поедноставувајќи го равенството за еднаквост на полнеж со отстранување на $[\text{H}_3\text{O}^+]$ и $[\text{Ag}^+]$, и со замена на $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ со $[\text{I}^-]$ се добива

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-]$$

Продолжуваме со множење на равенствата за K_{sp} и β_2 , при што се добива

$$K_{\text{sp}}\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{I}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = 1,4 \times 10^{-9}$$

Со замена во новите равенства за еднаквост на маса за NH_3 и I^-

$$\frac{[\text{I}^-]^2}{(C_{\text{NH}_3})^2} = 1,4 \times 10^{-9}$$

и решавајќи за $[\text{I}^-]$ се добива

$$\frac{[\text{I}^-]^2}{(0,10 \text{ M})^2} = 1,4 \times 10^{-9}$$

$$[\text{I}^-] = 3,7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Пред да се прифати овој одговор, прво треба да се проверат претпоставките. Со употреба на равенството за K_{sp} се пресметува дека $[\text{Ag}^+]$ ќе биде

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{I}^-]} = \frac{8,3 \times 10^{-17}}{3,7 \times 10^{-6}} = 2,2 \times 10^{-11} \text{ M}$$

Од поедноставеното равенство за еднаквост на масите за I^- се добива

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = [\text{I}^-] = 3,7 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Според тоа, првата претпоставка дека $[\text{Ag}^+]$ е значително помала од $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$, е разумна. Понатаму, третата претпоставка дека $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ е значително помала од $[\text{NH}_3]$ е исто така разумна. Втората претпоставка беше

$$[\text{NH}_4^+] \ll [\text{NH}_3] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

За да се потврди оваа претпоставка, се решава равенството K_b за $[\text{NH}_4^+]$

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{[\text{NH}_4^+]^2}{0,10 \text{ M}} = 1,75 \times 10^{-5}$$

при што се добива

$$[\text{NH}_4^+] = 1,3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

Иако $[\text{NH}_4^+]$ не е значително помала од комбинираните концентрации на NH_3 и $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$, грешката е само околу 1 %. Бидејќи ова не е претерано голема грешка, оваа претпоставка се прифаќа како разумна.

Бидејќи еден мол од AgI произведува еден мол од I^- , растворливоста на AgI е иста со концентрацијата од јодидите, или $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$.

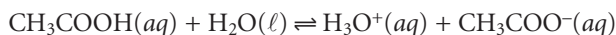
6Ж Пуферни раствори

Додавање на 0,1 mL од концентрирана HCl во литар H_2O ја поместува pH од 7,0 до 3,0. Но, додавање на истото количество HCl во литар 0,1 M раствор од слаба киселина и од нејзината конјугирана слаба база, резултира со занемарлива промена на pH . Таквите раствори се нарекуваат **пуфери**, а нивното регулаторско дејство е резултат на врската помеѓу pH и релативните концентрации на двојката конјугирана слаба киселина/слаба база.

пуфер

Раствор кој содржи двојка од конјугирана слаба киселина-слаба база, отпорна на промена на pH при додавање на јака киселина или јака база.

Смеша од оцетна киселина и натриум ацетат е еден пример на киселинско/базен пуфер. Рамнотежната позиција на пуферот е контролирана од реакцијата



и нејзината константа на дисоцијација на киселината е

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 1,75 \times 10^{-5} \quad 6.43$$

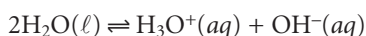
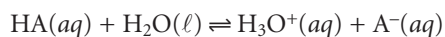
Релацијата помеѓу pH од киселинско/базен пуфер и релативните количества од CH_3COOH и CH_3COO^- се добива со вадење негативен логаритам од обете страни на равенството 6.43 и решавање за pH

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,76 + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} \quad 6.44$$

Регулирањето (пуферизирањето) се должи на логаритамската зависност помеѓу pH и односот на концентрациите на слабата база и слабата киселина. На пример, ако рамнотежните концентрации од CH_3COOH и CH_3COO^- се еднакви, pH на пуферот е 4,76. Ако се додаде доволно јака киселина така што 10 % од ацетатниот јон да биде преведен во оцетна киселина, односот на концентрациите $[\text{CH}_3\text{COO}^-]/[\text{CH}_3\text{COOH}]$ се менува до 0,818, а pH се намалува до 4,67.

6Ж.1 Систематско решение на проблеми со пуфери

Равенството 6.44 е запишано во однос на концентрациите од CH_3COOH и CH_3COO^- во рамнотежа. Поприменлива е релацијата што ги поврзува pH на пуферот и почетната концентрација на слабата киселина и слабата база. Општо равенство за пуфери може да се добие ако се земат предвид следните реакции за слабата киселина, HA, и солта од нејзината конјугирана слаба база, NaA.



Бидејќи концентрацијата од Na^+ , A^- , HA, H_3O^+ и OH^- се непознати, пет равенства се потребни за специфицирање на составот на растворот. Две од овие равенства се изразите за константите на рамнотежа

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

Останатите три равенства се дадени со равенствата за еднаквост на масите за HA и Na^+

$$C_{\text{HA}} + C_{\text{NaA}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad 6.45$$

$$C_{\text{NaA}} = [\text{Na}^+] \quad 6.46$$

и равенството за еднаквост на полнеж

$$[\text{H}_3\text{O}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{A}^-]$$

Со замена на равенството 6.46 во равенството за еднаквост на масите и решавајќи за $[A^-]$ се добива

$$[A^-] = C_{NaA} - [OH^-] + [H_3O^+] \quad 6.47$$

што се заменува во равенството 6.45 за да се добие концентрација од HA

$$[HA] = C_{HA} + [OH^-] - [H_3O^+] \quad 6.48$$

Конечно, со замена на равенствата 6.47 и 6.48 во равенството за K_a од HA и решавајќи за pH се добива општото равенство за пуфери

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{NaA} - [OH^-] + [H_3O^+]}{C_{HA} + [OH^-] - [H_3O^+]}$$

Ако почетните концентрации од слаба киселина и слаба база се поголеми од $[H_3O^+]$ и $[OH^-]$, општото решение се поедноставува до **равенство на Henderson-Hasselbalch**.

$$pH = pK_a + \log \frac{C_{NaA}}{C_{HA}} \quad 6.49$$

Како и во примерот 6.13, равенството на Henderson-Hasselbalch обезбедува едноставен начин за пресметување на pH на пуфер и за определување на промената на pH откако е додадена јака киселина или јака база.

равенство на Henderson-Hasselbalch

Равенство кое ја покажува врската помеѓу pH на пуфер и релативното количество од конјугираната слаба киселина и слаба база на пуферот.

Пример

ПРИМЕР 6.13

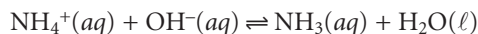
Пресметај pH на пуфер што содржи 0,020 M NH_3 и 0,030 M NH_4Cl . Колку ќе биде pH после додавањето на 1,00 mL од 0,10 M NaOH во 0,10 L од овој пуфер?

РЕШЕНИЕ

Константата на дисоцијација на киселина, за NH_4^+ е $5,70 \cdot 10^{-10}$; според тоа почетниот pH на пуферот е

$$pH = 9,24 + \log \frac{C_{NH_3}}{C_{NH_4^+}} = 9,24 + \log \frac{0,020}{0,030} = 9,06$$

Додавањето на NaOH претвора еден протон од NH_4^+ во NH_3 поради следната реакција



Бидејќи константата на рамнотежа за оваа реакција е голема, може да се смета дека реакција оди до крај. Новите концентрации од NH_4^+ и NH_3 според тоа се

$$\begin{aligned} C_{NH_4^+} &= \frac{\text{молови } NH_4^+ - \text{молови } OH^-}{V_{BK}} \\ &= \frac{(0,030 M)(0,10 L) - (0,10 M)(1,00 \times 10^{-3} L)}{0,101 L} = 0,029 M \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{NH_3} &= \frac{\text{молови } NH_3 + \text{молови } OH^-}{V_{BK}} \\ &= \frac{(0,020 M)(0,10 L) + (0,10 M)(1,00 \times 10^{-3} L)}{0,101 L} = 0,021 M \end{aligned}$$

Со замена на новите концентрации во равенството на Henderson-Hasselbalch се добива pH од

$$\text{pH} = 9,24 + \log \frac{0,021}{0,029} = 9,10$$

Полипротонски слаби киселини може да се употребат за приготвување на толку пуфери со различни pH колку што има кисели протони. На пример, дипротонска слаба киселина може да се употреби за приготвување на два пуфери со различно pH, а трипротонска слаба киселина може да се употреби за приготвување на три различни пуфери. Равенството на Henderson-Hasselbalch се применува во секој поединечен случај. Според тоа, може да се приготват пуфери на малонска киселина ($\text{pK}_{\text{a}1}=2,85$ и $\text{pK}_{\text{a}2}=5,70$) за кои

$$\text{pH} = 2,85 + \log \frac{C_{\text{HM}^-}}{C_{\text{H}_2\text{M}}}$$

$$\text{pH} = 5,70 + \log \frac{C_{\text{M}^{2-}}}{C_{\text{HM}^-}}$$

каде H_2M , HM^- и M^{2-} се различните форми од малонската киселина.

Капацитетот на еден пуфер да се спротивстави на промената на pH е функција од апсолутните концентрации на слабата киселина и слабата база, како и нивните релативни односи. Важноста на концентрацијата на слабата киселина и на слабата база е очигледна. Колку што повеќе молови од слаба киселина и слаба база еден пуфер содржи, толку повеќе може да неутрализира јака база или јака киселина, без значително да се промени pH на пуферот. Релативните односи на слабата киселина и слабата база влијаат врз големината на промената на pH кога се додава јака киселина или јака база. Кај пуферите што содржат еднакви количества од слаба киселина и слаба база потребно е поголемо количество од јака киселина или јака база за да се промени pH на растворот за една единица.² Оттаму, пуферите се најнефективни, кога се додава киселина или база, при вредности на pH блиски до pK_{a} на слабата киселина.

Пуферните раствори често се приготвуваат со употреба на стандардни „рецепти“ кои може да се најдат во хемиската литература.³ Во поново време се направени компјутерски програми за да помогнат во подготвувањето на други пуфери.⁴ Можеби наједноставниот начин на приготвување пуфер е да се приготви раствор кој содржи соодветна слаба киселина и слаба база и да се измери pH. pH лесно се прилагодува до посакуваната вредност со додавање на мали порции или од слаба киселина или од слаба база.

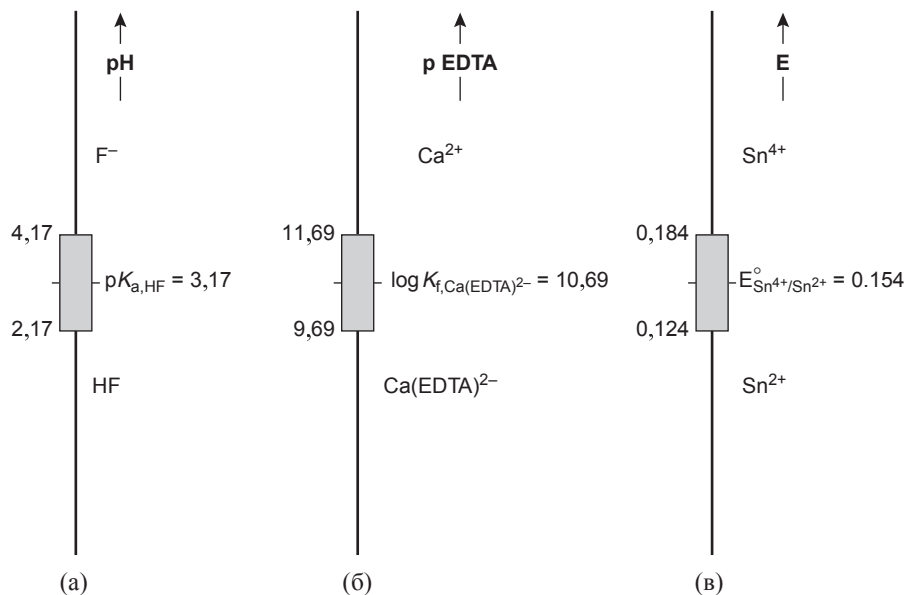
Иако овој приод кон пуферите беше заснован на киселинско-базна хемија, идејата за пуфери е општа и може да се прошири кон рамнотежи кои вклучуваат реакции на градење на комплекси или редокс реакции. На пример, Nernst-овата равенка за раствор кој содржи Fe^{2+} и Fe^{3+} има слична форма со равенството на Henderson-Hasselbalch.

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

Оттука, растворите на Fe^{2+} и Fe^{3+} се пуферирани до потенцијалот во близина на стандардниот редукционен потенцијал за Fe^{3+} .

6Ж.2 Претставување на пуферни раствори со скалести дијаграми

Скалестите дијаграми обезбедуваат едноставен графички приказ за доминантните соединенија како функција од условите во растворот.


Слика 6.13

Скалести дијаграми кои ги покажуваат областите на пуфер за (а) HF/F⁻ киселинско базен пуфер; (б) Ca²⁺/Ca(EDTA)²⁻ пуфер на образување на метал-лиганд комплекс; и (в) Sn⁴⁺/Sn²⁺ оксидационо-редукционен пуфер.

Но, исто така обезбедуваат погоден начин да се прикаже областа и условите во растворот каде пуферот е најефикасен. На пример, киселинско-базен пуфер единствено може да постои кога релативниот однос на слабата киселина и нејзината конјугирана слаба база се слични. Од практични причини, претпоставка е дека киселинско-базен пуфер ќе постои кога односот на концентрациите на слаба база и слаба киселина е помеѓу 0,1 и 10. Со примената на равенството на Henderson-Hasselbalch

$$pH = pK_a + \log \frac{1}{10} = pK_a - 1$$

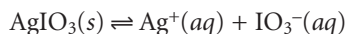
$$pH = pK_a + \log \frac{10}{1} = pK_a + 1$$

се добива дека киселинско-базен пуфер постои во областа од $pH = pK_a \pm 1$. На истиот начин, може да се покаже дека комплексирачки пуфер за ML_n метал-лиганд комплекс постои кога $pL = \log K_f \pm 1$ и дека редокс пуфер постои за $E = E^{\circ} \pm (0,05916/n)$. Скалести дијаграми, што покажуваат пуферни области за неколку рамнотежи се прикажани на слика 6.13.

63 Влијание на активитетот

На пример, потребно е да се приготви пуфер со pH од 9,36. Со употреба на равенката на Henderson-Hasselbalch се пресметуваат потребните количества од оцетна киселина и натриум ацетат и се приготвува пуферот. Но со мерење на pH , се открива дека изнесува 9,25. Ако е внимателно работено при пресметките и мерењата, како може да се објасни разликата помеѓу добиената и очекуваната pH ? Во овој дел, прикажано е важното ограничување на употребата на константите на рамнотежа и ќе биде покажано како ова ограничување може да се коригира.

Внимателни мерења на растворливоста од $AgIO_3$ покажуваат дека таа се зголемува во присуство на KNO_3 , независно од тоа што ни K^+ ни NO_3^- не учествуваат во реакцијата на растворање.⁵ Очигледно рамнотежната положба на реакцијата



зависи од составот на растворот. Ако се употребат рамнотежните концентрации од Ag^+ и IO_3^- за пресметување на производот на растворливост на AgIO_3 ,

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{IO}_3^-]$$

Доаѓа до зголемување на неговата вредност со додавање на инертен електролит како што е KNO_3 .

Зошто додавањето на инертен електролит влијае на рамнотежната положба на хемиската реакција? Ефектот на KNO_3 врз растворливоста од AgIO_3 може да се објасни ако се разгледа реакцијата на микроскопско ниво. Растворот во кој е воспоставена рамнотежа содржи мноштво од катјони и анјони – K^+ , Ag^+ , H_3O^+ , NO_3^- , IO_3^- и OH^- . Иако растворот е хомоген, во просек, има повеќе анјони во областите во близина на Ag^+ јоните, а повеќе катјони во областите во близина на IO_3^- јоните. Според тоа, Ag^+ и IO_3^- се обиколени со наелектризирана јонска атмосфера која делумно ги штити јоните од меѓусебното влијание. За да се создаде AgIO_3 треба да дојде до прекин во јонската атмосфера која ги обиколува Ag^+ и IO_3^- јоните. Додавајќи KNO_3 , се зголемува концентрацијата на јони во растворот, со што се зголемува големината на овие јонски атмосфери. Бидејќи сега е потребна поголема енергија за да се прекинат јонските атмосфери, формирањето на AgIO_3 се намалува што води до очевидно зголемување на константата на рамнотежа.

Јонскиот состав на раствор често се изразува преку неговата **јонска сила**, μ

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

каде c_i и z_i се концентрацијата и полнежот на i -тиот јон.

јонска сила

Квантитативна метода за изразување на јонскиот состав на раствор која го зема предвид поголемиот ефект на јоните со поголем полнеж (μ).

Пример

ПРИМЕР 6.14

Пресметај ја јонската сила на 0,10 M NaCl. Повтори ја пресметката за раствор од 0,10 M Na_2SO_4 .

РЕШЕНИЕ

Јонската сила на 0,10 M NaCl е

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{Na}^+](+1)^2 + [\text{Cl}^-](-1)^2) = \frac{1}{2} [(0.10)(+1)^2 + (0.10)(-1)^2] = 0.10 \text{ M}$$

За 0,10 M Na_2SO_4 јонската сила е

$$\mu = \frac{1}{2} ([\text{Na}^+](+1)^2 + [\text{SO}_4^{2-}](-2)^2) = \frac{1}{2} [(0.20)(+1)^2 + (0.10)(-2)^2] = 0.30 \text{ M}$$

активитет

Вистинските термодинамички константи го користат активитетот на соединенија, наместо нивната количинска концентрација (a).

коэффициент на активитет

Бројот, кој помножен со концентрацијата од соединенијата, го дава активитетот на соединенијата (γ).

Забележи дека единица за јонската сила е $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, но дека моларната јонска сила не мора да биде еднаква со количинската концентрација на електролитот. За 1:1 електролит, како што е NaCl, јонската сила и количинската концентрација се идентични. Јонската сила за 2:1 електролит, како што е N_2SO_4 , е три пати поголема од количинската концентрација од електролитот.

Вистинската термодинамичка константа на рамнотежа е всушност функција од **активитетот** а не од концентрацијата. Активитетот на едно соединение, a_A , е дефиниран како производ од неговата количинска концентрација, $[A]$ и **коэффициентот на активитет**, γ_A , кој зависи од растворот.

$$a_A = [A]\gamma_A$$

Вистинската термодинамичка константа на рамнотежа, K_{sp} , за производ на растворливост од $AgIO_3$, според тоа, е

$$K_{sp} = (a_{Ag^+})(a_{IO_3^-}) = [Ag^+][IO_3^-](\gamma_{Ag^+})(\gamma_{IO_3^-})$$

За точно да се пресмета производот на растворливост од $AgIO_3$, треба да се познати коефициентите на активитет за Ag^+ и IO_3^- .

За гасови, чисти цврсти супстанции, чисти течности и нејонски раствори, коефициентите на активитет се приближно единица под нормални експериментални услови. За реакции во кои се вклучени само овие соединенија, занемарлива е разликата помеѓу активитет и концентрација. Коефициентите на активитет за јонските растворени супстанции, меѓутоа, зависат од јонскиот состав на растворот. Можно е, со употреба на проширената Debye-Hückel-ова теорија,* да се пресметаат коефициентите на активитет со употреба на равенството 6.50

$$-\log \gamma_A = \frac{0,51 \times z_A^2 \times \sqrt{\mu}}{1 + 3,3 \times \alpha_A \times \sqrt{\mu}} \quad 6.50$$

каде z_A е полнежот на јонот, α_A е ефективниот дијаметар од хидрираниот јон во нанометри (Табела 6.1), μ е јонската сила на растворот, а 0,51 и 3,3 се константи соодветни за водни раствори на 25 °C.

Неколку карактеристики на равенството 6.50 треба да се истакнат. Прво, кога јонската сила се доближува до нула, коефициентот на активитет се доближува до вредност еден. Поради тоа, во раствор во кои јонската сила е нула, активитетот и концентрацијата на јонот се

Табела 6.1

Ефективни дијаметри (α) за одбрани неоргански катјони и анјони

Јон	Ефективен дијаметар (nm)
H_3O^+	0.9
Li^+	0.6
$Na^+, IO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-$	0.45
$OH^-, F^-, SCN^-, HS^-, ClO_3^-, ClO_4^-, MnO_4^-$	0.35
$K^+, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-$	0.3
Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+	0.25
Mg^{2+}, Be^{2+}	0.8
$Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}$	0.6
$Sr^{2+}, Ba^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}$	0.5
$Pb^{2+}, CO_3^{2-}, SO_3^{2-}$	0.45
$Hg_2^{2+}, SO_4^{2-}, S_2O_3^{2-}, CrO_4^{2-}, HPO_4^{2-}$	0.40
$Al^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}$	0.9
$PO_4^{3-}, Fe(CN)_6^{3-}$	0.4
$Zr^{4+}, Ce^{4+}, Sn^{4+}$	1.1
$Fe(CN)_6^{4-}$	0.5

Потекло: Вредности од Kielland, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, 59, 1675.

* Види во било кој стандарден учебник од физичка хемија за повеќе информации за Debye-Hückel-ова теорија и нејзината примена кај рамнотежи во раствори

идентични. Овој факт се користи за да се определи термодинамичката константа на рамнотежа. Константата на рамнотежа како функција од концентрација се мери за неколку значително помали јонски сили и резултатот се екстраполира до нулта јонска сила при што се добива термодинамичката константа на рамнотежа. Второ, коефициентите на активитет се помали, а според тоа и влијанијата на активитетот се позначајни за јони со поголеми полнежи и помали ефективни дијаметри. Конечно, проширеното Debye-Hückel-ово равенство обезбедува разумни коефициенти на активитет за јонски сили помали од 0,1. Предложени се модификации на проширеното Debye-Hückel-ово равенство, за пресметките на коефициентите на активитет кај поголеми јонски сили.⁶

Пример
ПРИМЕР 6.15

Пресметај ја растворливоста на $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ во матрица од 0,020 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

РЕШЕНИЕ

Се започнува со пресметување на јонската сила на растворот. Бидејќи $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ е малку растворлив, се претпоставува дека неговиот придонес во јонската сила може да се игнорира; според тоа

$$\mu = \frac{1}{2} [(0,20 \text{ M})(+2)^2 + (0,40 \text{ M})(-1)^2] = 0,060 \text{ M}$$

Коефициентите на активитет за Pb^{2+} и IO_3^- се пресметуваат од равенството 6.50

$$-\log \gamma_{\text{Pb}^{2+}} = \frac{0,51 \times (+2)^2 \times \sqrt{0,060}}{1 + 3,3 \times 0,45 \times \sqrt{0,060}} = 0,366$$

при што се добива коефициент на активитет за Pb^{2+} од 0,43. Од слична пресметка за IO_3^- , се добива дека нивниот коефициент на активитет е 0,81. Изразот за производот на растворливост на $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$ е

$$K_{\text{sp}} = [\text{Pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 \gamma_{\text{Pb}^{2+}} \gamma_{\text{IO}_3^-} = 2,5 \times 10^{-13}$$

Користејќи

$$[\text{Pb}^{2+}] = x \quad \text{и} \quad [\text{IO}_3^-] = 2x$$

се добива

$$(x)(2x)^2(0,45)(0,81)^2 = 2,5 \times 10^{-13}$$

Решавајќи за x се добива вредност од $6,0 \cdot 10^{-5}$ или растворливост од $6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Кога активитетот не е земен предвид вредноста, изнесува $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Без вклучена корекција заради ефектите на активитетот, се добива вредност за растворливоста на $\text{Pb}(\text{IO}_3)_2$, во овој случај, намалена за 33 %.

Како што покажува овој пример, неземањето предвид на ефектите на јонската сила може да доведе до значителни разлики помеѓу пресметаните и вистинските концентрации. Сепак, не е невообичаено да се игнорираат активитетите и константата на рамнотежа да се изразува преку концентрациите. Има практична причина за ова – при анализите ретко се знае составот, а уште помалку јонската сила на примерокот. Рамнотежните пресметки често служат како водич кога се развива некоја аналитичка метода. Единствено кога ќе се извршат анализите и се оценат резултатите може да се заклучи дали теоријата одговара на реалноста.

6S Две крајни размисли во врска со хемијата на рамнотежи

Во ова поглавје е прикажано и проширено нашето разбирање за хемијата на рамнотежи. Развиени се и неколку алатки за оценување на составот на систем во рамнотежа. Овие алатки се разликуваат по точноста во одговорите на прашањата во врска со хемијата на системи во рамнотежа. Тие, исто така, се разликуваат и по начинот (потезок-полесен) за употреба. Кога неколку алатки се достапни, важно е да се знае да се направи вистински избор за дадена ситуација. Ако се определува дали една реакција е фаворизирана, или кој е приближниот рН на растворот, скалестиот дијаграм веројатно ги задоволува потребите. Но, ако е потребно точно определување на растворливоста на соединението, неопходни се детални пресметки, употребувајќи систематски пристап и коефициенти на активитет.

Конечно, проучувањето на хемијата на рамнотежи само помага во одлучувањето која реакција е фаворизирана. Знаењето која реакцијата е фаворизирана не гарантира дека реакцијата ќе се одвива. Колку брзо реакција се доближува до нејзината рамнотежна позиција не зависи од големината на константата на рамнотежа. Брзината на хемиска реакција е кинетички, а не термодинамички феномен. Кинетичките ефекти и нивната примена во аналитичка хемија се разгледуваат во поглавје 13.



6И КЛУЧНИ ТЕРМИНИ

активитет (<i>сѝр. 172</i>)	константа на дисоцијација (<i>сѝр. 144</i>)	рН (<i>сѝр. 142</i>)
амфипротичен (<i>сѝр. 142</i>)	константа на рамнотежа (<i>сѝр. 138</i>)	равенство за еднаквост на масите (<i>сѝр. 159</i>)
база (<i>сѝр. 140</i>)	константа на формирање (<i>сѝр. 144</i>)	равенство за еднаквост на полнеж (<i>сѝр. 159</i>)
Gibbs-ова слободна енергија	кумулативна константа на комплексобразување (<i>сѝр. 144</i>)	рамнотежа (<i>сѝр. 136</i>)
енталпија (<i>сѝр. 137</i>)	лиганд (<i>сѝр. 1440</i>)	редокс реакција (<i>сѝр. 145</i>)
ентропија (<i>сѝр. 137</i>)	Nernst-ова равенка (<i>сѝр. 146</i>)	редукција (<i>сѝр. 146</i>)
ефект на заеднички јон (<i>сѝр. 158</i>)	оксидација (<i>сѝр. 146</i>)	редукционен реагенс (<i>сѝр. 146</i>)
јонска сила (<i>сѝр. 172</i>)	оксидационен реагенс (<i>сѝр. 146</i>)	скалест дијаграм (<i>сѝр. 150</i>)
киселина (<i>сѝр. 140</i>)	последователна константа на комплексобразување (<i>сѝр. 144</i>)	стандардна состојба (<i>сѝр. 137</i>)
коефициент на активитет (<i>сѝр. 172</i>)	принцип на Le Châtelier (<i>сѝр. 148</i>)	талог (<i>сѝр. 139</i>)
константа на дисоцијација на база (<i>сѝр. 141</i>)	производ на растворливост (<i>сѝр. 140</i>)	Henderson-Hasselbalch-ово
константа на дисоцијација на киселина (<i>сѝр. 140</i>)	пуфер (<i>сѝр. 167</i>)	равенство (<i>сѝр. 169</i>)



6Ј ПРЕГЛЕД

Аналитичката хемија е повеќе од колекција од техники; таа претставува примена на хемијата во анализа на примероци. Како што ќе биде покажано во следните поглавја, речиси сите аналитички методи ја употребуваат хемиската реактивност при постигнување на едно или повеќе од следните активности—растворање на примерок, одвојување на аналити од интерферентите, преведување на аналитот во погодна форма или добивање на сигнал. Хемијата на рамнотежи и термодинамиката овозможуваат предвидување на веројатноста за тоа која реакција е фаворизирана.

Најважните видови реакции се реакциите на таложување,

киселинско-базни реакции, реакции на градење на метал-лиганд комплекси и редокс реакции. Во реакциите на таложување, две или повеќе растворливи супстанции реагираат при што се добива нерастворлив продукт кој се нарекува талог. Својствата, во рамнотежните реакции на таложување, се опишани со производот на растворливост.

Киселинско-базните реакции се одвиваат кога киселина донира протон на база. Рамнотежната положба на киселинско-базната реакција се опишува со помош на константата на дисоцијација на киселината, K_a , или со константата на дисоцијација на базата, K_b . Производот од K_a

и K_b за киселина и нејзина конјугирана база е K_w (константа на дисоцијација на вода).

Лигандите имаат двојки електрони што ги донираат на метален јон, притоа формирајќи метал-лиганд комплекси. Формирањето на метал-лиганд комплекс ML_2 , на пример, може да се опише со последователна константа на комплексобразување, во која лигандите се додаваат еден по еден; според тоа, K_1 го претставува додавањето на првиот лиганд на M , а K_2 го претставува додавањето на вториот лиганд на ML . Формирањето на ML_2 може да се опише и на поинаков начин, со кумулативна или севкупна константата на комплексобразување, β_2 , во која и двата лиганди се додаваат на M .

Во редокс реакциите, еден од реактантите се оксидира додека другиот реактант се редуира. Константи на рамнотежа ретко се употребуваат при карактеризирање на редокс реакции. Наместо нив, се користи електро-хемискиот потенцијал, чии позитивни вредности укажуваат на фаворизирана реакција. Nernst-овата равенка го поврзува

овој потенцијал со концентрациите на реактантите и продуктите.

Принципот на Le Châtelier дава можност за предвидување како системите во рамнотежа одговараат на промена на условите. Кога доаѓа до промена во рамнотежен систем преку додавање на реактант или продукт, или реагенс кој реагира со еден од реактантите или продуктите, или со промена на волуменот, системот одговара со поместување на рамнотежата во насока која ја отстранува промената.

Рамнотежен систем треба да се опише и квалитативно и квантитативно. Детални решенија на проблемите од рамнотежи се добиваат со комбинирање на изразите за константи на рамнотежа со соодветни равенства за еднаквост на масите и полнежот. Употребувајќи го овој систематски пристап, може да се решат некои доста комплицирани проблеми од рамнотежи. Кога е потребен помалку точен одговор, скалестиот дијаграм помага во изнаоѓање на составот на рамнотежниот системот.

6М Предложени ЕКСПЕРИМЕНТИ



Следната згрупа експерименти се однесуваат на експериментално определување на константите на рамнотежа и понекаде, влијанието на активностите.

„Ефектот на јонската сила врз константа на рамнотежа“ во (A Class Study). In J. A. Bell, ed. Chemical Principles in Practice. Addison-Wesley: Reading, MA, 1967.

Во овој експеримент константата на рамнотежа за дисоцијација на бромкрезол зелено се мери при неколку јонска сила. Резултатите се екстраполираат до нулта јонска сила за да се определи термодинамичката константа на дисоцијација.

„Константа на рамнотежа за растворливоста на калциум јодат и дисоцијација на јодна киселина.“ во “Equilibrium Constants for Calcium Iodate Solubility and Iodic Acid Dissociation.” In J. A. Bell, ed. Chemical Principles in Practice. Addison-Wesley: Reading, MA, 1967.

Во овој експеримент се проучува ефектот на pH врз растворливоста од $Ca(IO_3)_2$

„Растворливоста на сребро ацетат.“ во “The Solubility of Silver Acetate.” In J. A. Bell, ed. Chemical

Principles in Practice. Addison-Wesley: Reading, MA, 1967.

Во овој експеримент се проучува влијанието на растворливите сребро ацетат комплекси $AgCH_3COO(aq)$ и $Ag(CH_3COO)_2^-(aq)$ во пресметување на растворливоста од $AgCH_3COO(s)$.

Green, D. B.; Rechtsteiner, G.; Honodel, A. “Determination of the Thermodynamic Solubility Product, K_{sp} , of PbI_2 Assuming Nonideal Behavior,” J. Chem. Educ. 1996, 73, 789–792.

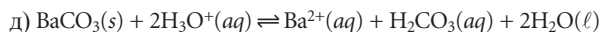
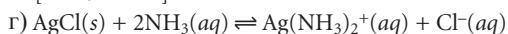
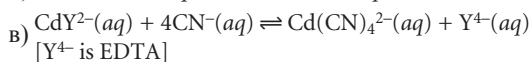
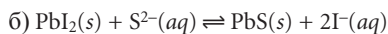
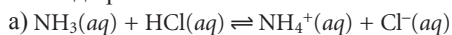
„Определување на термодинамичкиот производ на растворливост, K_{sp} , на PbI_2 при претпоставка за неидеално однесување.“

Во овој експеримент се определува термодинамичкиот производ на растворливост за PbI_2 преку мерење на неговата растворливост при неколку јонски сили.

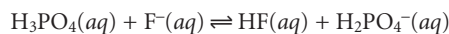


6Л ЗАДАЧИ

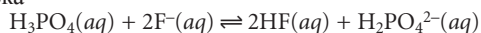
- Запиши ги изразите за константа на рамнотежа за следните реакции. Определи ја вредноста на константата на рамнотежа за секоја реакција употребувајќи ги константите од прилог 3.



- Употребувајќи скалест дијаграм објасни зошто следната реакција е поволна,

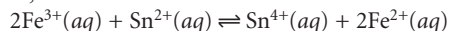


додека

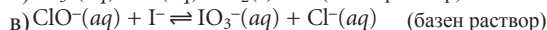
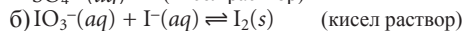
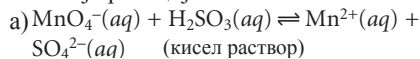


е неповолна. Определи ја константата на рамнотежа за овие реакции и покажи дека тие се во согласност со твојот скалест дијаграм.

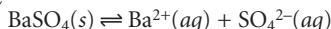
3. Пресметај го потенцијалот за следната редокс реакција кога $[\text{Fe}^{3+}] = 0,050 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,030 \text{ M}$, $[\text{Sn}^{2+}] = 0,015 \text{ M}$ и $[\text{Sn}^{4+}] = 0,020 \text{ M}$



4. Израмни ги следните редокс реакции, пресметај ги стандардните потенцијали и константите на рамнотежа за секоја реакција.



5. Сулфур може квантитативно да се определи со оксидација до SO_4^{2-} и таложене како BaSO_4 . Реакцијата на растворање на BaSO_4 е



Какво влијание на растворливоста на BaSO_4 ќе има (а) намалување на рН на растворот; (б) додавање на BaCl_2 ; (в) намалување на волуменот од растворот?

6. Запиши ги равенствата за еднаквост на полнеж и масите за следните раствори

а. 0,1 M NaCl

б. 0,1 M HCl

в. 0,1 M HF

г. 0,1 M NaH_2PO_4

д. MgCO_3 (заситен раствор)

ѓ. 0,1 M $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ (од AgNO_3 и KCN)

е. 0,1 M HCl и 0,050 M NaNO_2

7. Употребувајќи го систематскиот пристап, пресметај рН на следните раствори

а. 0,050 M HClO_4

б. $1,00 \cdot 10^{-7} \text{ M HCl}$

в. 0,025 M HClO

г. 0,010 M HCOOH

д. 0,050 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$

ѓ. 0,010 M $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

8. Конструирај скалест дијаграм за следните дипротонски слаби киселини (H_2L) и предвиди рН на 0,10 M раствори од H_2L , HL^- и L^{2-} . Употребувајќи го систематскиот пристап, пресметај рН за секој од овие раствори.

а. малеинска киселина

б. малонска киселина

в. килибарна киселина

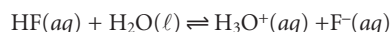
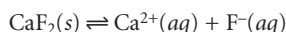
9. Занемарувајќи ги ефектите на активитет, пресметај ја растворливоста од Hg_2Cl_2 во

а. Заситен раствор од Hg_2Cl_2

б. 0,025 M $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ заситен со Hg_2Cl_2

в. 0,050 M NaCl заситен со Hg_2Cl_2

10. Растворливоста од CaF_2 е контролирана од овие две реакции

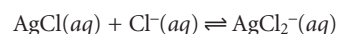
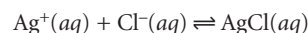
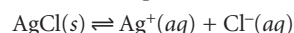


11. Пресметај ја растворливоста на CaF_2 во пуферен раствор со рН 7,00. Употреби скалест дијаграм за да ти помогне за

поедноставувањето на пресметките. Како ќе се променеше твојот пристап кон овој проблем ако пуферниот раствор беше со рН 2,00? Каква е растворливоста на CaF_2 на оваа рН?

12. Пресметај ја растворливоста на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ во пуферен раствор со рН 7,00. Како оваа вредност може да се спореди со растворливоста во непуферирани вода. Пресметај ја растворливоста на Ag_3PO_4 во пуферен раствор со рН 9,00.

13. Определи го рамнотежниот состав на заситен раствор од AgCl. Претпоставка е дека врз растворливоста од AgCl имаат влијание следните реакции



14. Пресметај ја јонската сила на следните раствори

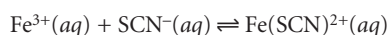
а. 0,050 M NaCl

б. 0,025 M CuCl_2

в. 0,10 M Na_2SO_4

15. Повтори ги пресметките од проблем 9, но со корекција заради ефектите на активитет.

16. Со дозвола од твојот асистент (професор), спроведи го следниот експеримент. Во лабораториска чаша измешај еднакви волумени од 0,001 M NH_4SCN и 0,001 M FeCl_3 (вторниот раствор мора да биде закиселен со концентрирана HNO_3 во однос 4 капки/L за да се спречи таложене на $\text{Fe}(\text{OH})_3$). Поделете го растворот на половина и додадете цврст KNO_3 во едната чаша, (4 g на 100 mL). Спореди ги боите на двата раствори (погледни колор слика 3) и објасни зошто тие се различни. Важната реакција е



17. Во која област од рН се очекува минимална растворливост на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$?

18. Конструирај скалест дијаграм за следните системи и опиши ја информацијата која може да се добие од секој систем

а. HF и H_3PO_4

б. $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ и $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

в. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

19. Пресметај рН на следните киселинско-базни пуфери

а. 100 mL од 0,025 M мравска киселина и 0,015 M натриум формиат

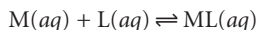
б. 50,00 mL од 0,12 M NH_3 и 3,50 mL од 1,0 M HCl

в. 5,00 g од Na_2CO_3 и 5,00 g од NaHCO_3 во 0,100 L

20. Пресметај рН на пуферите од проблем 19 откако се додадени $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ од HCl.

21. Пресметај рН на пуферите од проблем 19 откако се додадени $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ од NaOH.

22. Разгледај ја следната хипотетичка реакција на градење на комплекси помеѓу метал, M, и лиганд, L



со константа на формирање од $1,5 \cdot 10^8$. Изведи равенство, слично со равенството на Henderson-Hasselbalch, кое ги поврзува рМ со концентрациите од L и ML. Колку ќе биде рМ на раствор кој содржи 0,010 mol M и 0,020 mol L? Колку ќе биде рМ откако се додадени 0,002 mol M?



6Љ ПРЕДЛОЖЕНА ЛИТЕРАТУРА

Остроумна дискусија на Бертолетовото откритие е дадено во Roots-Bernstein, R. S. *Discovering*. Harvard University Press: Cambridge, MA, 1989.

Следните текстови и прилози се додатно четиво за рамнотежната хемија и за систематскиот приод кон решавање на рамнотежни п

Butler, J. N. *Ionic Equilibria: A Mathematical Approach*. Addison-Wesley: Reading, MA, 1964.

Butler, J. N. *Solubility and pH Calculations*. Addison-Wesley: Reading, MA, 1973.

Chaston, S. "Calculating Complex Equilibrium Concentrations by a Next Guess Factor Method," *J. Chem. Educ.* 1993, 70, 622–624.

Fernando, Q.; Ryan, M. D. *Calculations in Analytical Chemistry*, Harcourt Brace Jovanovich: New York, 1982.

Freiser, H. *Concepts and Calculations in Analytical Chemistry*, CRC Press: Boca Raton, 1992.

Freiser, H.; Fernando, Q. *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*, Wiley: New York, 1963.

Gordus, A. A. "Chemical Equilibrium I. The Thermodynamic Equilibrium Concept," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 138–140.

Gordus, A. A. "Chemical Equilibrium II. Deriving an Exact Equilibrium Equation," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 215–217.

Gordus, A. A. "Chemical Equilibrium III. A Few Math Tricks," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 291–293.

Gordus, A. A. "Chemical Equilibrium IV. Weak Acids and Bases,"

23. Редокс пуфер содржи оксидационен реагенс и негов конјугиран редукиционен реагенс. Пресметај го потенцијалот на раствор кој содржи 0,010 mol Fe^{3+} и 0,0015 mol Fe^{2+} . Колку ќе биде потенцијалот ако се додаде доволно количество оксиданс за 0,002 mol Fe^{2+} да се преведат во Fe^{3+} ?

J. Chem. Educ. 1991, 68, 397–399.

Gordus, A. A. "Chemical Equilibrium VI. Buffer Solutions,"

J. Chem. Educ. 1991, 68, 656–658.

Gordus, A. A. "Chemical Equilibrium VII. Precipitates," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 927–930.

Gordus, A. A. *Schaum's Outline of Analytical Chemistry*. McGraw-Hill: New York, 1985.

Olivieri, A. C. "Solution of Acid-Base Equilibria by Successive Approximations," *J. Chem. Educ.* 1990, 67, 229–231.

Ramette, R. W. *Chemical Equilibrium and Analysis*. Addison-Wesley: Reading, MA, 1981.

Thomson, B. M.; Kessick, M. A. "On the Preparation of Buffer Solutions," *J. Chem. Educ.* 1981, 58, 743–746.

Weltin, E. "Are the Equilibrium Concentrations for a Chemical Reaction Always Uniquely Determined by the Initial Concentrations?" *J. Chem. Educ.* 1990, 67, 548.

Weltin, E. "A Numerical Method to Calculate Equilibrium Concentrations for Single-Equation Systems," *J. Chem. Educ.* 1991, 68, 486–487.

Weltin, E. "Calculating Equilibrium Concentrations," *J. Chem. Educ.* 1992, 69, 393–396.

Weltin, E. "Calculating Equilibrium Concentrations for Stepwise Binding of Ligands and Polyprotic Acid-Base Systems," *J. Chem. Educ.* 1993, 70, 568–571.

Weltin, E. "Equilibrium Calculations are Easier Than You Think— But You Do Have to Think!" *J. Chem. Educ.* 1993, 70,



6М РЕФЕРЕНЦИ

1. (a) Runo, J. R.; Peters, D. G. *J. Chem. Educ.* 1993, 70, 708–713; (b) Vale, J.; Fernandez-Pereira, C.; Alcalde, M. *J. Chem. Educ.* 1993, 70, 790–795.

2. Van Slyke, D. D. *J. Biol. Chem.* 1922, 52, 525–570.

3. (a) Bower, V. E.; Bates, R. G. *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U. S.)* 1955, 55, 197–200; (b) Bates, R. G. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 1961, 92,

341–356;

(c) Bates, R. G. *Determination of pH*, 2nd ed. Wiley-Interscience: New York, 1973, p. 73.

4. Lambert, W. J. *J. Chem. Educ.* 1990, 67, 150–153.

5. Kolthoff, I. M.; Lingane, J. J. *Phys. Chem.* 1938, 42, 133–140.

6. Davies, C. W. *Ion Association*. Butterworth: London, 1962.



Поглавје 7

Земање и подготовка на примероците за анализа

Кога за прв пат употребуваме некоја аналитичка метода за да решиме проблем, не е невообичаено да откриеме дека нашите резултати се со сомнителна точност или се толку неточни што се комплетно неупотребливи. При проверка, ништо во методата не изгледа погрешно. При поставувањето на методата, земени се предвид изворите на определени и неопределени грешки и преземени се соодветни мерки, како што е користење на слепа проба и калибрирање на инструментите. Зошто, тогаш, внимателно поставената метода дава толку лоши резултати? Едно можно објаснение е дека можеби не сме ги зеле предвид грешките што произлегуваат од примерокот. Кога ќе земеме погрешен примерок или изгубиме аналит додека го подготвуваме примерокот за анализа, воведуваме определен извор на грешка. Ако не земеме доволен број на примероци или земеме примероци со погрешна големина, прецизноста на анализата може да страда. Во ова поглавје ќе разгледаме како земањето примероци и нивното подготвување за анализа, може да влијае на точноста и прецизноста на нашите резултати.

7A Важноста на земањето примерок

Кога производителот што произведува хемикалии, сака тие да бидат на листата од ACS, со чистота за аналитички цели, мора да покаже дека тие одговараат на спецификациите воведени од Американското хемиско друштво (ACS). На пример, ACS спецификациите за NaHCO_3 бараат застапеноста на железо да биде помала или еднаква на 0,001 % w/w. Како доказ дека целокупното производство го исполнува овој стандард, производителот прави квантитативна анализа, соопштувајќи го резултатот на етикета од производот. Не е изводливо анализирање на целокупното производство, па затоа карактеристиките се генерализираат од анализа на ограничен број примероци. Се анализираат неколку примероци и средната вредност од резултатите, $\bar{X}$, и стандардната девијација, s , се употребуваат за да се добие интервал на доверба за вистинската средна вредност од целокупното производство, μ

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts}{\sqrt{n}} \quad 7.1$$

каде n е бројот на примероци, а t е статистички фактор чија вредност е определена од бројот на примероци и посакуваното ниво на доверба. (*Вредности за t може да се најдат во Прилог 1Б.)

Изборот на примерок воведува определена грешка која не може да се коригира за време на анализата. Ако примерокот не ја претставува точно популацијата од каде што е избран, тогаш анализата, која инаку е внимателно спроведена, ќе даде неточни резултати. Грешки при земање примерок се воведуваат секогаш кога се врши екстраполација од примерокот кон неговата целна популација. За да се минимизираат грешките при земање примерок, мора да се земе вистинскиот примерок.

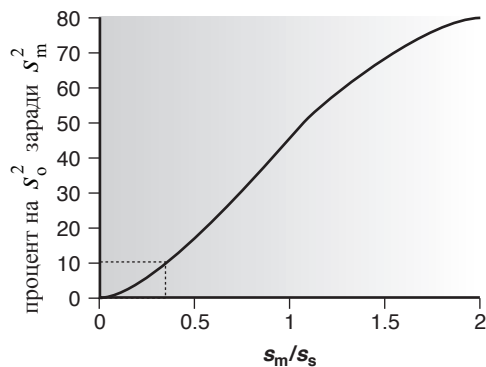
Дури и кога е земен вистинскиот примерок, неопределените или случајни грешки може да ја ограничат употребливоста на резултатите. Равенството 7.1 покажу-

ва дека ширината на интервалот на доверба е пропорционална со стандардната девијација. Вкупната стандардна девијација за една анализа, s_o , е определена со случајните грешки кои влијаат на секој чекор од анализата. Од практични причини, ќе ја поделиме анализата во два чекори; случајни грешки воведени кога се земаат примероци кои се карактеризираат со стандардна девијација на земање примерок, s_s , и стандардната девијација на аналитичката метода, s_m , одговорна за грешките воведени при примена на постапките од методата. Релацијата помеѓу s_o , s_s и s_m е дадена со пропагација на случајните грешки

$$s_o^2 = s_m^2 + s_s^2 \quad 7.2$$

Равенството 7.2 покажува дека вкупната варијанца на анализата може да е условена или од аналитичката метода или од земањето на примерок.

Аналитичарите често се обидуваат да ја минимизираат вкупната варијанца единствено со подобрување на прецизноста на методата. Меѓутоа, ова не дава резултат ако стандардната девијација на земање примерок е повеќе од три пати поголема од онаа на методата.¹ Слика 7.1 покажува како односот s_m/s_s влијае на процентот на вкупна варијанца што може да се припише на методата. Кога стандардната девијација на методата е една третина од онаа на земање примерок, неопределените грешки во методата објаснуваат само 10 % од вкупната варијанца. Обидот за подобрување на анализата со намалување на s_m обезбедува само безначајна промена во вкупната варијанца.



Слика 7.1

Процент на вкупна варијанца (s_o^2) на методата, во функција од големините на стандардната девијација на методата и стандардната девијација на земањето примерок (s_m/s_s). Испрекинатите линии покажуваат дека варијанцата заради методата е одговорна за 10 % од вкупната варијанца кога $s_s = 3 \cdot s_m$.

Пример 7.1

Квантитативната анализа на некој аналит дава средна вредност од 12,6 ppm. Покажано е дека стандардната девијација на методата е 1,1 ppm, а онаа заради земање на примерок 2,1 ppm. (а) Колку е вкупната варијанца на анализата? (б) За колку ќе се промени вкупната варијанца ако s_m се подобри за 10 % до 0,99 ppm? (в) За колку ќе се промени вкупната варијанца ако s_s се подобри за 10 % до 1,9 ppm?

РЕШЕНИЕ

(а) Вкупната варијанца е

$$s_0^2 = s_m^2 + s_s^2 = (1.1)^2 + (2.1)^2 = 1.21 + 4.41 = 5.62 \approx 5.6$$

(б) Подобрувањето на стандардната девијација на методата ја менува вкупната варијанца до

$$s_0^2 = (0.99)^2 + (2.1)^2 = 0.98 + 4.41 = 5.39 \approx 5.4$$

Според тоа, подобрување за 10 % во стандардната девијација на методата ја менува вкупната варијанца за приближно 4 %.

(в) Менувањето на стандардната девијација на земање примерок

$$s_0^2 = (1.1)^2 + (1.9)^2 = 1.21 + 3.61 = 4.82 \approx 4.8$$

ја подобрува вкупната варијанца за речиси 15 %. Како што се очекуваше, бидејќи s_s е поголема од s_m , позначајно подобрување во вкупната варијанца се остварува кога го фокусираме нашето внимание на грешките при земање примерок.

За да се определи кој чекор има најголем ефект врз вкупната варијанца, обете s_m^2 и s_s^2 мора да биде познати. За предвидување на вкупната варијанца може да се употреби анализата на паралелни проби. Варијанцата заради методата се определува со анализа на стандарден примерок, за кој се претпоставува дека има занемарлива варијанца на земање примерок. Во таков случај, варијанцата заради земање примерок се определува од разликата.

Пример 7.2

Следните податоци се дел од истражување за определување на влијанието на варијанцата при земањето примероци, врз анализата за содржината на лекови во храната за животни ²

% Лекарство (w/w)			% Лекарство (w/w)		
0,0114	0,0099	0,0105	0,0105	0,0109	0,0107
0,0102	0,0106	0,0087	0,0103	0,0103	0,0104
0,0100	0,0095	0,0098	0,0101	0,0101	0,0103
0,0105	0,0095	0,0097			

Податоците од лево се добиени под услови во кои случајните грешки во земањето примерок и аналитичката метода придонесуваат во вкупната варијанца. Податоците од десно се добиени под услови во кои е познато дека варијанцата на земање примерок е безначајна. Определи ја вкупната варијанца и уделите од земањето примерок и аналитичката метода.

РЕШЕНИЕ

Вкупната варијанца, s_o^2 , се определува од податоците од лево и е еднаква на $4,71 \cdot 10^{-7}$. Уделот на методата во вкупната варијанца, s_m^2 , се определува од податоците од десно и изнесува $7,00 \cdot 10^{-8}$. Варијанцата заради земање примерок, s_s^2 , според тоа, е

$$s_s^2 = s_o^2 - s_m^2 = 4,71 \times 10^{-7} - 7,00 \times 10^{-8} = 4,01 \times 10^{-7}$$

план за земање примерок

План кој обезбедува земање репрезентативен примерок

7Б Нацрт план за земање примерок

Планот за земање на примерок мора да ги содржи целите на анализа. При анализите, чистотата на примерокот често е најважниот параметар. На пример, научник од областа на материјалите, заинтересиран за хемијата на површината на металите, поверојатно ќе одбере свежо изложена површина, добиена со кршење под вакуум, отколку површина која била изложена на атмосфера, за подолго време. Во квалитативната анализа, составот на примерокот не мора да биде идентичен со оној на анализираната супстанца, но треба да се обезбеди доволно примерок за да се откријат сите компоненти. Всушност, кога целта на анализа е да се идентификуваат компонентите присутни во траги, може да биде пожелно, при земањето примерок, да се занемарат главните компоненти. Во квантитативната анализа, меѓутоа, составот на примерокот мора точно да ја претставува целната популација. Во овој дел, се фокусираме на правење план за земање примерок за квантитативна анализа.

Пет прашања би требало да се земат предвид кога се дизајнира план за земање примерок:

1. Од каде, во рамки на целната популација, треба да се земат примероците?
2. Каков вид на примероци треба да се земат?
3. Колку е минималното количество од примерок потребно за секоја анализа?
4. Колку примероци треба да бидат анализирани?
5. Како може вкупната варијанца да се минимизира?

Секое од овие прашања е разгледано подолу, во повеќе детали.

7Б.1 Од каде да се земе примерок од целната популација

Грешките при земање примерок настануваат кога составот на примерокот не е идентичен со оној на популацијата од каде е извлечен. Кога материјалот од кој се зема примерокот е хомоген, се земаат посебни примероци без да се води сметка за можните грешки. За жал, најчесто, целната популација е хетерогена или во време или во простор. Како резултат на таложење, на пример, лекарствата достапни како суспензии за орална употреба, може да имаат повисока концентрација на нивните активни состојки на дното од садот. Пред земање на доза (примерок), суспензијата се протресува за да се минимизира ефектот од нејзината просторна хетерогеност. Нивото на глукоза во крвта од пациентот, на пример, се менува во зависност од активностите (јадење, лекарства или вежбање). Некои системи покажуваат и просторна и временска хетерогеност. Концентрацијата на растворен O_2 во езеро покажува временска хетерогеност поради промените на годишните времиња, додека расфрлени извори на загадување може да доведат до просторна хетерогеност.

Заради хетерогеноста на целната популација, примероците мора да бидат земени на начин што обезбедува безначајни определени грешки при земањето примерок. Ако целната популација може целосно да се хомогенизира, тогаш примероците

може да се земат без воведување на грешка при земањето примерок. Меѓутоа, во повеќето случаи, хомогонизирање на целната популација е неизводливо. Уште поважно, хомогенизацијата уништува информации во врска со просторната или временската распространетост на анализот во целната популација.

Примерок по случаен избор Идеалниот план за земање примерок обезбедува непристрасно проценување на својствата на целната популација. Ова барање е задоволено ако примерокот се зема по случаен избор од целната популација.³ Иако ова изгледа многу едноставно, вистински **случаен примерок** е тешко да се земе. Неорганизирано земање примерок, каде примероците се земаат без план за земање примерок, не е случајно и може да биде одраз на ненамерна пристрасност на аналитичарот. Најдобрата метода за обезбедување колекција од случајни примероци е да се подели целната популација на исти делови, доделувајќи единствен број на секој дел и да се употреби табела на случајности (Прилог 1Д) за да се одберат деловите од кој ќе се земе примерокот. Во пример 7.3 е покажана постапката.

случаен примерок
Примерок земен по случаен избор од целната популација.

Пример

Пример 7.3

За да се анализираат својствата на полимерна плоча со димензии 100 cm × 100 cm, треба да се одберат, по случаен избор, и да се земат за анализа десет примероци со димензии 1 cm × 1 cm. Објасни како табелата со случајни броеви може да се употреби за да се осигура дека примероците се избрани по случаен избор.

РЕШЕНИЕ

Како што е прикажано на следната мрежа, полимерната плоча се дели на 10000 1 cm×1 cm квадрати, така што секој квадрат се идентификува со број на редот и бројот на колоната.

	0	1	2	98	99
0					
1					
2					
98					
99					

На пример, обележаниот квадрат е во ред 1 и колона 2. За да се земат десет квадрати на среќа, влегуваме во табелата со случајни броеви во произволна точка и сметаме дека тој број го преставува редот за првиот примерок. Потоа се движиме низ табелата на однапред определен начин, одбирајќи случајни броеви за колоната на првиот примерок, редот на вториот примерок итн., сè додека сите десет примероци не се селектирани. Бидејќи во оваа табела на случајности (Прилог 1Д) се употребуваат петоцифрени броеви, ќе ги употребиме само последните две цифри. Да започнеме со петтиот број и да го употребуваме секој нареден број после тоа. Петтиот број е 65423 правејќи го бројот на првиот ред 23. Следниот број кој го употребуваме е 41812, давајќи го бројот 12 на првата колона. Продолжувајќи на ваков начин, десетте примероци се следните:

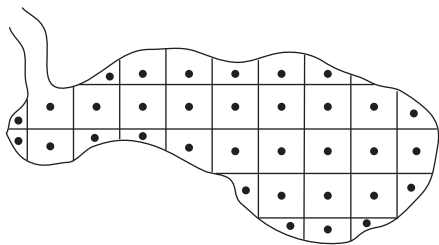
Примерок	Ред	Колона	Примерок	Ред	Колона
1	23	12	6	93	83
2	45	80	7	91	17
3	81	12	8	45	13
4	66	17	9	12	92
5	46	01	10	97	52

проценето земање примерок

Примероци земени од целната популација, употребувајќи достапна информација за распространетоста на аналитот во популацијата.

систематско земање примерок

Примероци земени од целната популација во точни временски или просторни интервали.

**Слика 7.2**

Пример на план за систематско земање примероци од езеро. Секоја точка претставува примерок земен според мрежата на земање примероци.

Nyquist-ова теорема

Исказ дека периодичен сигнал мора да биде земен најмалку два пати во секој период, за да се избегне определена грешка во мерењето на неговата фреквенција.

систематско-проценето земање примерок

План за земање примерок кој ги комбинира проценето земање примерок и систематското земање примерок.

При случајно земен примерок, не се тргнува од било каква претпоставка во врска со целната популација, правејќи го со тоа, најмалку пристрасен пристап на земање примерок. Од друга страна, случајното земање примерок бара повеќе време и трошок од другите методи на земање примерок бидејќи поголем број на примероци се потребни за карактеризација на целната популација.

Проценето земање примерок Спротивно на случајното земање примерок е селективното или **проценето земање примерок**, во кое употребуваме достапна информација за целната популација за да се олесни изборот на примерок. Бидејќи претпоставките за целната популација се вклучени во планот за земање примерок, проценето земање примерок е попристрасно од случајното земање примерок, но се потребни помалку примероци. Проценето земање примерок е вообичаено кога сакаме да го ограничимо бројот на независни променливи кои влијаат на резултатите од анализата. На пример, истражувач кој ја испитува биоаккумуляцијата на полихлорирани бифенили (PCBs) кај риби, може да се реши да ги исфрли рибите кои се многу мали или кои изгледаат болно. Проценето земање примерок исто така се сретнува во многу протоколи, во кои, примерокот којшто се зема е специфично дефиниран од страна на регулаторната агенција.

Систематско земање примерок Случајно земање примерок и проценето земање примерок претставуваат екстреми во пристрасноста и бројот на примероци потребни за точно карактеризирање на целната популација. **Систематско земање примерок** се наоѓа помеѓу овие два екстреми. При систематското земање примерок од целната популација, се зема примерок во точни просторни или временски интервали. За систем кој покажува просторна хетерогеност, како што е распространетоста на растворениот O_2 во езеро, примероците може систематски да се земаат така што системот се дели во засебни делови употребувајќи дво- или тридимензионален мрежен модел (слика 7.2). Примероци се земаат од средината на секој дел или од пресекот на линиите од мрежата. Кога хетерогеноста зависи од времето, што е вообичаено во клиничките испитувања, примероците се земаат во точни интервали.

Кога просторната или временска хетерогеност на целната популација покажува периодичен тренд, систематското земање примерок доведува до значителна пристрасност ако примероците не се земаат доволно често. Ова е вообичаен проблем кога се земаат електрични сигнали како примерок. Во овој случај, проблемот е познат како назабување. На пример сигнал кој се состои од еден синусоиден бран. Слика 7.3 а покажува како недоволно често земање на примерок ја потценува вистинската фреквенција на сигналот.

Според **Nyquist-овата теорема**, за да се определи фреквенцијата на периодичен сигнал, мора да се собира сигналот со честота која е најмалку двојно поголема од неговата фреквенција (слика 7.3 б); тоа значи дека сигналот мора да се земе најмалку два пати за време на еден циклус или период. Кога се земаат примероци, во интервал Δt , највисоката фреквенција која може точно да се следи има фреквенција $(2 \Delta t)^{-1}$. На пример, ако примероците се земаат секој час, највисоката фреквенција која може да се следи е $0,5 \text{ h}^{-1}$, или периодичен циклус кој трае 2 h. Сигнал со цикличен период од помалку од 2 h (фреквенција поголема од $0,5 \text{ h}^{-1}$) не може да се следи. Идеално, фреквенцијата на земање примерок треба да биде најмалку три или четири пати поголема од највисоката фреквенција на сигналот од интерес. Според тоа, ако е од интерес часовен периодичен циклус, треба да се земаат примероци на најмалку 15-20 min.

Систематско-проценето земање примерок Можни⁴ се и комбинации од основните три пристапи на земање примерок. Една таква комбинација е **систематско-проценето земање примерок**, којашто се сретнува во истражувања на околината,

кога се очекува просторна или временска распространетост на загадувачите. На пример, отпаден проток кој истекува од депонија може да се очекува да се движи во иста насока со течењето на подземната вода. Планот за систематско-проценето земање примерок, покажан на слика 7.4, вклучува правоаголна мрежа за систематско земање примерок и линеарни пресеци проширувајќи го земањето примерок долж очекуваната главна и споредна оска од протокот.

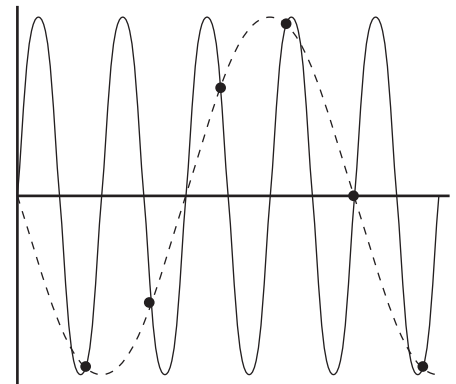
Слоевито земање примерок Поинаква комбинација од трите основни пристапи на земање примерок е проценето-случајно или **слоевито земање примерок**. Многу целни популации погодни се поделени во одделни единици или слоеви. На пример, при определување на концентрацијата на честички од Pb во воздух во урбани средини, целната популација може да се подели според големината на честичките. Во овој случај, примероците може да се земаат на два начини. Во случајно земање примерок, разликите во слоевите се занемаруваат и поединечни примероци се земаат по случаен избор од целата целна популација. Во слоевито земање примерок, целната популација се дели во слоеви и случајни примероци се земаат од секој од овие слоеви. Слоевите се анализираат одвоено и нивните соодветни средни вредности се собираат при што се добива вкупната средна вредност за целната популација.

Предноста на слоевито земање примерок е тоа што составот на секој слој е често хомоген, за разлика од оној на целата целна популација. Во таков случај, варијанцата на земање примерок е помала за секој слој отколку во случај кога целната популација се третира како единка. Како резултат, вкупната варијанца на земање примерок за слоевито земање примерок е секогаш исто добра како и таа добиена со едноставно случајно земање примерок, а често и подобра.

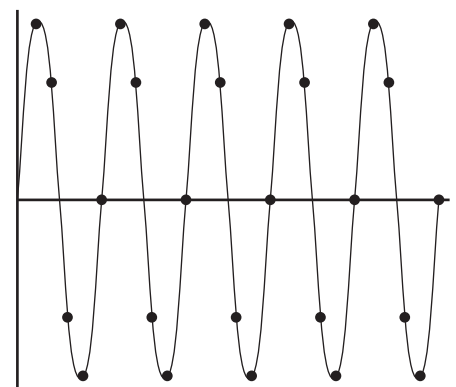
Погодно земање примерок Една додатна метода на земање примерок заслужува да биде на кратко спомната. Во **погодно земање примерок**, местата за земање примерок се одбираат употребувајќи критериуми што се различни од обидот за минимизирање на грешките при земање примерок и варијанцата на земање примерок. На пример, во истражувањето на квалитетот на подземната вода, примероци може да се земат со дупчење бунари на случајно избрани места или користејќи ги веќе постоечките бунари. Вообичаено, поприфатлив избор е вториот приод. Во овој случај, чинењето, експедитивноста и пристапноста се основните фактори употребени во изборот на местата за земање примерок.

7Б.2 Каков вид примерок да се земе

Откако ќе се утврди каде ќе се земаат примероци, следниот чекор во составување на планот за земање примерок е да се одлучи каков вид примерок ќе се земе. Вообичаено, се употребуваат три методи за земање примероци: земање одвоен примерок, земање композитен примерок и земање *in situ* примерок. Најчест вид на примерок е **одвоен примерок**, при што, дел од целната популација се отстранува во дадено време и местоположба во просторот. Одвоениот примерок, според тоа, обезбедува „снимка“ на целната популација. Земање одвоен примерок лесно се приспособува на било која од шемите за земање примерок дискутирани во претходниот дел. Ако целната популација е поприлично униформна во време и простор, неколку одвоени примероци, по случаен избор, може да се употребат за да се утврдат нејзините својства. Систематско земање примероци употребувајќи одвоени примероци може да се употреби за карактеризирање на целната популација, чиј состав варира со време или простор.



(а)



(б)

Слика 7.3

Влијание на честотата на земање примерок при следење на периодичен сигнал. Во (а) честотата на земање примерок е 1,2 примероци на период. Испрекинатата линија го покажува привидниот сигнал, додека полните линии го покажуваат вистинскиот сигнал. Во (б) честотата на земање примерок изнесува 5 примероци на период што е доволно за точно предвидување на вистинскиот сигнал

слоевито земање примерок

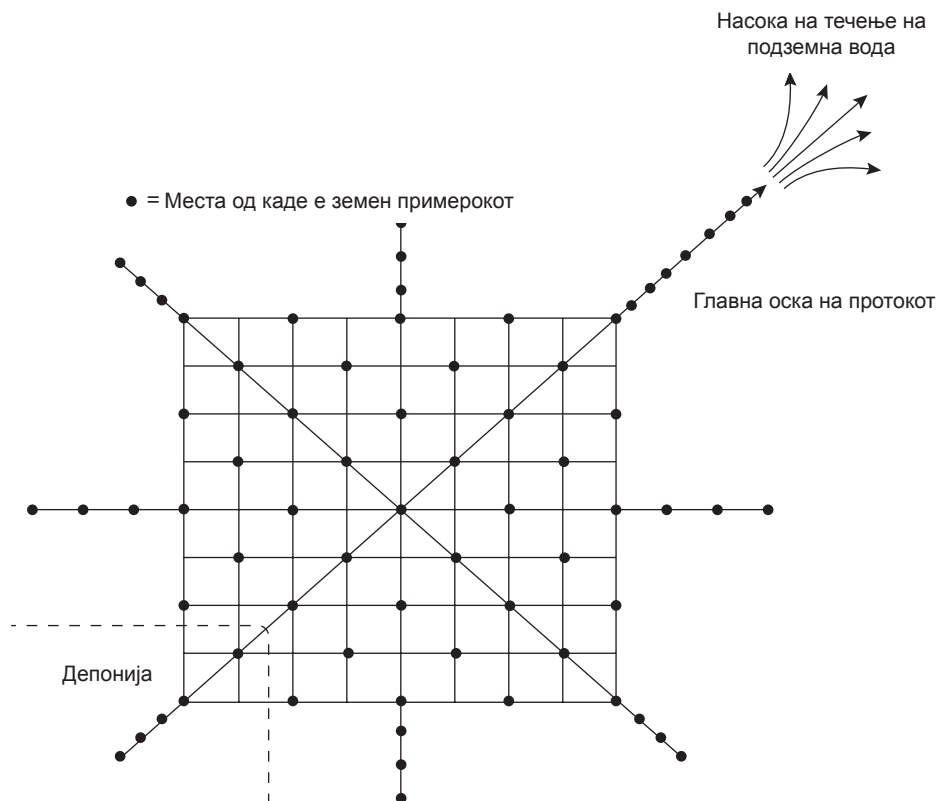
План за земање примерок кој ја дели популацијата на одделни слоеви од кои се земаат случајни примероци.

погодно земање примерок

План за земање примерок, во кој примероци се земаат бидејќи е лесно да се обезбедат.

одвоен примерок

Еден примерок земен од целната популација.



Слика 7.4

Шема на систематско-проценето земање примерок за следење на истекувањето на загадувачи од депонија. Местата од каде се земаат примероците се означени со точки.

композилен примерок

Неколку одвоени примероци што се комбинираат за да образуваат единствен примерок.

Композилен примерок се состои од неколку одвоени примероци кои се комбинираат за да образуваат единствен примерок. После комплетно мешање, композилниот примерок се анализира. Кога примероците се комбинираат, се губат некои информации, па често е пожелно да се анализира секој одвоен примерок одделно. Во некои ситуации, меѓутоа, има предности да се работи со композитни примероци. Една од тие ситуации е определувањето на просечниот состав на целната популација во време или простор. На пример, постројките за третирање на отпадната вода мораат да го следат и пријавуваат просечниот состав на третирана вода испуштена во околината. Еден од пристапите е да се анализира серија од одделни одвоени примероци, собрани употребувајќи план за систематско земање примерок и барање просек на резултатите. Алтернативно, одделните одвоени примероци може да се комбинираат за да формираат единствен композилен примерок. Анализата на еден композилен примерок, наместо многу индивидуални одвоени примероци, обезбедува значителна заштеда на време и пари. Композитното земање примерок е корисно и кога со еден примерок не може да се обезбеди доволен материјал за анализа. На пример, методата за определување на PCBs во риби често бара околу 50 g ткиво, количина која тешко може да се обезбеди од една риба. Примероци од ткива од неколку риби може да се комбинираат и хомогенизираат, и 50 g од композилниот примерок да се земат за анализа.

Значителен недостаток на одвоените и композитни примероци е што тие се отстранети делови од целната популација, за анализа. Како резултат, ни еден од овие видови на земен примерок не може да се употреби за континуирано следење на, временски зависната, промена на целната популација. **In situ земање примерок**, при кое аналитички сензор директно се сместува во целната популација, обезбедува континуирано следење, без отстранување на одвоени примероци. На пример, pH на раствор кој се движи низ индустриска производствена линија може континуирано да се следи со внесување на pH електрода во протокот на раствор.

in situ земање примерок

Земање примерок во популацијата без физичко отстранување на примерок.

7Б.3 Колку примерок да се земе

За да се минимизираат грешките при земање примерок, случајно земениот, одвоен примерок, мора да има соодветна големина. Ако примерокот е многу мал, неговиот состав може значително да се разликува од оној на целната популација, што ќе резултира во значајна грешка при земање примерок. Но за многу големи примероци, потребно е повеќе време и пари да се соберат и анализираат, без притоа да се обезбеди значително подобрување на грешката при земање примерок.

Како почетна точка, претпоставка е дека целната популација се состои од два вида на честички. Честичките од вид А содржат аналит со константна концентрација, а честичките од тип Б не содржат аналит. Ако двата вида честички се случајно распределени, тогаш примерокот земен од популацијата ќе ја следи биномната распределба.* (*Погледни во Поглавје 4 за да ги разгледаш својствата на биномната распределба.) Ако земениот примерок содржи n честички, очекуваниот број честички кои содржат аналит, n_A , е

$$n_A = np$$

каде p е веројатноста за избор на честичка од видот А. Стандардната девијација на земање примерок е

$$s_s = \sqrt{np(1-p)} \quad 7.3$$

Релативната стандардна девијација на земање примерок, $s_{s,r}$, се добива со делење на равенството 7.3 со n_A .

$$s_{s,r} = \frac{\sqrt{np(1-p)}}{np}$$

Решавањето за n овозможува да се пресмета бројот на честички кои мора да бидат земени, за да се добие посакуваната варијанца на земање примерок.

$$n = \frac{1-p}{p} \times \frac{1}{s_{s,r}^2} \quad 7.4$$

Треба да се нагласи дека релативната варијанца на земање примерок е обратно пропорционална со бројот на земени честички. Зголемувањето на бројот на честички во примерокот, ја подобрува варијанцата на земање примерок.

Пример 7.4

Треба да се анализира цврста супстанца каде честичките кои содржат аналит претставуваат само $1 \cdot 10^{-7} \%$ од популацијата. Колку честички треба да се земат за да се добие релативна варијанца на земање примерок од 1 %?

РЕШЕНИЕ

Бидејќи честичките од интерес одговараат на $1 \cdot 10^{-7} \%$ од сите честички во популацијата, веројатноста за избирање на една од овие честички е $1 \cdot 10^{-9}$. Заменивајќи во равенството 7.4 се добива

$$n = \frac{1 - (1 \times 10^{-9})}{1 \times 10^{-9}} \times \frac{1}{(0.01)^2} = 1 \times 10^{13}$$

Според тоа, за да се добие посакуваната варијанца на земен примерок, треба да се земат $1 \cdot 10^{13}$ честички.

Примерок кој содржи 10^{13} честички може да биде прилично голем. Претпоставка е дека ова е еднакво со маса од 80 g. Работење со примерок кој е толку голем не е практично; но дали ова значи дека треба да се работи со помал примерок и притоа да се прифати поголема релативна варијанца на земање примерок? За среќа, одговорот е не. Важна карактеристика на равенството 7.4 е тоа што релативната варијанца на земање примерок е функција од бројот на честички, но не од нивната вкупна маса. Потребната маса може да се намали со дробење и мелење на честичките, за да се направат помали. Овој примерок сè уште содржи 10^{13} честички, но бидејќи секоја честичка е помала, нивната маса, исто така, е помала. Ако се претпостави дека честичките се сфери, нивната маса е пропорционална со нивниот радиус на трет степен.

$$\text{маса} \propto r^3$$

Намалувањето на радиусот на честичката за 2, на пример, ја намалува нејзината маса за фактор од 2^3 , или 8. Наместо 80 g примерок, сега 10 g примерок ќе содржи 10^{13} честички.

Пример

Пример 7.5

Претпостави дека примерок со 10^{13} честички од примерот 7.4 тежи 80 g. За колку мора да се намали радиусот на честичките за да се работи со примерок од 0,6 g?

РЕШЕНИЕ

За да се намали примерокот од 80 g до 0,6 g треба да се намали неговата маса за фактор

$$\frac{80}{0,6} = 133 \text{ пати}$$

Тоа може да се постигне со намалување на радиусот на честичките за фактор

$$x^3 = 133$$

$$x = 5,1$$

Намалување на радиусот за приближен фактор 5 дозволува намалување на масата на примерокот од 80 g на 0,6 g.

Третирањето на популација како да содржи само два вида на честички е корисна вежба, бидејќи покажува дека релативната варијанца на земање примерок може да се подобри со земање на повеќе честички од примерокот. Покрај тоа, потребната маса од примерокот може да се намали со намалување на големина на честичките без притоа да се влијае на релативната варијанца на земање примерок. И двата заклучоци се важни.

Малку популации се среќаваат во услови на вистинска биномна распределба. Реалните популации обично содржат повеќе од два вида честички, каде анализот е присутен во неколку нивоа на концентрации. Но кај добро промешани популации, во кои, составот на популацијата е хомоген во опсег во кој вршме земање примерок, може да се примени биномна статистика на земање примерок. Под овие услови често важи⁶ следната релација помеѓу масата на случајно земен одвоен примерок, m , и релативната стандардна девијација на земање примерок, во проценти, R

$$mR^2 = K_s \quad 7.5$$

каде K_s е константа на земање примерок еднаква со масата на примерокот при која се добива релативна стандардна девијација на земање примерок, во проценти, од $\pm 1\%$.* (*Проблемот 8 од групата проблеми на крај од поглавјето дава поле за размисла

за врската помеѓу равенствата 7.4 и 7.5) Константата на земање примерок се оценува преку определување на R употребувајќи неколку примероци со слична маса. Штом K_s е позната, може да се пресмета масата на примерокот потребна за постигнување на посакуваната релативна стандардна девијација на земање примерок.

Пример

Пример 7.6

Следните податоци се добиени во почетното определување на количината од неорганска пепел во житни снегулки.

Маса на житни снегулки (g)	Процент на пепел (w/w)
0,9956	1,34
0,9981	1,29
1,0036	1,32
0,9994	1,26
1,0067	1,28

Опреди ја K_s и количината од примерок потребна за да се добие релативна стандардна девијација на земање примерок од $\pm 2,0$ %. Предвиди ја релативната стандардна девијација, во проценти, и апсолутната стандардна девијација ако се земени 5 g примерок.

РЕШЕНИЕ

За да се определи K_s потребно е да е позната просечната маса на примероците од житни снегулки и релативната стандардна девијација за $\%(w/w)$ пепел. Просечната маса на петте примероци од житни снегулки е 1,0007 g. Просечниот $\%(w/w)$ пепел и апсолутната стандардна девијација се 1,298 % и 0,03194, соодветно. Релативната стандардна девијација, во проценти, според тоа е

$$R = \frac{s_s}{\bar{X}} \times 100 = \frac{0,03194}{1,298} \times 100 = 2,46\%$$

Оттука

$$K_s = mR^2 = (1,0007 \text{ g})(2,46)^2 = 6,06 \text{ g}$$

Количината од примерок потребна за да се добие релативна стандардна девијација од ± 2 %, според тоа е

$$m = \frac{K_s}{R^2} = \frac{6,06 \text{ g}}{(2,0)^2} = 1,5 \text{ g}$$

Ако се употреби 5,00 g примерок, тогаш очекуваната релативна стандардна девијација, во проценти, е

$$R = \sqrt{\frac{K_s}{m}} = \sqrt{\frac{6,06 \text{ g}}{5,00 \text{ g}}} = 1,10\%$$

и очекуваната апсолутна стандардна девијација е

$$R = \frac{s_s}{\bar{X}} \times 100$$

$$s_s = \frac{R\bar{X}}{100} = \frac{(1,10)(1,298)}{100} = 0,0143$$

Во случаи кога целната популација е раслоена или слоевита, равенството 7.5 дава лоша проценка за количината од примерок потребна за да се постигне посакуваната релативна стандардна девијација на земање примерок. Посоодветна релација е следната, која може да се примени и на раслоени и неодвоени примероци,

$$s_s^2 = \frac{A}{mn_s} + \frac{B}{n_s} \quad 7.6$$

каде n_s е бројот на примероци кои треба да се анализираат, m е масата на секој примерок, A е константа на хомогеност која одговара на случајна распределба на аналит во целната популација, а B е константа на раслојување која ја вклучува неслучајната распределба на аналитот во целната популација. Равенството 7.6 покажува дека варијанцата на земање примерок, заради случајната распределба на аналитот, може да се минимизира со зголемување или на масата на секој примерок или на вкупниот број примероци. Но, грешките при земање примерок заради неслучајната распределба на аналитот, може да се минимизираат единствено со зголемување на бројот на примероци. Вредностите за константата на хомогеност и константата на хетерогеност се определуваат, употребувајќи две групи на примероци кои значително се разликуваат во масата.

Пример

Пример 7.7

За да се постави план за земање примерок за определување на PCBs во езерски седименти, спроведени се следните два експерименти. Прво, се анализирани 15 примероци, секој со маса од 1,00 g, при што е добиена варијанца на земање примерок од 0,0183. Во вториот експеримент се анализирани десет примероци, секој со маса од 10,0 g, при што е добиена варијанца на земање примерок од 0,0069. Колку примероци, кои тежат 5,00 g, треба да се земат, за да се добие варијанца на земање примерок од 0,0100? Ако се земат пет примероци, колку треба секој од нив да тежи?

РЕШЕНИЕ

Заменувајќи ги познатите вредности од двата експерименти во равенството 7.6 се добива следната двојка од равенства

$$0,0183 = \frac{A}{(1,00)(15)} + \frac{B}{15}$$

$$0,0069 = \frac{A}{(10,0)(10)} + \frac{B}{10}$$

Решавајќи за A и B добиваме вредности 0,228 и 0,0462, соодветно. Бројот на примероци од по 5,00 g, се определува со решавање на

$$0,0100 = \frac{0,228}{(5,00)n} + \frac{0,0462}{n}$$

за n , при што се добива $n = 9,2 \approx 9$ примероци. Кога се употребуваат пет примероци, масата на секој е дадена со равенството

$$0,0100 = \frac{0,228}{m(5)} + \frac{0,0462}{5}$$

за кои m е 60,0 g.

7Б.4 Колку примероци да се земат

Во претходната секција, разгледуван е бројот/масата на примероци потребна за минимизирање варијанцата на земање примерок. Друго важно разгледување е бројот на примероци потребни за да се постигне предвидената грешка при земање на примерокот. Ако примероците кои се земаат од целната популација се нормално распределени, тогаш следното равенство го опишува интервалот на доверба за грешката при земање примерок

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{ts_s}{\sqrt{n_s}}$$

каде n_s е бројот на примероци, а s_s е стандардната девијација на земање примерок. Преуредувајќи и заменувајќи e за $(\mu - \bar{X})$, се добива бројот на примероци

$$n_s = \frac{t^2 s_s^2}{e^2} \quad 7.7$$

каде s_s^2 и e^2 се изразени како апсолутни несигурности или како релативни несигурности. Наоѓањето на решение за равенството 7.7 е комплицирано поради фактот што вредноста на t зависи од n_s . Како што е прикажано во Пример 7.8, равенството 7.7 се решава итеративно.

Пример

Пример 7.8

Во пример 7.6, за анализа за неорганската пепел што се содржи во житните снегулки, потребен е примерок од 1,5 g за да се добие релативна стандардна девијација на земање примерок од $\pm 2,0\%$. Колку примероци се потребни за да се добие релативна грешка при земање примерок не повеќе од $0,8\%$, при ниво на доверба од 95% ?

РЕШЕНИЕ

Бидејќи вредноста на t зависи од n_s , а вредноста на n_s е сè уште непозната, се започнува со $n = \infty$ и со употреба на соодветната вредност на t . Од Прилог 1Б, вредноста за t е 1,96. Се заменуваат познатите вредности во равенството 7.7

$$n_s = \frac{(1,96)^2 (2,0)^2}{(0,80)^2} = 24$$

Кога $n_s = 24$, вредноста на t од Прилог 1Б е 2,075. Со повторно пресметување на n_s се добива

$$n_s = \frac{(2,075)^2 (2,0)^2}{(0,80)^2} = 26,9 \approx 27$$

Кога $n_s = 27$, вредноста на t е 2,066. Со повторно пресметување на n_s се добива

$$n_s = \frac{(2,066)^2 (2,0)^2}{(0,80)^2} = 26,7 \approx 27$$

Бидејќи две последователни пресметки даваат иста вредност за n_s , најдено е итеративно решение. Оттука, 27 примероци се потребни за да се постигне бараната грешка при земање примерок.

Равенството 7.7 единствено обезбедува предвидување за најмалиот број на примероци потребни за постигнување на посакуваната грешка при земање примерок. Вистинската грешка при земање примерок може да биде значително поголема ако стандардната девијација за земените примероците е значително поголема од стандардната девијација заради земање примерок, која е употребена за пресметување на

n_s . Ова не е невообичаен проблем. За целна популација со релативна варијанца на земање примерок од 50 и посакувана релативна грешка при земање примерок од $\pm 5\%$, равенството 7.7 предвидува дека десет примероци се доволни. Но во симулација, при која се разгледани 1000 примероци со големина 10, само 57 % од примероците резултирале со грешка при земање примерок помала од $\pm 5\%$.⁸ Со зголемување на бројот на примероци на 17, посакуваната грешка при земање примерок се постигнува во 95 % од времето.

7Б.5 Минимизирање на вкупната варијанца

Во создавањето на план за земање примерок, на крај, да разгледаме приод кон минимизирање на вкупната варијанца на анализата. Равенството 7.2 покажува дека вкупната варијанца е функција од варијанцата заради методата и варијанцата заради земање примерок. Како што беше покажано, варијанцата се подобрува со земање повеќе примероци со соодветна големина. Анализирање на паралелни проби од секој примерок ја подобрува варијанцата заради методата. Ако S_s^2 е значително поголема од S_m^2 , тогаш варијанцата на методата може да се занемари и равенството 7.7 да се употреби за проценување на бројот на примероци за анализа. Анализа на било кој примерок повеќе од еднаш нема да ја подобри вкупната варијанца, бидејќи варијанцата заради методата е недоволна.

Ако S_m^2 е значително поголема од S_s^2 тогаш треба да се земе и анализира само еден примерок. Бројот на паралелни проби, n_r , кои се потребни за да се минимизира грешката заради методата, е даден со равенство слично со равенството 7.7

$$n_r = \frac{t^2 S_m^2}{e^2}$$

За жал, штотуку опишаните едноставни ситуации се најчесто исклучок. Во многу случаи, и варијанцата на земање примерок и варијанцата на методата се значајни, па се потребни и повеќекратни примероци и паралелни анализи на секој примерок. Вкупната грешка при овие услови е дадена со

$$e = t \left(\frac{S_s^2}{n_s} + \frac{S_m^2}{n_s n_r} \right)^{1/2} \quad 7.8$$

Равенството 7.8 нема единствено решение бидејќи различни комбинации од n_s и n_r даваат истата вкупна грешка. Изборот за тоа, колку примероци да се земат и колку пати секој примерок треба да се анализира е диригиран и од други интереси, како цената на земање и анализирање примероци, и количината на достапен примерок.

Пример

Пример 7.9

Дадена аналитичка метода има релативна варијанца на земање примерок од 0,40 % и релативна варијанца на методата од 0,070 %. Определи ја релативната грешка ($\alpha=0,05$) ако се (а) земени пет примероци и секој е анализиран два пати; и (б) земени два примероци и секој е анализиран пет пати.

РЕШЕНИЕ

И двете стратегии за земање примерок бараат вкупно десет определувања. Од Прилог 1Б, вредноста на t е 2,26. Заменувајќи во равенството 7.8, релативната грешка за првата стратегија за земање примерок е

$$e = 2,26 \left(\frac{0,40}{5} + \frac{0,070}{(5)(2)} \right)^{1/2} = 0,67\%$$

и онаа за втората стратегија за земање примерок е

$$e = 2,26 \left(\frac{0,40}{2} + \frac{0,070}{(2)(5)} \right)^{1/2} = 1,0\%$$

Како што се очекуваше, бидејќи релативната варијанца на методата е поголема од релативната варијанца на земање примерок, стратегијата за земање примерок, која фаворизира земање на повеќе примероци и помалку паралелни анализи, дава подобра релативна грешка.

7В Примена на планот за земање примерок

Откако планот за земање примерок е разработен, тој почнува да се применува. Применувањето на планот за земање примерок вообичаено вклучува три чекори; физичко отстранување на примерокот од неговата целна популација, конзервирање на примерокот и подготовка на примерокот за анализа. Со исклучок на *in situ* земање примерок, анализата на примерок се прави откако е отстранет од целната популација. Бидејќи земањето примерок ја изложува целната популација на потенцијално загадување, уредот за земање примерок треба да биде инертен и чист.

Откако примерок е отстранет од целната популација, се јавува опасност дека тој може да претрпи хемиска или физичка промена. Ова е сериозен проблем бидејќи својствата на примерокот нема повеќе да бидат репрезентативни за целната популација. Од оваа причина, примероците често се конзервираат пред нивното транспортирање до лабораторијата за анализа. Дури и кога примероците се анализираат на терен, сè уште конзервирањето може да биде нужно.

Почетниот примерок се нарекува основен или **груб примерок** и може да биде единичен инкремент извлечен од целната популација, или пак да е составен од неколку инкременти. Во многу случаи, грубиот примерокот не може да се анализира без претходно третирање. Може да се употреби обработка на грубиот примерок за намалување на големината на честичките од примерокот, за преведување на примерокот во форма посоодветна за анализа или за да се подобри хомогеноста.

Во следните секции, овие три чекори се разгледуваат кај земање примерок од течни (вклучувајќи и раствори), гасовити и цврсти супстанции.

груб примерок

Почетен примерок, земен од целната популација без никакво претходно обработување.

7В.1 Раствори

Типични примери за течни примероци се оние земени од садовите со комерцијални растворувачи; пијалаци, како млеко или овошни сокови; природни води, вклучувајќи ги оние од езерата, потоци, мориња и дожд; телесни течности, како крв и урина; и, суспензии, како лекови.

Земање примерок Хомогени раствори лесно се земаат со испуштање преку вентил, декантирање, или користење на пипета или шприц. За жал, малку раствори се хомогени. Кога материјалот, од кој се зема примерок, е доволно голем, рачно протресување често е доволно за да се обезбеди хомогеност. Тогаш примероците може да се земаат со пипета, шприц или шише. Поголемиот број раствори, меѓутоа, не може да се земат на ваков начин. За да се минимизира ефектот на хетерогеноста, методата за земање на груб примерок треба да се адаптира на материјалот од кој се зема примерокот.

Еколошкото земање примероци од води и отпадни води дава добра илустрација на многу од методите кои се употребуваат за земање примерок од раствори. Хемискиот состав на површинските води, како што се потоци, реки, езера, естуари и океани, зависи од брзината на токот и длабочината. Плитки потоци и реки, кои имаат брз ток, како и плитки (<5 m) езера, вообичаено се добро измешани и пока-

жуваат мала слоевитост со длабочината. Одвоени примероци, по договор, се земаат со вронување на шише со затворац под површината а потоа се отстранува затворацот. Граничниот слој воздух – вода, која може да е збогатен со тешки метали⁹ или контаминиран со масло, вака се избегнува при земањето на примерокот. Откако шишето за земање примерок е наполнето, повторно се става затворацот и шишето се вади од водата. Кај потоците и реки што се движат бавно, езера подлабоки од 5 m, естуари и океани може да се јави битна слоевитост. Се собираат одвоени примероци во близина на површината како што претходно беше опишано, додека примероци од поголема длабочина се земаат со тешко шише за земање примерок кое се спушта до посакуваната длабочина. Откако ја има постигнато посакуваната длабочина, шишето за земање примерок се отвора, се остава да се наполни и се затвора пред да се извлече. Одвоените примероци може да се анализираат одделно, давајќи информација за промената во концентрацијата на аналитот во однос на длабочината. Алтернативно, одвоените примероци може да се здружат за да се добие композитен примерок.

Бунарите од кои се собираат примероци од подземните води мора да бидат исчистени пред примерокот да се земе, бидејќи хемискиот состав на водата во бунарот и во околината може да биде значително различен од оној на околната подземна вода. Овие разлики може да се резултат на загадувачи внесени кога е дупчен бунарот или заради разликите во редокс потенцијалот на подземната вода кога е изложена на атмосферски кислород. Општо, бунарите се чистат со испумпување на волумен еднаков на неколку волумени од длабочина на бунарот или додека температурата, рН и специфичната кондуктанца на водата не се константни. Примероците земени од градски водовод мора исто така да бидат прочистени, бидејќи хемискиот состав на заостанатата вода во цевките може значително да се разликува од водата од водовод. Водата од чешма се зема откако е оставена 2-3 минути непрекинато да тече.

Примероци од градски водоводи и примероци од индустриска отпадна вода често се земаат како 24 часовни смеси. Примероците се собираат употребувајќи автоматски семплер кој периодично зема одвоени примероци. Волуменот на секој земен примерок и честотата на земање примерок може да бидат константни, или може да варираат во зависност од промената на протокот.

Садовите за земање раствори се направени од стакло или пластика. Садовите направени од Кімах или Ругех борсиликатно стакло се подобри бидејќи може да се стерилизираат, едноставни се за чистење и се инертни на сите раствори, освен на многу алкални. Недостатоци на стаклените садови е цената, тежината и кршливоста. Пластичните садови се направени од различни полимери, вклучувајќи ги полиетилен, полипропилен, поликарбонат, поливинил хлорид и тефлон (политетрафлуороетилен). Пластичните садови се лесни, издржливи и, освен оние направени од тефлон, не се скапи. Најчесто се употребуваат стаклени или пластични шишиња, при што полиетиленските шишиња се најшироко применувани, поради нивната ниска цена. Стаклените садови секогаш се употребуваат, кога се земаат примероци за анализа на пестициди, масла и масти, и органски супстанции, бидејќи овие соединенија често заемодејствуваат со пластичната површина. Бидејќи стаклената површина лесно апсорбира јони од метали, пластичните шишиња се подобри за примероци за анализа на метали во трагови.

Во најголем дел од случаите, шишињата за земање примерок имаат широк отвор, олеснувајќи го полнењето и отстранувањето на примерокот. Шишиња за земање примерок со тесен отвор се користат во случаи кога изложувањето на примерокот на затворацот од садот или на надворешната околина е нежелно. Освен во случаи кога изложувањето на пластика предизвикува проблеми, затвораците на шишиња за земање примерок се произведуваат од полиетилен. Кога се избегнува полиетилен, затвораците на садови од внатре се обложени со неопрен или тефлон.

Конзервирање на примерок Откако е отстранет од неговата целна популација, хемискиот состав на течниот примерок може да се промени како резултат на хемиски,

Табела 7.1 Методи на конзервирање и максимално време на задржување, за одбрани параметри во вода и отпадна вода

Параметар	Конзервирање	Максимално време на задржување
амонијак	разлади до 4 °C, H ₂ SO ₄ до pH<2	28 дена
хлорид	ништо не е потребно	28 дена
метали – Cr(VI)	разлади до 4 °C	24 h
метали – Hg	HNO ₃ до pH<2	28 дена
метали – сите останати	HNO ₃ до pH<2	6 месеци
нитрати	ништо не е потребно	48 h
органохлоридни пестициди	1 mL 10 mg/mL HgCl ₂ ; или додавање на раствор за екстракција	7 дена без екстракција 40 дена со екстракција
pH	ништо не е потребно	анализирај веднаш

биолошки или физички процеси. Откако се земени, примероците се конзервираат, со контрола на pH и температурата на растворот, ограничувајќи ја нивната изложеност на светлина или на атмосферата, или преку додавање на хемиски конзерванси. Откако се конзервирани, примероците може безбедно да се чуваат за понатамошни анализи. Максималното време на задржување помеѓу конзервирањето и анализата зависи од растворливоста на аналитот и ефикасноста на конзервирање на примерокот. Во Табела 7.1 се прикажани некои методи за конзервирање на примероци и максималното време на задржување, за неколку важни аналити во анализата на вода и отпадна вода.

Подготовка на примерокот Повеќето аналитички методи се применуваат за аналити во течна состојба или раствор. Поради ова, груб примерок од течност или раствор нема потреба од додатна обработка за преведување во посоодветна форма за анализа.

7B.2 Гасови

Во типични примери за гасовити примероци спаѓаат издувните гасови од автомобили, гасовите ослободени од индустриските ојаци, атмосферските гасови и компримираните гасови. Во гасовити примероци се вклучени и честичките од цврсти аеросоли.

Земање примерок Наједноставниот приод за земање гасовит примерок е да се наполни сад, како што е сад од челик што не 'рѓосува или tedlar/teflon вреќа, со дел од гасот. За внесување на гасот во садот се користи пумпа, и, после определено време, садот се затвора. Оваа метода е попогодна за земање на репрезентативен примерок од гас во однос на другите техники на земање примероци. Во непогодност на методата спаѓа афинитетот на некои гасови да се апсорбираат во сидовите на садот, присуството на аналити во толку ниски концентрации што е тешко да се детектираат точно и прецизно, и присуството на реактивни гасови, како озон и оксиди на азот, кои може, со тек на време да го променат хемискиот состав на примерокот или да реагираат со садот. При употреба на сад од челик што не 'рѓосува, со криогено ладење се надминува голем дел од овие недостатоци. При тоа, се менува формата на примерокот од гасовита во течна состојба.

Заради проблеми со чувањето на гасовите, повеќето гасови се собираат, задржувајќи ги на цврст адсорбент или со филтрирање. Цврстите адсорбенти се употребуваат за собирање на испарливи гасови (притисок на пареи повеќе од приближно 10^{-6} atm) и семииспарливи гасови (притисок на пареи помеѓу приближно 10^{-6} atm и 10^{-12} atm), а филтрирање се употребува за собирање на неиспарливи гасови.

Земањето примерок со цврсти адсорбенти се изведува со спроведување на гас низ сад во кој се наоѓаат честички од адсорбентот. Вообичаено, за испарливи соединенија, се земаат 2-100 L гас како примерок, а 2-500 m³ кога се работи за семиспарливи гасови.* (*1 m³ е еднаков на 1000 L.) Се употребува мноштво неоргански, органски полимерни и јаглеродни адсорбенти. Неоргански адсорбенти, како што е силика гел, алуминиум оксид, магнезиум алуминиум силикат и молекуларните сита, се ефикасни собирачи на поларни соединенија. Но, нивната ефикасност кон собирање вода, го ограничува нивниот адсорпционен капацитет кон многу органски соединенија.

Органски полимерни адсорбенти се произведуваат, употребувајќи полимерни смоли од 2,4-дифенил-*p*-фенилен оксид или стирен-дивинилбензен за испарливи супстанции, или полиуретанска пена за семииспарливи соединенија. Овие материјали имаат мал афинитет кон водата и се ефикасни собирачи за сите освен за многу испарливи органски соединенија и некои алкохоли и кетони со мала молекулска маса. Јаглеродните адсорбенти се со посупериорна способност за адсорпција во однос на органските полимерни смоли. Тие може да се употребуваат за собирање на многу испарливи органски соединенија кои не може да се соберат со полимерни смоли. Способноста за адсорбирање на јаглеродните адсорбенти може да биде и недостаток, бидејќи адсорбираните соединенија тешко се десорбираат.

Неиспарливите соединенија често се присутни или како цврсти честички или сврзани за цврсти честички. Примероците се земаат со внесување на големи волумен гас низ постројки за филтрирање каде честичките се собираат на филтри од стаклена волна.

Еден од најголемите проблеми кога се зема примерок со адсорбент е ограничениот капацитет на адсорбентот да го задржи гасовитиот аналит. Ако капацитетот на адсорбентот е надминат пред да заврши земањето примерок, тогаш дел од аналитот ќе помине низ садот без да се задржи, оневозможувајќи точно определување на неговата концентрација. Поради оваа причина, не е невообичаено да се постави втор сад со адсорбент долж струењето на гасот после првиот. Ако аналитот не се детектира во вториот сад, тогаш со сигурност се смета дека капацитетот на првиот сад не бил надминат. Волуменот на гас којшто може да помине пред да се надмине капацитетот на адсорбентот, се нарекува **продорен волумен** (breakthrough volume) и вообичаено се мери во единици m³/(g_{pack}), каде g_{pack} се грами од адсорбентот.

Краткотрајната изложеност на луѓе, животни и растенија на гасовити загадувачи е посериозна од онаа на загадувачи во матрици. Бидејќи составот на атмосферските гасови може да покажува значителни промени со времето, важно е континуирано следење на атмосферските гасови, како што се O₃, CO, SO₂, NH₃, H₂O₂ и NO₂ со *in situ* земање примерок.

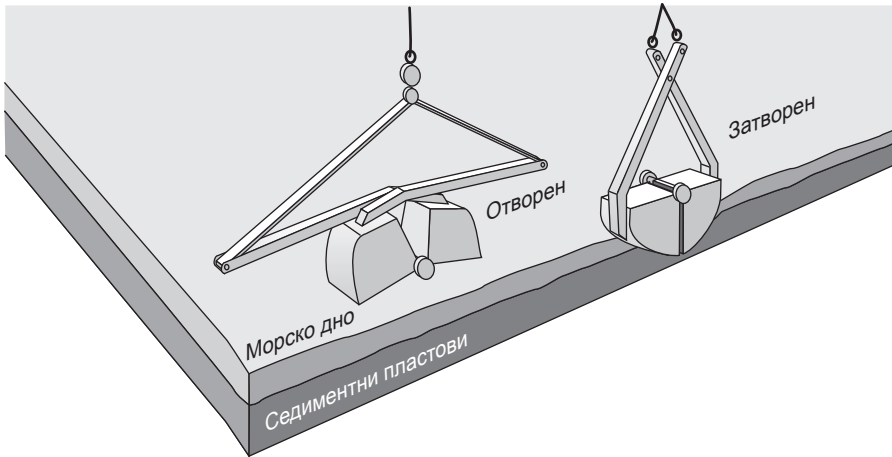
Конзервирање и подготовка на примерок Откако е земен груб примерок, често е потребно негово конзервирање или подготовка. Кога се зема гасовит примерок, употребувајќи цврст адсорбент, филтер или криогено ладење, неговиот хемиски состав е обично стабилен. Кога е употребен цврст адсорбент, гасовитите соединенија пред анализата се ослободуваат со термална десорпција или со екстракција со соодветен растворувач. Кога адсорбентот е селективен само за еден аналит, зголемувањето на масата на адсорбентот може да се употреби за определување на концентрацијата на аналитот во примерокот.

7B.3 Цврсти супстанции

Типични примери за цврсти примероци може да содржат големи парчиња, како оние што се наоѓаат во рудите; помали честички, како почви и седименти; таблети, мали капсули од фармацевтски производи и храна за животни; фолии, како што се полимерите и валаните метали; и примероци од ткива од биолошки материјал.

продорен волумен

Волумен од примерокот што може да помине низ цврст адсорбент пред да се надмине капацитетот на адсорбентот.



Слика 7.5

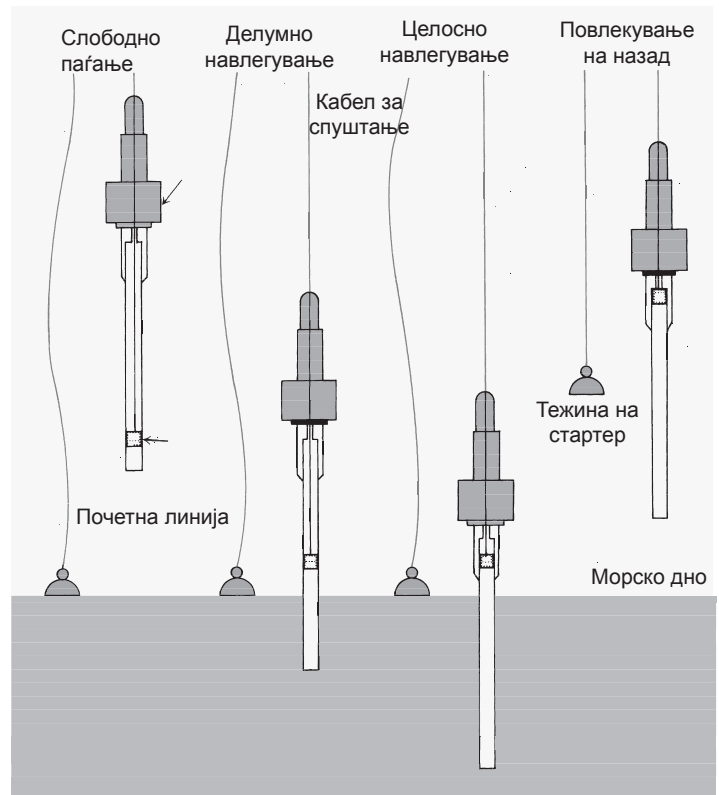
Шематски дијаграм на виличен семплер. Кога семплерот ќе го достигне седиментот, вилиците од семплер се затвораат земајќи примерок од седиментот.

Земање примерок Цврстите супстанции најчесто се хетерогени и примероците се земаат внимателно, за да бидат репрезентативни за целната популација. Како што веќе беше кажано, цврстите супстанции доаѓаат во мноштво од форми и затоа се употребуваат различни начини на земање примерок.

Седименти формирани на дното од потоци, реки, езера, естуари и океани се земаат со виличен семплер од дното или со цевка за дупчење. Виличните семплери се опремени со двојка од „вилици“ кои се затвораат кога доаѓаат во контакт со седиментот, при што го црпат седиментот (слика 7.5). Нивните најважни предности се лесната употреба и можноста за земање голем примерок. Во недостатоците спаѓа можноста за губење на поситните честички од седиментот кога водата истекува од семплерот и губењето на просторните информации, (страничните и длабочински) заради мешање на примерокот.

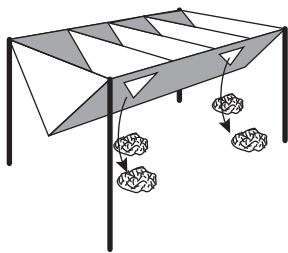
Примерок од седименти може да се зема и со цилиндрична цевка за дупчење (слика 7.6). Цевката се спушта во седиментот, земајќи столб од седимент и вода која е во контакт со седиментот. Освен за седиментот на површината, каде може да дојде до мешање, примероците земени со цевката го задржуваат вертикалниот профил. Како резултат на тоа, се задржуваат промените во составот на седиментот, во однос на длабочина. Главен недостаток на цевката за дупчење е тоа што се зема примерок само од мала површина. Поради ова, при употребата на цевка за дупчење, вообичаено се земаат повеќе примероци.

Примероци од почва на длабочина до 30 cm лесно се земаат со лопати, иако варијанцата на земање примерок е обично голема. Подобра метода за земање примероци од почва во близина на површината, е да се употребува дупчалка за почва. Оваа челична цевка со тенки сидови кога е внесена во почвата, а потоа извадена, задржува во себе слој примерок. Примероци од почва, на длабочини поголеми од 30 cm, се земаат со копање на окоп и земање на површински примероци со дупчалка за

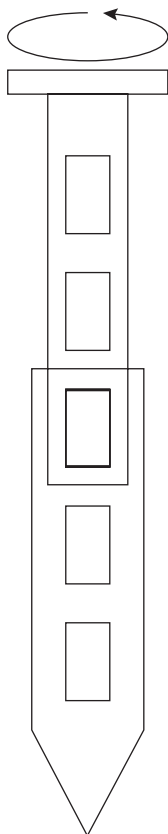


Слика 7.6

Шематски дијаграм на клипна цевка за дупчење, во работа. Тежината на цевката е доволна да предизвика навлегување во седиментот, додека движењето на клипот нагоре овозможува притисокот на водата да придонесува во туркањето на столбот со седимент во комората од цевката.

**Слика 7.7**

Уред за квартирање. Примерокот се додава од горната страна и се дели во четири делови, по две на секоја од страните на уредот

**Слика 7.8**

Шематски дијаграм на конусен семплер. Со ротирање на внатрешниот цилиндер, се отвораат и затвораат отворите долж надворешната оска од цилиндарот.

почва. Може да се употреби и голем сврдел за да се ископа дупка до посакуваната длабочина и примерокот се зема со дупчалка за почва.

Земањето примерок од материјали изградени од честички, често зависи од големината на честичките. Цврстите супстанции со големи парчиња, како јаглен и руда, може да се земаат со случајно земање примерок со лопата или со уредот за квартирање. Уред за квартирање (слика 7.7) е корито кое содржи чифтен број оддели така што соседните оддели се празни на спротивните страни од уредот. Парчињата материјал се внесуваат во уредот каде се делат на два дела. При повторно поминување на половина од одделениот материјал низ уредот, може да се земе примерок со било која големина. Материјали со помали честички, како прашоци, најдобро се земаат со конусен семплер, што овозможува материјалот да се земе истовремено од неколку места (слика 7.8). Типичен конусен семплер се состои од две цевки вментнати една во друга. Секоја цевка има идентичен сет од надолжно подредени процепи. Пред да се внесе во материјалот за земање проба, внатрешната цевка на конусниот семплер се ротира така што процепите да бидат затворени. Кога е поставен на место, внатрешната цевка се ротира така што сега процепите се отвораат, дозволувајќи прашокот да навлезе во семплерот преку секој процеп. Потоа внатрешната цевка се ротира до затворена положба и семплерот се извлекува.

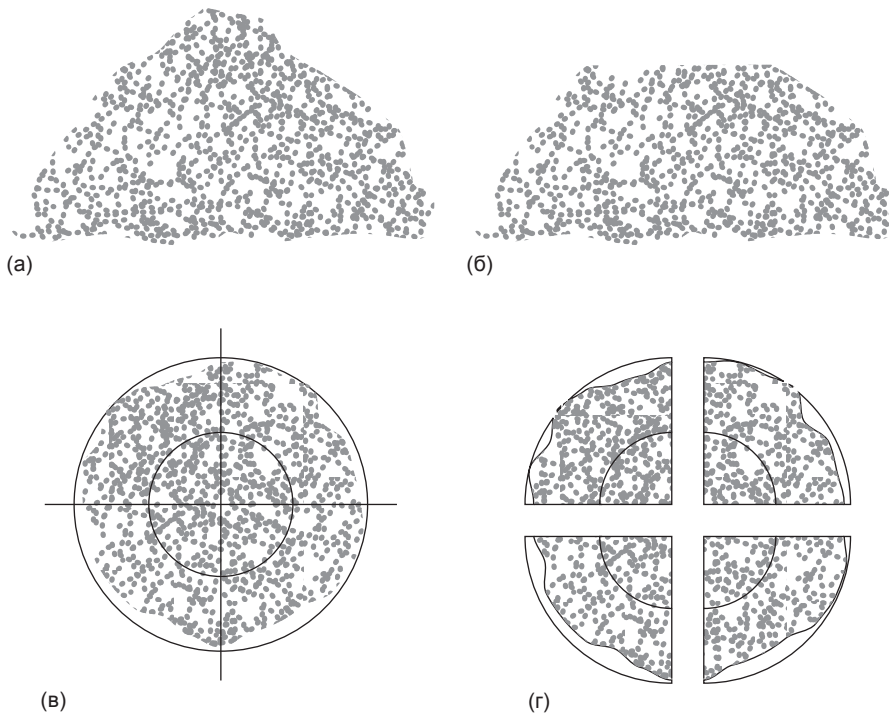
Кога се земаат примероци од метали, вообичаено се обезбедува примерок и од површината и од внатрешноста. Кога материјалот е во вид на плоча, случајни примероци може да се земат со дупчалка за метал. Примероци од метална жица може да се земат со сечење, по случаен избор, на парчиња со соодветна должина. Од големи парчиња метал, како шипки или тули, најдобро се зема примерок со сечење со пила низ металот на случајно одбрани места и собирање на „струготини“ или со дупчење низ металот и собирање на струготини. Од површинските слоеви може да се зема примерок *in situ* или со растворање на пластот со соодветен растворувач.

Земање примерок од биолошки ткива се прави со отстранување на целиот орган, кој потоа се хомогенизира пред помали делови да се земат за анализа. Понекогаш, неколку помали делови од ткиво може да се комбинираат за да формираат композитен примерок. Композитниот примерок потоа се хомогенизира и анализира.

Конзервирање на примерок Без конзервирање, многу цврсти примероци претрпуваат промена во хемискиот состав заради губитокот на испарливите материјали, биодеградација и хемиска реактивност (особено редокс реакции). Примероците чувани на пониски температури покажуваат помала биодеградација и губиток на испарливи материји, но може да се јават проблеми заради напнисувања и раздвојување на фазите. Губитокот на испарливи материјали се намалува кога примерокот целосно го исполнува садот без да остане празнина за собирање гасови. Примероци земени од материјали кои не биле изложени на O_2 се особено подложни на реакции на оксидација. На пример, мора да се спречи контактот на анаеробни седименти со воздух.

Подготовка на примерок За разлика од гасовите и течностите, кои обично бараат мала подготовка на примерокот, цврстите примероци имаат потреба од подготовка пред анализата. Има две причини за ова. Прво, како што беше дискутирано во делот 7Б.3, варијанцата на земање примерок е функција од бројот на земени честички, а не од нивната заедничка маса. За екстремно хетерогени популации, кои се состојат од големи парчиња, грубиот примерокот може да биде многу голем за анализа. На пример, за вагон кој содржи товар од никелна руда со просечна големина на честичките од 5 mm, за да се добие разумна варијанца на земање примерок, потребен е примерок тежок еден тон. Намалувањето на просечната големина на честичките на примерокот овозможува земање на ист број на честички, но со помала и комбинирани маса со која полесно се работи.

Второ, за поголемиот дел од аналитичките техники, особено оние кои се употребуваат за квантитативни анализи, потребно е аналитот да биде преведен во раствор. Цврстите примероци, или барем аналитите од цврстиот примерок, мора да се преведат во раствор.


Слика 7.9

Метода на конусирање и **квртирање** како средства за намалување на грубиот примерокот до помали примероци. (а) грубиот примерокот прво се собира и моделира во вид на конус и (б) се израмнува. Гледајќи од горе надолу (в) конусот се дели во четири четвртини, (д) кои потоа се раздвојуваат.

Намалување на големината на честичките Намалување на големината на честичките се постигнува со дробење и мелење на грубиот примерок. Добиените честички, потоа, внимателно се мешаат и се делат на примероци со помала маса кои го содржат соодветниот број честички. Процесот ретко се случува во еден чекор. Најчесто, примероците кружат низ процесот неколку пати, сè додека не се добие **лабораториски примерок** со посакуваната маса.

За дробење и мелење се употребува механичка сила за да се издробат големите честички во помали. Се употребуваат мноштво од алатки во зависност од големината на честичките и нивната тврдина. Големи парчиња се дробат употребувајќи челюстни дробилки способни да ги намалат честичките до дијаметар од неколку милиметри. Мелници со топки, мелници со дискови, авани и толчници се употребуваат за понатамошно намалување на големината на честичките.

За време на дробењето и мелењето можат да настанат значителни промени во составот. Намалувајќи ја големината на честички, се зголемува допирната површина. Со зголемена површина, се наголемува ризикот од губење на испарливи компоненти, а проблемот се зголемува заради топлината што се ослободува при процесот на триење што го придружува дробењето и мелењето. Освен тоа, дел од примерокот, со зголемување на површината, изложен е на атмосферата, заради оксидација може да се промени составот на примерокот. Други проблеми вклучуваат онечистување заради механичката абразија со металите кои се употребуваат при дробење и мелење на примерокот како и разликите во начинот на намалување на честичките. Помеките честички се намалуваат полесно и може да се загубат како прашина пред останатиот дел од примерокот да се обработи. Ова е сериозен проблем, бидејќи распределбата на аналитот може да не е униформна помеѓу честичките со различни големини.

За да се обезбеди униформна големина на сите честички, примерокот повремено се пропушта низ сито. Обработката на оние честички кои не поминале низ ситото продолжува се додека целиот примерок не постигне униформна големина. Потоа примерокот внимателно се меша за да се обезбеди хомогеност, а секундарен

лабораториски примерок

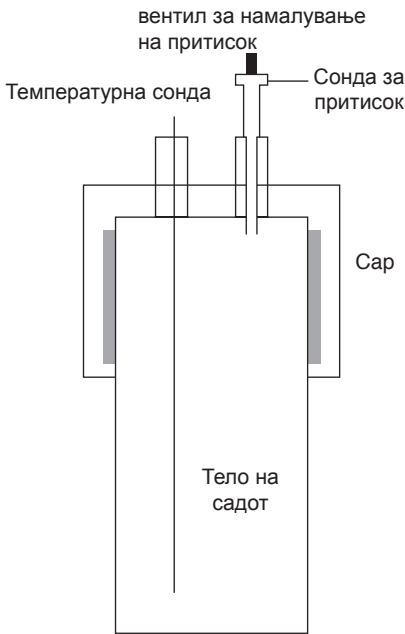
Примерок земен во лабораторија за анализа, по обработката на грубиот примерокот.

Конусирање и квртирање

Процес за намалување на големината на грубиот примерок

Табела 7.2 Киселини и бази кои се употребуваат за растворање на примероци

Раствор (≈ %w/w)	Примени и својства
HCl (37 %)	• раствора метали кои полесно се редуцираат од H₂ (E_o < 1) • раствора нерастворливи карбонати, сулфиди, фосфати, флуориди, сулфати и многу оксиди
HNO ₃ (70 %)	• силен оксидационен реагенс • ги раствора најчестите метали освен Al и Cr • разложува органски и биолошки примероци (мокро согорување)
H ₂ SO ₄ (98 %)	• раствора многу метали и легури • разложува органски супстанции преку оксидација и дехидратација
HF (50 %)	• раствора силикати образувајќи испарлив SiF₄
HClO ₄ (70 %)	• топли, концентрирани раствори се силни оксидациони реагенси • раствора многу метали и легури • разложува органски супстанции (реакциите со органски супстанции често се експлозивни, употреби ги во специјално опремени дигестори со заштитно стакло и после разложување со HNO₃)
HCl:HNO ₃ (3:1 v/v)	• познат уште како царска вода (aqua regia) • раствора Au и Pt
NaOH	• раствора Al и атмосферски оксиди од Sn, Pb, Zn и Cr.



Слика 7.10 Шематски дијаграм на сад за растворање со микробранови.

примерок се добива со уредот за кватерирање или со **конусирање и кватрирање**. Шемата за вториот наведен приод е прикажана на слика 7.9. Грубиот примерокот се напластува во вид на конус, врвот се рамни, се дели во четири четвртини и две дијагонално спротивни четвртини се отстрануваат.

Преведување на цврсти примероци во раствор Понекогаш, примерокот лесно се раствора во соодветен растворувач, со благо мешање и загревање. Дестилираната вода е вообичаениот растворувач за неоргански соли, додека органски растворувачи, како метанол, хлороформ или толуен се употребуваат за органски материјали. Често, еден или повеќе од компонентите од примерокот се отпорни кон едноставно растворање.

Првиот приод кон примероците кои тешко се раствораат, е со растворање во киселина или база. Во табела 7.2 се прикажани најчесто употребуваниите киселини и бази и е сумирана нивната употреба. Растворањето често се изведува во отворени садови, како што е лабораториска чаша, употребувајќи грејна плоча како извор на топлина. Главната предност на овој приод е малата цена бидејќи не бара специјална опрема. Но, на овој начин се губат испарливите продукти на реакцијата, доведувајќи до определена грешка ако анализот е дел од испарливите супстанции.

Многу од растворањата денес се изведуваат во затворени садови употребувајќи микробраново зрачење како извор на енергија за загревање на растворот. Садови за растворање со микробранови се произведуваат од тефлон (или некој друг флуорополимер) или стопен силициум оксид. Обата материјали се термички стабилни, хемиски отпорни, транспарентни за микробранови и способни да издржат зголемени притисоци. Типичен сад за растворање со микробранови е прикажан на слика 7.10 и се состои од тело на садот и затворац, температурна сонда и вентил за намалување на притисокот. Садовите се внесуваат во микробранови печки (вообичаено може да се сместат 6 – 12 садови), а енергијата на микробрановите се контролира

Табела 7.3 Вообичаени топителы за разложување на неоргански примероци

Топител	Температура на топење (°C)	Лонче	Типични примероци
Na ₂ CO ₃	851	Pt	силикати, оксиди, фосфати, сулфиди
Li ₂ B ₄ O ₇	930	Pt, графит	алумосиликати, карбонати
LiBO ₂	845		
NaOH	318	Au, Ag	силикати, силициум карбид
KOH	380		
Na ₂ O ₂	—	Ni	силикати, хромиран челик, Pt легури
K ₂ S ₂ O ₇	300	Pt, порцелан	оксиди
B ₂ O ₃	577	Pt	силикати, оксиди

преку следење на температурата или притисокот во садовите. Растворањето со микробранови има неколку важни предности над растворањето во отворен сад, вклучувајќи повисоки температури (200–300 °C) и притисоци (40–100 bar). Како резултат, растворања за кои, во отворен сад, е потребно неколку часа, со микробранови може да се постигнат за помалку од половина час.

Освен заштедата во време, затворениот сад спречува губиток на испарливи гасови. Во недостатоци спаѓа неможноста за додавање реагенси за време на растворањето, ограничено количество примерок (вообичаено 1 g или помалку) и безбедносни причини заради употребата на високи притисоци и корозивни реагенси. Овие постапки се применуваат и на биолошки и еколошки примероци.

Неоргански примероци кои се отпорни на растворање со киселини или бази, често може да се преведат во раствор преку топење со голем вишок од соли на алкални метали, наречени топителы. Примерокот и топителот се мешаат заедно во лонче и се загреваат се додека супстанците не поминат во стопена состојба. Добиениот растоп се остава бавно да се олади до собна температура. Вообичаено, растопот се раствора лесно во дестилирана вода или разредена киселина. Неколку вообичаени топителы и нивната примена се прикажани во Табела 7.3. Во ситуации кога другите методи на разложување не делуваат, топењето дава добри резултати, заради високите температури и високата концентрација на реактивни топителы во стопената течност. Во недостатоци спаѓаат: големиот ризик за загадување од големата количина на топител и од лончето и загубата на испарливи материи.

Конечно, органските материјали може да се разложат со суво согорување. Во оваа метода, примерокот се сместува во соодветно лонче и се загрева на пламен или во печка. Присутниот јаглерод се оксидира до CO₂ и водород, сулфур и азот се одвојуваат како H₂O, SO₂ и N₂. Овие гасови може да се задржат и измерат за да се определи составот на органскиот материјал. Често, целта на сувото согорување е отстранување на органскиот материјал, при што се добива неоргански остаток, или пепел, кој понатаму може да се анализира.

7Г Раздвојување на аналитот од интерференти

Примената на методи што имаат значителна селективност за аналитот многу ја упростува задачата на квантитативната, квалитативната или карактеризационата анализа. На пример, квантитативната анализа на глукоза во медот полесно се изведува ако методата е селективна за глукоза, во присуство на други редукциони шеќери, како што е фруктозата. За жал, аналитичките методи ретко се селективни за едно соединение.

Во отсуство на интерференти, врската помеѓу сигналот од примерокот, $S_{\text{примерок}}$ и концентрацијата од аналит, C_A , е

$$S_{\text{прим.}} = k_A C_A \quad 7.9$$

каде k_A е осетливоста на аналитот.* Во присуство на интерферент, равенството 7.9 станува

$$S_{\text{прим.}} = k_A C_A + k_I C_I \quad 7.10$$

каде k_I и C_I се осетливоста и концентрацијата на интерферентите, соодветно. Селективноста на методата се определува преку релативната разлика во осетливоста помеѓу аналитот и интерферентот. Ако k_A е поголемо од k_I , тогаш методата е поселективна за аналитот. Методата е поселективна за интерферентот ако k_I е поголемо од k_A .

Во случаи кога методата е поселективна за интерферентот, сепак може да се употреби за определување на концентрацијата на аналит, ако уделот на интерферентот во $S_{\text{прим.}}$ е незначителен. Коефициентот на селективност, $K_{A,I}$, е воведен во Поглавје 3 како средство за карактеризација на селективноста на методата.

$$K_{A,I} = \frac{k_I}{k_A} \quad 7.11$$

Решавајќи го равенството 7.11 за k_I и заменувајќи во равенството 7.10, после поедноставување, се добива

$$S_{\text{прим.}} = k_A (C_A + K_{A,I} \times C_I) \quad 7.12$$

Интерферентот, според тоа, нема да претставува проблем сè додека производот на неговата концентрација и коефициентот на селективност е значително помал од концентрацијата на аналит.

$$K_{A,I} \times C_I \ll C_A$$

Кога интерферентот не може да се игнорира, за добивање на точна анализа, мора да се започне со одвојување на аналитот од интерферентот.

7Д Општа теорија за ефикасност на раздвојување

Целта на аналитичкото раздвојување е да се отстрани или аналитот или интерферентот од матрицата на примерокот. За да се постигне раздвојување, мора да постои барем една значителна разлика помеѓу хемиските или физичките својства на аналитот и интерферентот. Притоа, фундаменталниот проблем останува – и раздвојувањето се темели на селективност. Раздвојување, во кое целосно се отстранува интерферентот може да доведе до делумно губење на аналитот. Ако, пак, се адаптира раздвојувањето за да се минимизира загубата на аналит, може да заостане интерферентот.

На ефикасноста на раздвојувањето влијае и неможноста за зачувување на целиот аналит и неможноста за отстранување на целиот интерферент. Се дефинира *принос* на аналитот, R_A , како

$$R_A = \frac{C_A}{(C_A)_0}$$

каде C_A е концентрацијата на аналит која останува после раздвојувањето, а $(C_A)_0$ е почетната концентрација на аналитот. Принос од 1,00 значи дека нема губиток на аналит за време на разделувањето. Приносот на интерферентот, R_I , е дефиниран на истиот начин

$$R_I = \frac{C_I}{(C_I)_0} \quad 7.13$$

Во равенството 7.9 и равенствата што следуваат, при разгледување на севкупната анализа концентрацијата на аналитот, C_A , може да се замени со молови од аналит, n_A .

принос (recovery)

Дел од аналит или интерферент што заостанува после раздвојување (R).

каде C_I е концентрацијата од интерферентот што останува после раздвојувањето, а $(C_I)_0$ е почетната концентрација од интерферентот. Степенот на раздвојување е даден со **фактор на раздвојување**, $S_{I,A}$, кој претставува промена на односот помеѓу интерферентот и анализот, предизвикана со раздвојувањето.¹¹

$$S_{I,A} = \frac{C_I / C_A}{(C_I)_0 / (C_A)_0} = \frac{R_I}{R_A}$$

фактор на раздвојување

Мерка за ефикасноста на раздвојување, при раздвојување на аналит од интерферент ($S_{I,A}$)

Пример

Пример 7.10

При определување на концентрацијата на Cu во индустриска када за галванизирање, се употребува постапка за која Zn е интерферент. Кога од примерокот што содржи 128,6 ppm Cu се отстранува Zn, концентрацијата на останатиот Cu изнесува 127,2 ppm. Кога на 134,9 ppm раствор од Zn се примени истата постапка, заостануваат 4,3 ppm Zn. Пресметај го приносот за Cu и Zn и факторот на раздвојување.

РЕШЕНИЕ

Приносот за анализот и интерферентот се

$$R_{Cu} = \frac{127,2 \text{ ppm}}{128,6 \text{ ppm}} = 0,9891 \quad \text{или} \quad 98,91\%$$

и

$$R_{Zn} = \frac{4,3 \text{ ppm}}{134,9 \text{ ppm}} = 0,032 \quad \text{или} \quad 3,2$$

Факторот на раздвојување е

$$S_{Zn,Cu} = \frac{R_{Zn}}{R_{Cu}} = \frac{0,032}{0,9891} = 0,032$$

При идеално раздвојување $R_A=1$, $R_I=0$ и $S_{I,A}=0$. Во општ случај, за квантитативна анализа на аналити во траги, факторот на раздвојување треба да биде приближно 10^{-7} во присуство на макро интерферент, и 10^{-3} кога анализот и интерферентот се во приближно еднакви количини.

Приносот и факторите на раздвојување се начин за проценка на ефикасноста на раздвојување. Меѓутоа, тие не даваат директна информација за воведената релативна грешка заради неможноста за отстранување на сите интерференти или неможноста да се зачува целиот аналит. Релативната грешка воведена со раздвојувањето, E , е дефинирана како

$$E = \frac{S_{\text{приме.}} - S_{\text{приме.}}^*}{S_{\text{приме.}}^*}$$

каде $S_{\text{приме.}}^*$ е очекуваниот сигнал за идеално раздвојување кога целиот аналит е зачуван.

Заменувајќи ги равенствата 7.12 и 7.15 во 7.14 се добива

$$E = \frac{k_A(C_A + K_{A,I} \times C_I) - k_A(C_A)_0}{k_A(C_A)_0}$$

што се поедноставува до

$$\begin{aligned}
 E &= \frac{C_A + K_{A,I} \times C_I - (C_A)_o}{(C_A)_o} \\
 &= \frac{C_A}{(C_A)_o} - \frac{(C_A)_o}{(C_A)_o} + \frac{K_{A,I} \times C_I}{(C_A)_o} \\
 &= (R_A - 1) + \frac{K_{A,I} \times C_I}{(C_A)_o}
 \end{aligned} \tag{7.16}$$

Поприменливо равенство за релативната грешка се добива со решавање на равенството 7.13 за C_I и заменувајќи во равенството 7.16

$$E = (R_A - 1) + \left[\frac{K_{A,I} \times (C_I)_o}{(C_A)_o} \times R_I \right] \tag{7.17}$$

Првиот член од равенството 7.17 одговара на нецелосен принос на аналитот, а вториот член одговара на неможноста за отстранување на целиот интерферент.

Пример

Пример 7.11

По раздвојувањето прикажано во пример 7.10, треба да се определи концентрацијата на Cu во индустриска капа за галванизирање. Односот на концентрациите од Cu и Zn во кадата за галванизирање е 7:1. Анализата на стандардни раствори, кои содржат само Cu или Zn ги даваат следните вредности

$$S_{\text{Cu}} = 1250 \times (\text{ppm Cu})$$

$$S_{\text{Zn}} = 2310 \times (\text{ppm Zn})$$

(а) Каква грешка се очекува ако Zn не се отстрани пред анализата на Cu ? (б) Каква е грешката ако се направи раздвојување? (в) Кој е максималниот прифатлив принос за Zn , ако Cu комплетно се извлекува од растворот, а грешката заради раздвојувањето не треба да биде поголема од 0,10 %?

РЕШЕНИЕ

(а) Ако анализата е изведена без раздвојување, тогаш R_{Cu} и R_{Zn} се еднакви на 1,000 и равенството 7.17 се поедноставува до

$$E = \frac{K_{\text{Cu,Zn}} \times (\text{ppm Zn})_o}{(\text{ppm Cu})_o}$$

Од равенството 7.11 коефициентот на селективност е

$$K_{\text{Cu,Zn}} = \frac{k_{\text{Zn}}}{k_{\text{Cu}}} = \frac{2310}{1250} = 1,85$$

Иако не ја знаеме вистинската концентрација на Zn или Cu во примерокот, знаеме дека односот на концентрации $(\text{ppm Zn})_o / (\text{ppm Cu})_o$ е 1/7. Оттука

$$E = \frac{(1,85)(1)}{(7)} = 0,264, \text{ или } 26,4\%$$

(б) За да ја пресметаме грешката, ги заменуваме приносите пресметани во Пример 7.10 во равенството 7.17

$$E = (0.9891 - 1) + \left[\frac{(1.85)(1)}{(7)} \times 0.032 \right]$$

$$= (-0.0109) + (0.0085)$$

$$= -0.0024, \text{ or } -0.24\%$$

Треба да се забележи дека негативната определена грешка воведена преку неможноста да се зачува целиот аналит се компензира од позитивната определена грешка заради неможноста за отстранување на целиот интерферент.

(в) За да се определи максималниот дозволен принос за Zn, се прави соодветна замена во равенството 7.17

$$0.0010 = (1.000 - 1) + \left[\frac{(1.85)(1)}{(7)} \times R_{\text{Zn}} \right]$$

и се решава за R_{Zn} , при што се добива принос од 0,0038 или 0,38 %. Според тоа, најмалку 99,63 % од Zn треба да биде отстрането со раздвојувањето.

7Г Класификација на техниките за раздвојување

Аналит и интерферент може да се раздвојат ако има значајна разлика во барем едно од нивните хемиски или физички својства. Во табела 7.4 се прикажани неколку техники за раздвојување, класифицирани според употребените хемиските или физичките својства.

7Г.1 Раздвојувања базирани на големина

Наједноставното физичко својство кое може да се искористи при раздвојувањата е големината. Раздвојувањето се постигнува употребувајќи порозен медиум низ кој може да помине само аналитот или интерферентот. Филтрирање, при што се користи гравитација, всмукување или притисок за да се пренесе примерокот низ порозен филтер е најчесто применуваната техника на раздвојување, базирана на големина.

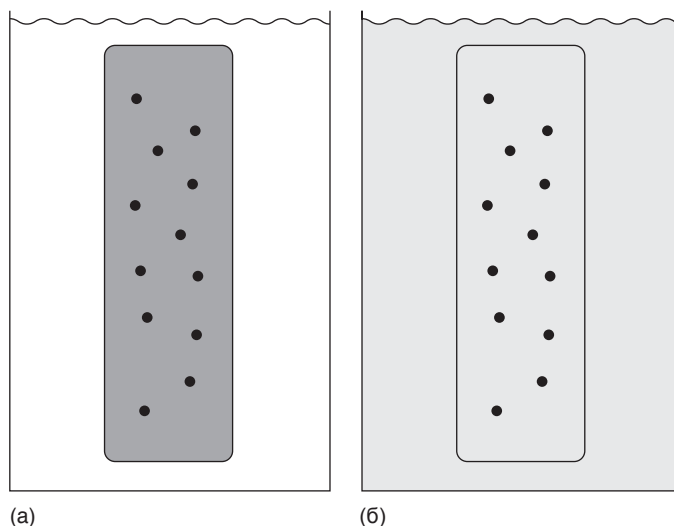
Интерферентите, во форма на честички, може да се раздвојат од растворениот аналит со филтрирање, употребувајќи филтер со големина на пори што го задржува интерферентот. Оваа техника на раздвојување е важна во анализата на многу природни води, каде присуството на суспендирани цврсти супстанции може да влијае на анализата. Филтрацијата, исто така, може да се употреби за издвојување на аналити, присутни како цврсти честички, од растворените јони во матрицата од примерокот. На пример, ова е нужен чекор во гравиметрија, каде аналитот се издвојува како талог. Подетален опис на постоечките видови филтри се наоѓа во текстот за таложна гравиметрија и гравиметрија на честички, во поглавје 8.

Табела 7.4 Класификација на техниките за раздвојување

Основа на раздвојување	Техника на раздвојување
големина	филтрирање дијализа димензионо-исклучувачка хроматографија
маса и густина	центрифугирање
образување на комплекси	маскирање
промена во физичка состојба	дестилација сублимација рекристализација
промена во хемиска состојба	таложене јонска размена електродна депозиција испарување
одвојување помеѓу фази	екстракција хроматографија

Слика 7.11

Цртеж на мембрана за дијализа во работна состојба. Во (а) растворениот примерок е сместен во цевка за дијализа која е вронета во растворувач. (б) Помалите честички поминуваат низ мембраната, но поголемите честички остануваат во цевката за дијализа

**дијализа**

Метода на раздвојување каде што се употребува семипермеабилна мембрана

димензионо-исклучувачка хроматографија

Метода на раздвојување во која смешата поминува низ слој од порозни честички, при што на помалите честички им треба подолго време да поминат низ слојот заради нивната способност да влегуваат во структурата на порите.

Друг пример за техника на раздвојување, базирана на големина е **дијализата**, во која семипермеабилна мембрана се употребува за раздвојување на аналитот од интерферентот. Мембрани за дијализа вообичаено се изработуваат од целулоза, со големина на пори од 1-5 nm. Примерокот се става во внатрешноста на навлака или цевка изработена од мембраната. Мембраната за дијализа и примерокот се сместуваат во сад исполнет со раствор чиј состав се разликува од оној на примерокот. Ако концентрацијата на определено соединение не е еднаква на двете страни од мембраната, добиениот концентрационен градиент обезбедува движечка сила за негова дифузија низ мембраната. Иако мали честички може слободно да поминуваат низ мембраната, поголеми честички не се во состојба да поминуваат (слика 7.11). Дијализата често се употребува за прочистување на протеини, хормони и ензими. За време на дијализа на бубрезите, метаболитичките отпадни продукти, како уреа, уринска киселина и креатинин, се отстрануваат од крвта при поминување низ мембраната за дијализа.

Димензионо-исклучувачка хроматографија, која уште се нарекува и гел-пропустлива или хроматографија со раздвојување базирано на големина на молекулите, е трет пример за техника на раздвојување базирана на големина. Во оваа техника, колоната се полни со мали, приближно 10 μm , порозни честички од вкрстено-сврзан декстрин или полиакриламид. Големината на порите од честичките се контролира преку степенот на вкрстено сврзување, така што поголемо вкрстено сврзување одговара на помала големина на пори. Примерокот што треба да се раздвои се внесува во струја од растворувач, кој се пумпа низ колоната со фиксирана брзина на течење. Честичките кои се преголеми за да влезат во порите, не се задржуваат и поминуваат низ колоната со иста брзина како и растворувачот. Но подолго време им треба на оние честички што можат да навлезат во структурата на порите, за да поминат низ колоната. На најмали честички, кои влегуваат подлабоко во структурата на порите, им треба најмногу време за да поминат низ колоната. Димензионо-исклучувачка хроматографија широко се употребува во анализата на полимери и во биохемијата, каде се употребува за раздвојување на протеини.

7Г.2 Раздвојувања базирани на маса или густина

Ако постои разлика помеѓу масата или густината на аналитот и интерферентот, можно е раздвојување, со употреба на центрифуга. Примерокот, на пр. суспензија, се внесува во епруветите за центрифугирање и се врти со голема аголна брзина (голем број на вртежи во минута, rpm). Честичките со поголема центрифугална сила имаат

Табела 7.5 Услови за раздвојувањето на одбрани клеточни компоненти со центрифугирање

Компоненти	Центрифугална сила ($\cdot g$)	Време (min)
еукариотски клетки	1000	5
мембрани од клетки, јадра	4000	10
митохондри, клетки од бактерии	15 000	20
лизозоми, мембрани од бактерии	30 000	30
рибозоми	100 000	180

Извор: Преземено од Adapted from Zubay G. *Biochemistry*, 2nd ed. Macmillan: New York, 1988, p. 120.

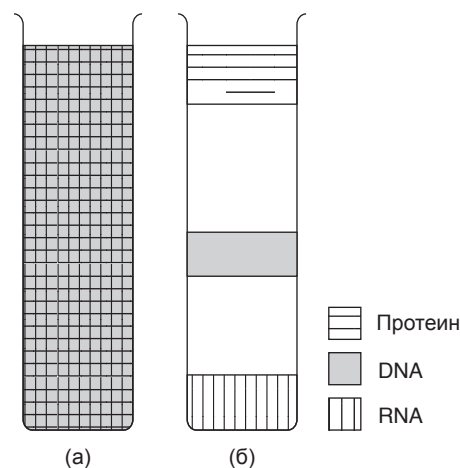
поголема брзина на седиментација и попрво се повлечени кон дното на епруветата за центрифугирање. За честички со еднаква густина, раздвојувањето е базирано на маса, каде потешките честички имаат поголеми брзини на седиментација. Кога честичките имаат еднаква маса, оние со поголема густина имаат поголема брзина на седиментација.

Центрифугирањето е со особено значење како техника за раздвојување во биохемијата. Како што е прикажано во Табела 7.5 со центрифугирање¹² може да се раздвојат клеточните компоненти. На пример, лизозомите може да се раздвојат од другите клеточни компоненти со многукратно диференцијално центрифугирање, при кое примерокот е поделен на цврст остаток и раствор кој се нарекува матичен раствор. Откако мембраните на клетките се уништени, растворот се центрифугира 20 min, на 15000-g (сила на полето на центрифугирање која е 15000 пати поголема од гравитационото поле на Земјата) при што се таложат остатокот од клеточни мембрани и митохондриите. Матичниот раствор се одвојува со декантација од остатокот и се центрифугира на 30000-g за 30 min, при што се таложат лизозомите.

Освен диференцијалното центрифугирање, може да се користи и центрифугирање со рамнотежна градиентна густина. Примерокот е или сместен во раствор со подготвена градиентна густина или во раствор кој, откако е центрифугиран, формира градиентна густина. На пример, градиенти на густината може да се постигнат со раствори од сахароза или CsCl. За време на центрифугирањето, компонентите од примерокот се подложни на седиментација со брзина, определена од нивната центрифугална сила. Бидејќи густината на растворот се зголемува одејќи кон дното на цевката за центрифугирање, брзината на седиментација за секоја компонента се намалува одејќи кон дното на цевката за центрифугирање. Кога компонентата го достигнува нивото каде нејзината густина е еднаква со онаа на растворот, центрифугалната сила опаѓа на нула и седиментацијата запира. Секоја компонента, според тоа, е издвоена како посебен прстен сместен онаму каде густината на компонентите е еднаква со густината на растворот. На пример, смеша од протеини, RNA и DNA може да се раздвои на овој начин, бидејќи нивните густини се различни. Градиентна густина од 1,65 g/cm³ до 1,80 g/cm³ се воспоставува употребувајќи CsCl. Протеините, со густина помала од 1,3 g/cm³ не таложат, додека RNA, со густина поголема од 1,8 g/cm³ се собира како остаток на дното од цевката за центрифугирање. DNA, која има приближна густина од 1,7 g/cm³ се раздвојува како прстен во близина на средината од цевката за центрифугирање (слика 7.12).

7Г.3 Раздвојувања базирани на реакции на образување на комплекси (маскирање)

Една од најшироко употребувани техники за спречување на интерференциите е сврзување на интерферентот во форма на растворлив комплекс, спречувајќи го да интерферира при определувањето на анализот. Овој процес е познат како **маскирање**.


Слика 7.12

Цртежот прикажува раздвојување со употреба на рамнотежен градиент на густина при центрифугирањето. Со применета на центрифугална сила, хомогената смеша во (а) се раздвојува на три прстени (б).

маскирање

Методата на псеудо-раздвојување, при што соединението не учествува во хемиската реакција затоа што се сврзува со маскирното средство во нереактивен комплекс

Табела 7.6 Примери на маскирни средства

Маскирно средство	Елементи што може да се маскираат
CN ⁻	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pd, Pt, Zn
SCN ⁻	Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pd, Pt, Zn
NH ₃	Ag, Co, Cu, Fe, Pd, Pt
F ⁻	Al, Co, Cr, Mg, Mn, Sn, Zn
S ₂ O ₃ ²⁻	Au, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Pd, Pt, Sb
тартарат	Al, Ba, Bi, Ca, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Pd, Pt, Sb, Sn, Zn
оксалат	Al, Fe, Mg, Mn, Sn
тиогликолна киселина	Cu, Fe, Sn

Извор: Преземено од Adapted from Meites, L. *Handbook of Analytical Chemistry*, McGraw-Hill: New York, 1963.

маскирно средство

Реагенс кој се употребува за да го сврзе соединението кое се маскира во нереактивен комплекс

Всушност, маскирањето не е техника на раздвојување бидејќи аналитот и интерферентот не се физички раздвоени еден од друг. Но, маскирањето може да се смета за техника на псеудо-раздвојување и затоа е вклучено тука. Мноштво од јони и молекули се употребуваат како **маскирни средства** (Табела 7.6) при што селективноста престанува да биде проблем.¹³

Пример 7.12

Предложи маскирно средство за анализа на Al во присуство на Fe. Направи го тоа и за анализа на Fe во присуство на Al како интерферент.

РЕШЕНИЕ

Соодветно маскирно средство ќе биде соединението кое ќе се сврзува за интерферентот но не и за аналитот. Оксалатот, на пример, не е соодветен избор бидејќи се сврзува и за Al и за Fe. Од Табела 7.6 се гледа дека тиогликолната киселина е селективно маскирно средство за Fe во присуство на Al и дека F⁻ е селективно маскирно средство за Al во присуство на Fe.

Како што е прикажано во Пример 7.13, ефикасноста на маскирно средство може да се процени од константите на рамнотежа за аналитичката реакција и реакцијата на маскирање.

Пример 7.13

Покажи дека CN⁻ е соодветен реагенс за маскирање за Ni²⁺ во методата каде интерференција е градењето на комплекси на никелот со EDTA.

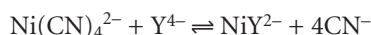
РЕШЕНИЕ

Соодветните реакции и константите на рамнотежа од Прилог 3B се



во кои Y⁴⁻ е кратенка за етилендиаминететраоцетна киселина (EDTA). Цијанидот е соодветно маскирно средство бидејќи константата на формирање на

$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ е поголема од онаа на комплексот Ni-EDTA. Всушност, константата на рамнотежа за реакцијата во која EDTA го заменува маскирното средство



$$K = \frac{K_f}{\beta_4} = \frac{4,2 \times 10^{18}}{1,7 \times 10^{30}} = 2,5 \times 10^{-12}$$

е многу мала, покажувајќи дека $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ е релативно инертен во присуство на EDTA.

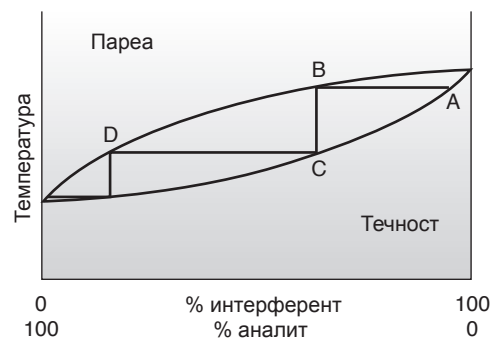
7Г.4 Раздвојувања базирани на промена во состојбата

Бидејќи аналитот и интерферентот се наоѓаат во иста фаза, разделување може да се постигне ако се предизвика промена на една од нивните физички или хемиски состојби. Промени во физичката состојба, што се користат за раздвојување вклучуваат промени од типот течност-гас и цврсто-гас. Промени во хемиската состојба вклучуваат една или повеќе хемиски реакции.

Промени во физичка состојба Кога аналитот и интерферентот се мешливи течности, раздвојувањето базирано на дестилација е возможно ако нивните температури на вриење значително се разликуваат. Процесот на дестилацијата е прикажан на слика 7.13, во график на зависноста на температурата од составот на парната и течната фаза од смеша составена од аналит со ниска температура на вриење и интерферент со висока температура на вриење. Почетната смеша е обележана со точката означена со А. Кога овој раствор е доведен до точка на вриење, парната фаза, со состав обележан со точката В, е во рамнотежа со почетната течна фаза. Оваа рамнотежа е обележана со хоризонталната отсечка помеѓу точките А и Б. Кога парната фаза при точката Б кондензира, се добива нова течна фаза со истиот состав како и парната фаза (точка В). Течната фаза при точка В врие на пониска температура, при рамнотежа воспоставена со составот на парната фаза обележан со точката Г. Овој процес на повторливи испарувања и кондензации, постепено ги раздвојува аналитот од интерферентот.

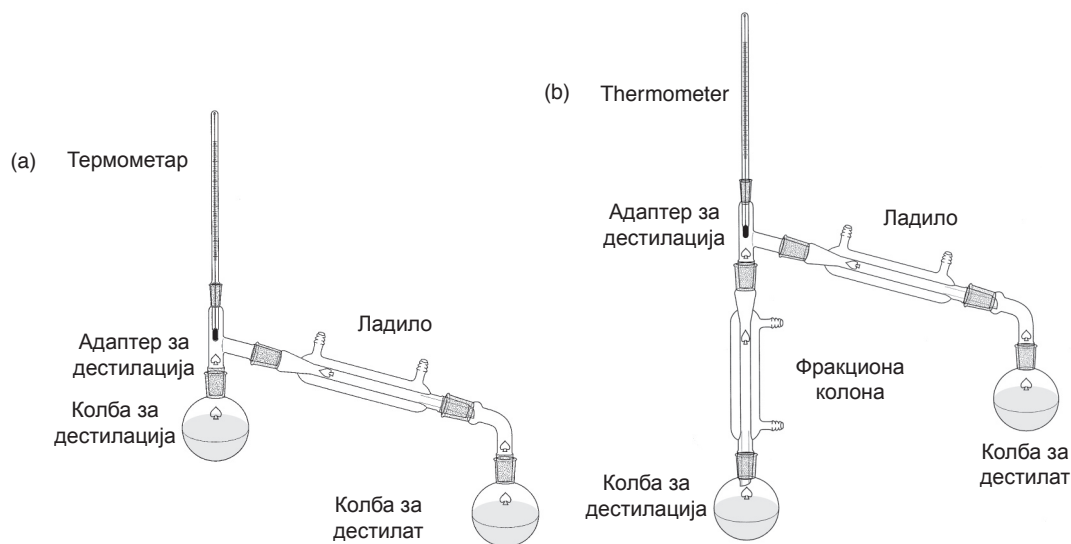
Два примери за апаратури за дестилација се прикажани на слика 7.14. Наједноставната апаратура за дестилација, прикажана на слика 7.14а, не дава многу ефикасно раздвојување и се користи само за раздвојување на испарливи течности од неиспарливи или за раздвојување на течности кои се разликуваат во точките на вриење за повеќе од 150 °C. Поефикасно раздвојување се постигнува преку фракциона дестилација (слика 7.14б). Полнењето на колона за дестилација со материјал со голема површина, како челичен сунѓер или стаклени меури, обезбедува поголема можност за повторување на процесот на испарување и кондензација нужен за постигнување на целосно раздвојување.

Кога примерокот е цврст, возможно е раздвојување на аналитот и интерферентот со сублимација. Примерокот се загрева на температура и притисок под неговата тројна точка каде цврстата супстанца испарува без преминување во течна состојба. Парната потоа се кондензира и се добива прочистена цврста супстанца. Добар пример за примена на сублимацијата е изолацијата на аминокиселини од фосилни обвивка на мекотели и од морски седименти.¹⁴



Слика 7.13

Дијаграм на зависност на температурата на вриење од составот, за скоро идеален раствор, што го покажува процесот на дестилација.

**Слика 7.14**

Типична апаратура за (а) едноставна дестилација; и (б) фракциона дестилација.

Друг пристап за прочистување на цврстите супстанции е рекристализација. Цврстата супстанца се раствора во минимален волумен од растворувач, кој значително го раствора аналитот кога е жежок, а минимално кога растворувачот е ладен. Интерферентите треба да бидат помалку растворливи во жешкиот растворувач од аналитот, или да се присутни во многу мали количини. Дел од растворувачот се загрева во ерленмаер и се додаваат мали количини од примерокот се додека не остане нерастворен примерок. Дополнително загреан растворувач се додава се додека примерокот повторно не се раствори или додека не останат единствено нерастворливите нечистотии. Процесот на додавање на примерок и растворувач се повторува сè додека целиот примерок е додаден во ерленмаерот. Ако е нужно, нерастворливите нечистотии се отстрануваат со филтрирање на загреаниот раствор. Растворот се остава бавно да се лади, помагајќи го растењето на големи, чисти кристали, а потоа се лади во ледена бања за минимизирање на загубите поради растворливоста. Конечно, примерокот се суши за да се отстранат било кои заостанати траги од растворувачот. Понатамошно пречистување, ако е неопходно, може да се постигне со дополнителна рекристализација.

Промени во хемиската состојба Кај дестилација, субlimација и рекристализација, како средства за раздвојување, се користи промената на физичката состојба. И хемиската реактивност може да се искористи за раздвојување, влијаејќи на промената

на хемиската состојба на аналитот или интерферентот. На пример SiO_2 може да се одвои од примерокот со реакција со HF . Формируваниот, испарлив SiF_4 , лесно се отстранува со испарување. Во други случаи, може да се употреби дестилација за отстранување на неиспарлив неоргански јон откако хемиски е претворен во поиспарлива форма. На пример, NH_4^+ може да се одвои од примерокот, ако растворот се направи силно базен, што доведува со образување на NH_3 . Добиениот амонијак може да се отстрани со дестилација. Други примери се прикажани во Табела 7.7.

Други видови на реакции што се употребуваат за хемиско раздвојување на аналитот и интерферентот се таложење, електродепозиција и јонска размена. Два важни

Табела 7.7 Примена на дестилацијата во раздвојување на некои неоргански јони

Аналит или интерферент	Обработка ^a
CO_3^{2-}	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \underline{\text{CO}_2} + 3\text{H}_2\text{O}$
NH_4^+	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \underline{\text{NH}_3} + \text{H}_2\text{O}$
SO_3^{2-}	$\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \underline{\text{SO}_2} + 3\text{H}_2\text{O}$
S^{2-}	$\text{S}^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \underline{\text{H}_2\text{S}} + 2\text{H}_2\text{O}$

^aПодвлечените соединенија се отстрануваат со дестилација

примери на примената на таложето се: pH зависна растворливоста на металните оксиди и хидроксиди и растворливоста на металните сулфиди.

Раздвојувањата базирани на pH зависната растворливоста на металните оксиди и хидроксиди, се постигнуваат употребувајќи јаки киселини, јаки бази или $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ пуфери. Повеќето метални оксиди и хидроксиди се растворливи во жешка концентрирана HNO_3 , иако неколку оксиди, како WO_3 , SiO_2 и SnO_2 остануваат нерастворливи и во овие агресивни услови. При определување на Cu во бронза, на пример, интерференцијата од Sn се избегнува со растворање на примерокот во јака киселина. Се добива нерастворлив остаток од SnO_2 кој може да се отстрани со филтрирање.

Повеќето метали се таложат како хидроксиди во присуство на концентриран NaOH. Но, металите што формираат амфотерни хидроксиди остануваат растворени во концентриран NaOH заради формирањето на хидроксидни комплекси од повисок ред. На пример, Zn^{2+} и Al^{3+} нема да се исталожат во концентриран NaOH заради формирањето на $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Растворливоста на Al^{3+} во концентриран NaOH се применува кај одвојувањето на алуминиумот од нечист боксит, руда од Al_2O_3 . Рудата се спрашува и се внесува во концентриран NaOH каде Al_2O_3 се раствора, формирајќи $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Другите оксиди, кои можеби се присутни во рудата, како Fe_2O_3 и SiO_2 остануваат нерастворени. После филтрирање, филтратот се закислува за да се добие алуминиумот како талог од $\text{Al}(\text{OH})_3$.

pH на $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ пуферот ($\text{pK}_a=9,24$) обезбедува таложение на повеќето метали како хидроксиди. Земноалкалните и алкалните метали, меѓутоа, нема да се исталожат на ова pH. И метални јони кои формираат растворливи комплекси со NH_3 , како Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} , нема да исталожат при овие услови.

Историски, употребата на S^{2-} како таложен реагенс е еден од најраните примери на техника за раздвојување. Во текстот на Fresenius од 1881, *A System of Instruction in Quantitative Chemical Analysis*,¹⁵ сулфидот често се употребува како средство за раздвојување на метални јони од остатокот на матрицата од примерокот. Важноста на сулфидот, како таложен реагенс за раздвојување, е заради два фактори: повеќето метални јони, со исклучок на алкалните и земноалкалните метали, формираат нерастворливи сулфиди; растворливоста на овие метални сулфиди покажува значителни разлики. Бидејќи концентрацијата на S^{2-} зависи од pH, се врши контрола на pH за диригирано таложение на металните јони. На пример, во гравиметриската постапка од Fresenius за определување на Ni во примероци од руда (види слика 1.1 во поглавје 1 за шематски приказ на оваа постапка), сулфидот е употребен три пати како средство за раздвојување на Co^{2+} и Ni^{2+} од Cu^{2+} и до помал степен од Pb^{2+} .

7Г.5 Раздвојувања базирани на распределба помеѓу фази

Најважната класа на техники за раздвојување се темели на селективна распределба на аналитот или интерферентот помеѓу две немешливи фази. Кога фаза, која содржи растворена супстанца, S , се доведе во контакт со втора фаза, растворената супстанца се распределува помеѓу двете фази.

$$S_{\text{фаза1}} \rightleftharpoons S_{\text{фаза2}} \quad 7.18$$

Константата на рамнотежа за реакцијата 7.18

$$K_D = \frac{[S_{\text{фаза2}}]}{[S_{\text{фаза1}}]}$$

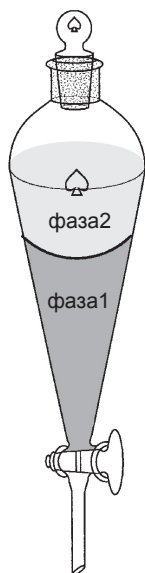
се нарекува константа на распределба или **коэффициент на распределба**. Ако K_D е доволно голем, тогаш растворената супстанца ќе помине од фаза 1 во фаза 2.

коэффициент на распределба

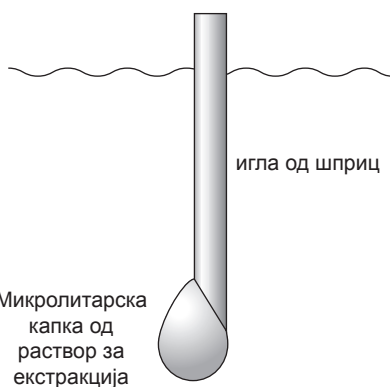
Константа на рамнотежа која ја опишува распределбата на растворената супстанца помеѓу две фази, само една форма од растворената супстанца се употребува за дефинирање на коэффициентот на распределба (K_D).

екстракција

Процес при кој растворената супстанца се пренесува од една фаза во нова фаза.

**Слика 7.15**

Одделителна инка што се употребува во течно-течна екстракција

**Слика 7.16**

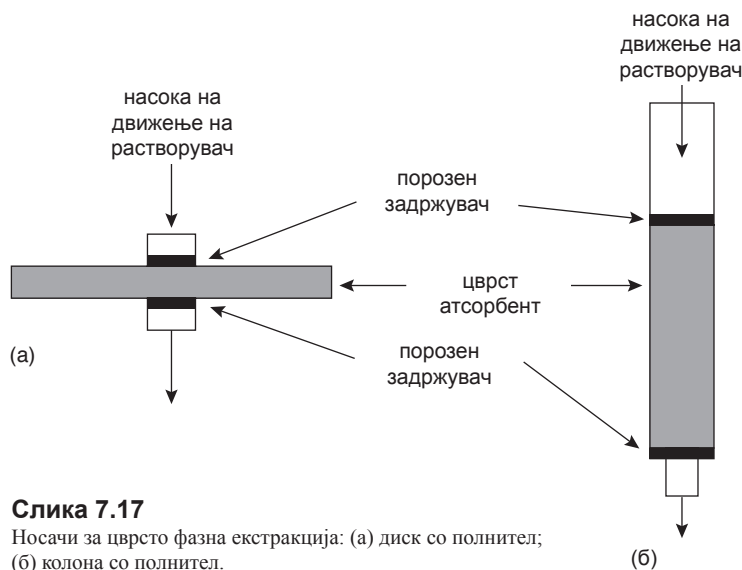
Шематски приказ на течно-течна микроекстракција каде е прикажана една игла од шприц со прикачена капка од 1 μL .

Растворената супстанца ќе остане во фаза 1 ако коефициентот на одвојување е мал. Ако фазата која содржи две растворени супстанции се доведе во контакт со втора фаза, и K_D е погоден само за една од растворените супстанции, возможно е раздвојување на растворените супстанции. При запишување на процесот на раздвојување се прикажуваат физичките состојби на двете фази, при што прва се запишува фазата која го содржи примерокот. На пример, кога примерокот е во течна фаза, а втората фаза е цврста, раздвојувањето се однесува на распределба течност-цврсто.

Екстракција помеѓу две фази Кога примерокот е првично присутен во една од фазите, раздвојувањето е познато како **екстракција**. При едноставна екстракција, примерокот се екстрахира еднаш или повеќе пати со делови од втората фаза. Едноставните екстракции се особено корисни за раздвојување кога само една од компонентата има погоден однос на распределба. Неколку важни техники за раздвојување се темелат на екстракција, вклучувајќи течно-течни, течно-цврсти, цврсто-течни и гасно-цврсти екстракции.

Течно-течни екстракции Течно-течни екстракции најчесто се изведуваат во одделителна инка (слика 7.15). Двете течности се внесуваат во одделителната инка која се клумка за да се зголеми допирната површина помеѓу фазите. Кога екстракцијата е завршена, течностите се оставаат да се раздвојат, така што погустата фаза се одвојува на дното од одделителната инка. Течно-течна екстракција може да се изведе и во садот со примерок, со додавање на раствор за екстракција. Пестициди во вода, на пример, може да се конзервираат за подолг период, со екстракција во мал волумен од хексан кој се додава на примерокот, на терен. Опишани се¹⁶ и течно-течни микроекстракции, при кои, фазата за екстракција е капка од 1 μL внесена со микрошприц (слика 7.16). Заради важноста, во секција 7Е е дадена потемелна дискусија за течно-течната екстракција.

Цврсто фазни екстракции Во цврсто фазни екстракции, примерокот поминува низ полнител кој содржи цврсти честички кои служат како материјал за адсорпција. За течни примероци, цврстиот адсорбент е изолиран или во носач во форма на диск или во колона (слика 7.17). Изборот на адсорбент зависи од својствата на соединенијата кои ќе се задржуваат и од матрицата во која се наоѓаат. Во табела 7.8 се прикажани примери на цврсти адсорбенти. На пример, седативи, како секо-

**Слика 7.17**

Носачи за цврсто фазна екстракција: (а) диск со полнител; (б) колона со полнител.

барбитал и фенобарбитал, може да се изолираат од серум со цврсто фазна екстракција употребувајќи C-18 цврст атсорбент. Вообичаено, 500 μ L примерок од серум се пропуштаат низ полнителот, така што седативите се задржуваат со течно-течна екстракција. Полнителот се измива со дестилирана вода за да се отстранат заостанатите траги од серумската матрица. Конечно, задржаните седативи се елуираат од полнителот со цврсто-течна екстракција употребувајќи 500 μ L ацетон. За многу анализи, цврсто фазните екстракции ги заменуваат течно-течните екстракции заради нивната лесна употреба, побрзи времиња на екстракција, намалување на волуменот од растворувач и нивната голема способност за концентрирање на аналитите. Способноста за концентрирање, во повеќе детали, се разгледува во последниот дел од ова поглавје.

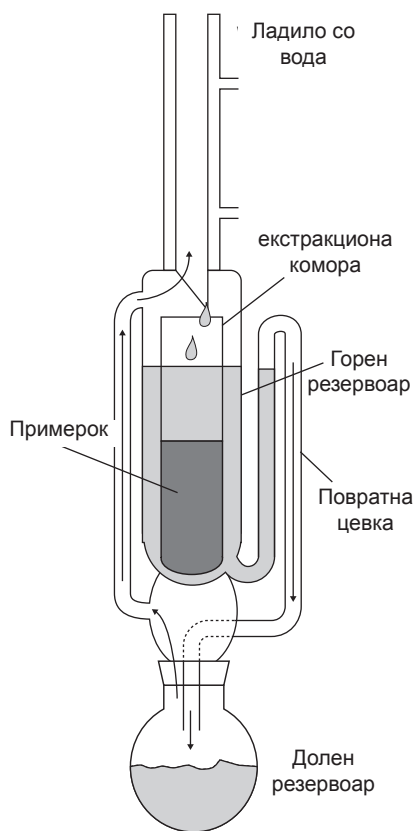
Развиени се и цврсто фазни микроекстракции. Во една постапка, влакно од стопен силициум диоксид е внесено во игла од шприц. Влакното, кое е прекриено со тенок органски слој, како поли(диметил силоксан), се внесува во примерокот со притискање на клипот и се изложува на примерокот за претходно определено време. Влакното потоа се повлекува во иглата и се пренесува до гасен хроматограф за анализа.¹⁷

Во гасно-цврстите екстракции примерокот поминува низ сад наполнет со цврст атсорбент. Еден пример за примената на гасно-цврстата екстракција е анализата на присуство на јаглерод и водород во органски соединенија. Примерокот се согорува во струја од O₂ и гасовитите продукти на горењето поминуваат низ серија од цврсто фазни атсорбенти кои ги отстрануваат CO₂ и H₂O.

Континуирани екстракции Екстракција е сè уште возможна дури и кога компонентата од интерес нема погоден коефициент на одвојување, под услов дека сите останати компоненти имаат значително помал коефициент на одвојување. Бидејќи коефициентот на одвојување не е погоден, едноставната екстракција нема да биде

Табела 7.8 Избрани атсорбенти за цврсто фазна екстракција на течни примероци

Атсорбент	Структура на површина	Својства и употреби
силициум диоксид	$\begin{array}{c} \text{—O—Si—O—Si—O—} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	- задржува слабо до средно поларни соединенија од органски матрици - витамини растворливи во масти, стероиди
алуминиум оксид	$\begin{array}{c} \text{—O—Al—O—Al—O—} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	- задржува хидрофилни соединенија од органски матрици
цијанопропил	—C ₃ H ₆ CN	- задржува најразлични соединенија од водни и органски матрици - пестициди, хидрофобни пептиди
диол	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	- задржува голем број соединенија од водни и органски матрици - протеини, пептиди, фунгициди
октадецил (C-18)	—C ₁₈ H ₃₇	- задржува хидрофобни соединенија од водни матрици - кофеин, седативи, полиароматични јаглеводороди, јаглехидрати, пестициди
октил (C-8) стирен	—C ₈ H ₁₇	- слично со C-18 - задржува голем број соединенија од водни матрици
дивинил бензен		- полиароматични јаглеводороди

**Слика 7.18**

Шематски приказ на Soxhlet-ов екстрактор.

ослободи и фати

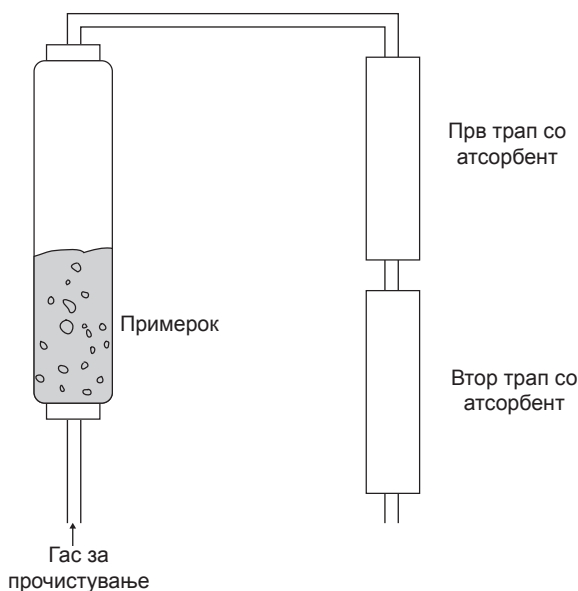
Техника за раздвојување на испарливи аналити од течни примероци, во кои аналитот се фака на цврст атсорбент.

квантитативна. Наместо тоа, екстракцијата се изведува со континуирано поминување на фазата за екстракција низ примерокот се додека да се постигне квантитативна екстракција.

Многу од континуираните екстракции за цврсти примероци се изведуваат со Soxhlet-ов екстрактор (слика 7.18). Растворувачот за екстракција се внесува во долниот резервоар и се загрева до неговата точка на вриење. Растворувачот во парната фаза се движи нагоре низ цевката од левата страна на апаратурата до кондензаторот каде кондензира назад во течна состојба. Потоа растворувачот поминува низ примерокот, кој е сместен во целулозен порозен сад за екстракција, и се собира во горниот резервоар. Кога волуменот од растворувачот во горниот резервоар ќе стаса до закривената повратната цевка, растворувачот и екстрахираната компонента се испуштаат назад во долниот резервоар. Со тек на време концентрацијата на екстрахираната компонента во долниот резервоар се зголемува.

Во некои случаи, Soxhlet-ови екстракции се заменуваат со микробранови екстракции.¹⁸ Процесот е ист како во случај на микробраново растворање. Примерокот се внесува во затопен сад за растворање заедно со течната фаза за екстракција. Микробранова печка се употребува за загревање на смештата за екстракција. Употребата на затопениот сад за растворање овозможува екстракцијата да се одвива при повисока температура и притисок, со тоа намалувајќи го времето потребно за квантитативна екстракција. Во Soxhlet-ова екстракција температурата е ограничена со точката на вриење на растворувачот, при атмосферски притисок. На пример, кога ацетон е растворувач, Soxhlet-ова екстракција е ограничена на 56 °C. Но при екстракција со ацетон, потпомогната од микробранови, може да се постигне температурата повисока од 150 °C.

Уште два други примери за континуирана екстракција заслужуваат да се спомнат. Со течно-гасна екстракција може квантитативно да се отстранат испарливи органски соединенија (VOCs) од течен примерок. Како што е прикажано на слика 7.19, VOCs се отстрануваат така што инертен гас за ослободување, како He, поминува низ примерокот. Гасот ги отстранува VOCs, и ги носи до цевка каде се собираат на цврст атсорбент. Кога екстракцијата е завршена, VOCs може да се отстранат од трапот за анализа со нагло загревање на цевката и промивање со He. Оваа техника е позната како **ослободи и фати**. Приносот на аналитите, според “ослободи и фати”

**Слика 7.19**

Шематски дијаграм на системот ослободи и фати. Аналитот се собира во првиот трап со атсорбент. Вториот трап со атсорбент служи за контрола, за регистрирање на евентуално пробивање.

пристапот не е репродуцибилен, па за квантитативни определувања се употребува внатрешен стандард.

Континуирани екстракции, може да се изведат и со **суперкритични флуиди**.¹⁹ Кога супстанца се загрева над нејзината критична температура и притисок, се формира суперкритичен флуид чии својства се помеѓу оние на гас и течност. Суперкритичните флуиди се подобри растворувачи од гасовите, со што стануваат подобри реагенси за екстракции. Освен тоа, вискозноста на суперкритичниот флуид е значително помала од онаа на течен растворувач, со што поминува побрзо низ примерок од честички. Еден пример на суперкритична екстракција е определувањето на вкупни јаглеродороди од сурова нафта (TPHs) во почви, седименти и тиња со суперкритичен CO₂. Приближно 3 g примерок се внесуваат во 10 mL челичен носач што не 'рѓосува. Суперкритичен CO₂, на притисок од 340 atm и температура од 80 °C, се пропушта 30 min низ носачот со полнителот при брзина на проток од 1-2 mL/min. Јаглеродородите од суровата нафта се собираат на тој начин што ефлуентот од носачот се пропушта низ 3 mL од тетрахлороетилен на собна температура. На оваа температура, CO₂ преминува во гасна фаза и се ослободува во атмосферата.

суперкритичен флуид

Состојба на материјата која се постигнува кога супстанцата се одржува на температура и притисок кои ја надминуваат нејзината критична температура и притисок.

Хроматографски раздвојувања При екстракција, примерокот се наоѓа во една фаза а компонентата од интерес се екстрахира во другата фаза. Раздвојувања може да се постигнат и со континуирано поминување на една фаза, која се нарекува мобилна фаза (во која примерокот се инјектира или се внесува) над втора фаза која останува фиксна или неподвижна. При движење на компонентите од примерокот со мобилната фаза, тие се распределуваат помеѓу мобилната и стационарната фаза. Компонентите со најголеми коефициенти на раздвојување, најверојатно ќе навлезат во стационарната фаза, и ќе им треба подолго време за да поминат низ системот. Ова е основата на сите хроматографски техники за раздвојување. Модерната хроматографија овозможува раздвојување на аналити и интерференти, но и квалитативна и/или квантитативна анализа на аналитот. Поради оваа, потемелна разработка на хроматографијата е дадена во поглавје 12.

7Е Течно-течни екстракции

Течно-течна екстракција е една од најважните техники за раздвојување која се употребува во еколошките, клиничките и индустриските лаборатории. За илустрирање на нејзината важност, дадени се два примери од анализа на околината. Во водата од јавен водовод, рутински се следи присуството на трихалометани (CHCl₃, CHBrCl₂, CHBr₂Cl и CHBr₃) заради нивното познато/претпоставено карциногено дејство. Пред да се анализираат со гасна хроматографија, трихалометаните се раздвојуваат од нивните водни матрици со течно-течна екстракција употребувајќи пентан.²¹ Течно-течна екстракција се употребува и во проверката на присуството на органофосфорни пестициди во сок од портокал. Примерок од сок од портокал се меша со ацетонитрил и се филтрира. Било кој органофосфорен пестицид, присутен во филтратот, се екстрахира со петрол етер пред анализата со гасен хроматограф.

Во едноставни течно-течни екстракции, растворената супстанца се распределува помеѓу две немешливи фази. Во повеќето случаи, една од фазите е водна, а другата е органски растворувач како диетил етер или хлороформ. Бидејќи фазите се немешливи, тие формираат два слоја, при што погустата фаза се наоѓа подолу. Растворената супстанца првично е присутна во една фаза, но после екстракцијата е присутна и во двете фази. Ефикасноста на течно-течна екстракција е определена од константата на рамнотежа за одвојувањето на растворената супстанца помеѓу двете фази. Врз ефикасноста на екстракција, исто така, има влијание и било која споредна реакција која ја вклучува растворената супстанца. Такви се киселинско-базните рамнотежи и рамнотежи на градење комплекси.

7Е.1 Коефициент на распределба и распределителен однос

Претходно научивме дека распределбата на растворената супстанца помеѓу две фази е опишана со коефициент на распределба. Ако растворената супстанца првично е во водна фаза и се екстрахира во органска фаза*

коефициентот на распределба е $S_{aq} \rightleftharpoons S_{org}$

$$K_D = \frac{[S_{org}]}{[S_{aq}]}$$

Голема вредност за K_D покажува дека екстракцијата на растворената супстанца во органската фаза е погодна.

Во проценување на ефикасноста на екстракцијата, треба да се земе предвид вкупната концентрација од растворената супстанца во секоја од фазите. **Распределителен однос**, D , е односот на вкупната концентрација на растворената супстанца (во било која форма) во секоја од фазите.

$$D = \frac{[S_{org}]_{\text{вкупно}}}{[S_{aq}]_{\text{вкупно}}}$$

Кога растворената супстанца постои во само една форма во секоја од фазите, тогаш коефициентот на распределба и распределителниот однос се идентични. Меѓутоа, ако растворената супстанца постои во повеќе од една форма во едната или друга фаза, тогаш K_D и D вообичаено имаат различни вредности. На пример, ако растворената супстанца постои во две форми во водната фаза, А и В, од кои само едната, А, се одвојува помеѓу двете фази, тогаш

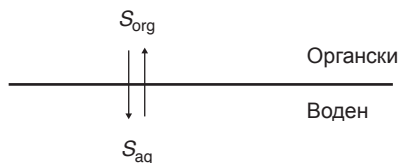
$$D = \frac{[S_{org}]_A}{[S_{aq}]_A + [S_{aq}]_B} \leq K_D = \frac{[S_{org}]_A}{[S_{aq}]_A}$$

Важно е да се прави разлика помеѓу K_D и D . Коефициентот на распределба е константа на рамнотежа и е со определена вредност за растворените супстанции што се распределуваат помеѓу две фази. Но вредноста на распределителниот однос се менува во зависност од условите во растворот, при промена на релативните количини од формите А и В. Ако се познати рамнотежните реакции што се одвиваат во секоја од фазите и помеѓу фазите, може да се постави алгебарска врска помеѓу K_D и D .

7Е. 2 Течно-течна екстракција без споредни реакции

Во наједноставната форма на течно-течна екстракција, единствената реакција што влијае на ефикасноста на екстракција, е распределбата на растворената супстанца помеѓу двете фази (слика 7.20). Во овој случај, распределителниот однос и коефициентот на распределба се еднакви.

$$D = \frac{[S_{org}]_{\text{вкупно}}}{[S_{aq}]_{\text{вкупно}}} = \frac{[S_{org}]}{[S_{aq}]} \quad 7.19$$



Слика 7.20

Шема на едноставна течно-течна екстракција без било каква споредна реакција.

Според законот за запазување на масите, моловите од растворена супстанца, првично присутни во една фаза, треба да се еднакви со збирот од молови на растворената супстанца во водната и органската фаза после екстракцијата; според тоа

$$(\text{молови } aq)_0 = (\text{молови } aq)_1 + (\text{молови } org)_1 \quad 7.20$$

*При оваа постапка, претпоставка е дека растворената супстанца е првично присутна во водната фаза, но крајното равенство за распределбата на растворената супстанца помеѓу двете фази не зависи од фазата во која првично се содржела растворената супстанца.

каде индексот го покажува бројот на екстракцијата. Концентрацијата од S во водната фаза после екстракцијата е

$$[S_{aq}] = \frac{(\text{МОЛОВИ } aq)_1}{V_{aq}} \quad 7.21$$

додека концентрацијата на растворената супстанца во органската фаза е

$$[S_{org}] = \frac{(\text{МОЛОВИ } org)_1}{V_{org}} \quad 7.22$$

каде V_{aq} и V_{org} се волумените на водната и органската фаза. Решавањето на равенството 7.30 за $(\text{МОЛОВИ } org)_1$ и заменувањето во равенството 7.22 доведува до

$$[S_{org}] = \frac{(\text{МОЛОВИ } aq)_0 - (\text{МОЛОВИ } aq)_1}{V_{org}} \quad 7.23$$

Заменувајќи ги равенствата 7.21 и 7.23 во равенството 7.19, се добива

$$D = \frac{[(\text{МОЛОВИ } aq)_0 - (\text{МОЛОВИ } aq)_1]/V_{org}}{(\text{МОЛОВИ } aq)_1/V_{aq}} = \frac{(\text{МОЛОВИ } aq)_0 V_{aq} - (\text{МОЛОВИ } aq)_1 V_{aq}}{(\text{МОЛОВИ } aq)_1 V_{org}}$$

Преуредувајќи и решавајќи за растворената супстанца која останала во водната фаза после екстракцијата, $(q_{aq})_1$, се добива

$$(q_{aq})_1 = \frac{(\text{МОЛОВИ } aq)_0}{(\text{МОЛОВИ } aq)_1} = \frac{V_{aq}}{DV_{org} + V_{aq}} \quad 7.24$$

Делот присутен во органската фаза после една екстракција, $(q_{org})_1$, е

$$(q_{org})_1 = \frac{(\text{МОЛОВИ } org)_0}{(\text{МОЛОВИ } org)_1} = 1 - (q_{aq})_1 = \frac{DV_{org}}{DV_{org} + V_{aq}}$$

Пример 7.14 покажува како равенството 7.24 се употребува за пресметување на ефикасноста на едноставна течно-течна екстракција.

Пример

Пример 7.14

Растворената супстанца, S , е со $K_D=5,00$, за вода и хлороформ. 50 mL примерок од 0,050 M воден раствор од растворената супстанца се екстрахира со 15 mL хлороформ. (а) Каква е ефикасноста на екстракцијата за ова раздвојување? (б) Колку е крајната концентрација од растворената супстанца во секоја фаза? (в) Колкав волумен од хлороформ е потребен за екстракција на 99,9 % од растворената супстанца?

РЕШЕНИЕ

За едноставна течно-течна екстракција, распределителниот однос, D , и коефициентот на распределба, K_D , се идентични.

(а) Делот од растворената супстанца што останува во водната фаза после екстракцијата е даден со равенството 7.24

$$(q_{aq})_1 = \frac{50,00 \text{ mL}}{(5,00)(15,00 \text{ mL}) + 50,00 \text{ mL}} = 0,400$$

Делот од растворената супстанца присутен во органската фаза, според тоа, е 0,600. Ефикасноста на екстракција е процентот на успешно пренесена растворена супстанца од нејзината почетна фаза во фазата за екстракција. Ефикасноста на екстракција, според тоа, е 60,0 %.

(б) Моловите од растворена супстанца присутни во водната фаза пред екстракцијата се

$$(\text{молови аq})_0 = [S_{\text{aq}}]_0 \times V_{\text{aq}} = \frac{0,050 \text{ mol}}{\text{L}} \times 0,05000 \text{ L} = 0,0025 \text{ mol}$$

Бидејќи 40,0 % од растворената супстанца останува во водната фаза, а 60,0 % се екстрахирани во органската фаза, моловите од растворена супстанца во двете фази после екстракцијата се

$$(\text{молови аq})_1 = (\text{молови аq})_0 \times (q_{\text{aq}})_1 = 0,0025 \text{ mol} \times (0,400) = 0,0010 \text{ mol}$$

$$(\text{молови org})_1 = (\text{молови аq})_0 - (\text{молови аq})_1 = 0,0025 \text{ mol} - 0,0010 \text{ mol} = 0,0015 \text{ mol}$$

Концентрацијата на растворена супстанца во секоја фаза е

$$[S_{\text{aq}}]_1 = \frac{(\text{молови аq})_1}{V_{\text{aq}}} = \frac{0,0010 \text{ mol}}{0,05000 \text{ L}} = 0,020 \text{ M}$$

$$[S_{\text{org}}]_1 = \frac{(\text{молови org})_1}{V_{\text{org}}} = \frac{0,0015 \text{ mol}}{0,01500 \text{ L}} = 0,10 \text{ M}$$

(в) За да се екстрахира 99,9 % од растворената супстанца $(q_{\text{aq}})_1$ мора да биде 0,001. Решавајќи го равенството 7.24 за V_{org} и правејќи соодветни замени за $(q_{\text{aq}})_1$ и V_{aq} се добива

$$V_{\text{org}} = \frac{V_{\text{aq}} - (q_{\text{aq}})_1 V_{\text{aq}}}{(q_{\text{aq}})_1 D} = \frac{50,00 \text{ mL} - (0,001)(50,00 \text{ mL})}{(0,001)(5,00)} = 9990 \text{ mL}$$

Се гледа дека, под овие услови, една екстракција не е вистинско решение.

Во примерот 7.14, првата екстракција има ефикасност на екстракција од само 60 %. Ако се изведе втора екстракција, делот од растворената супстанца што заостанува во водната фаза, $(q_{\text{aq}})_2$, е даден со

$$(q_{\text{aq}})_2 = \frac{(\text{молови аq})_2}{(\text{молови аq})_1} = \frac{V_{\text{aq}}}{DV_{\text{org}} + V_{\text{aq}}}$$

Ако волумените од водниот и органскиот слој се еднакви за двете екстракции, тогаш вкупниот дел од растворената супстанца што се задржал во водниот слој после две екстракции, $(Q_{\text{aq}})_2$, е

$$(Q_{\text{aq}})_2 = \frac{(\text{молови аq})_2}{(\text{молови аq})_0} = (q_{\text{aq}})_1 (q_{\text{aq}})_2 = \left(\frac{V_{\text{aq}}}{DV_{\text{org}} + V_{\text{aq}}} \right)^2$$

Општо, за серии од n идентични екстракции, делот од анализот што заостанува во водната фаза после последната екстракција е

$$(Q_{\text{aq}})_n = \left(\frac{V_{\text{aq}}}{DV_{\text{org}} + V_{\text{aq}}} \right)^n \quad 7.25$$

Пример

Пример 7.15

За екстракцијата, опишана во пример 7.14, определи (а) ефикасност на екстракцијата за две и три екстракции; и (б) бројот на екстракции потребни за екстрахирање на 99,9 % од растворената супстанца.

РЕШЕНИЕ

- (а) Делот од растворената супстанца кој останал во водната фаза после две и три екстракции е

$$(Q_{\text{aq}})_2 = \left(\frac{50.00 \text{ mL}}{(5.00)(15.00 \text{ mL}) + 50.00 \text{ mL}} \right)^2 = 0.160$$

$$(Q_{\text{aq}})_3 = \left(\frac{50.00 \text{ mL}}{(5.00)(15.00 \text{ mL}) + 50.00 \text{ mL}} \right)^3 = 0.064$$

Според тоа, коефициентите на екстракција се 84 % со две екстракции и 93,6 % со три екстракции.

- (б) За да се определи најмалиот број екстракции за ефикасност од 99,9 % се зема дека $(Q_{\text{aq}})_n$ е 0,001 и се решава за n во равенството 7.25.

$$0.001 = \left(\frac{50.00 \text{ mL}}{(5.00)(15.00 \text{ mL}) + 50.00 \text{ mL}} \right)^n = (0.400)^n$$

Ако се логаритмира од двете страни

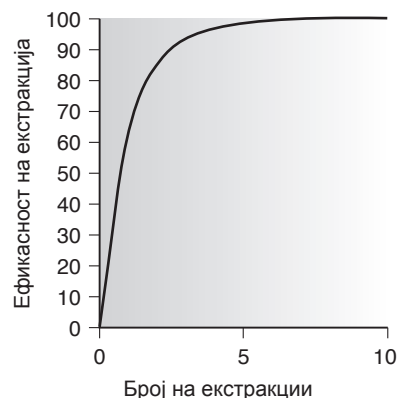
$$\log(0.001) = n \log(0.400)$$

и се реши за n , се добива

$$n = 7.54$$

Според тоа, неопходни се најмалку осум екстракции.

Важен заклучок, од примерите 7.14 и 7.15, е дека ефикасноста на екстракција од 99,9 % се постигнува со помалку растворувач, ако се применат повеќекратни екстракции. За постигнување на ваква ефикасност на екстракција, преку една екстракција, потребни се 9990 mL од органски растворувач. Но за осум екстракции, употребувајќи одделни порции од 15 mL од органски растворувач, потребни се само 120 mL. Иако ефикасноста на екстракцијата нагло се зголемува со првите повеќекратни екстракции, при понатамошен раст на бројот на екстракции, ефектот брзо се намалува (слика 7.21). Во повеќето случаи, мала е добивката во ефикасноста на екстракцијата после пет или шест екстракции. Во пример 7.15, со пет екстракции се постигнува ефикасност на екстракција од 99 % но потребни се додатни три екстракции за да се добие дополнително зголемување од 0,09 %.



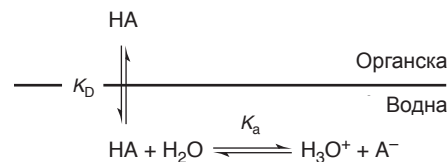
Слика 7.21

График на зависноста на ефикасноста на екстракција од бројот на екстракции за шемата на течно-течна екстракција од слика 7.20.

7E.3 Течно-течни екстракции кои вклучуваат киселинско-базна рамнотежа

Во едноставна течно-течна екстракција, распределителниот однос и коефициентот на распределба се идентични. Во таков случај, врз распределителниот однос не влијае било која промена во составот на водната или органската фаза. Но ако растворената супстанца, учествува и во рамнотежни реакции што се одвиваат само во едната фаза, тогаш распределителниот однос и коефициентот на распределба може да не се еднакви. На пример, на слика 7.22 е прикажана рамнотежа која настанува при екстракција на воден раствор кој содржи молекуларна слаба киселина, HA, со органска фаза во која јонските видови не се растворливи. Во овој случај, коефициентот на распределба и распределителниот однос се

$$K_D = \frac{[\text{HA}_{\text{org}}]}{[\text{HA}_{\text{aq}}]} \quad 7.26$$



Слика 7.22

Шема на течно-течна екстракција на слаба киселина.

$$D = \frac{[\text{HA}_{\text{org}}]_{\text{tot}}}{[\text{HA}_{\text{aq}}]_{\text{tot}}} = \frac{[\text{HA}_{\text{org}}]}{[\text{HA}_{\text{aq}}] + [\text{A}_{\text{aq}}^-]} \quad 7.27$$

Бидејќи положбата на киселинско-базната рамнотежа зависи од рН, распределителниот однос исто така мора да зависи од рН. За да се изведе израз за D кој ја покажува оваа зависност, се започнува со константата на дисоцијација на киселина за HA .

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+][\text{A}_{\text{aq}}^-]}{[\text{HA}_{\text{aq}}]} \quad 7.28$$

Решавајќи го равенството 7.28 за $[\text{A}_{\text{aq}}^-]$

$$[\text{A}_{\text{aq}}^-] = \frac{K_a[\text{HA}_{\text{aq}}]}{[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+]}$$

и заменувајќи во равенството 7.27 се добива

$$D = \frac{[\text{HA}_{\text{org}}]}{[\text{HA}_{\text{aq}}] + (K_a[\text{HA}_{\text{aq}}]/[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+])}$$

$[\text{HA}_{\text{aq}}]$ од именителот се вади пред заграда

$$D = \frac{[\text{HA}_{\text{org}}]}{[\text{HA}_{\text{aq}}]\{1 + (K_a/[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+])\}}$$

и заменувајќи го равенството 7.26

$$D = \frac{K_D}{1 + (K_a/[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+])}$$

се добива, бараната врска помеѓу распределителниот однос и рН на водниот раствор

$$D = \frac{K_D[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+]}{[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+] + K_a} \quad 7.29$$

Вредноста на D дадена со равенството 7.29 може да се употреби во равенството 7.25 за определување на ефикасноста на екстракцијата.

Пример

Пример 7.16

Кисел раствор, HA , е со киселинска константа на дисоцијација од $1,00 \cdot 10^{-5}$, и коефициент на распределба помеѓу вода и бензен од 3,00. Пресметај ја ефикасноста на екстракцијата кога 50,00 mL од 0,025 M воден раствор од HA пуфериран до рН 3, е екстрахиран со 50,00 mL бензен. Пресметај ја за случај во кој рН на водениот раствор е пуфериран на 5,00 и 7,00.

РЕШЕНИЕ

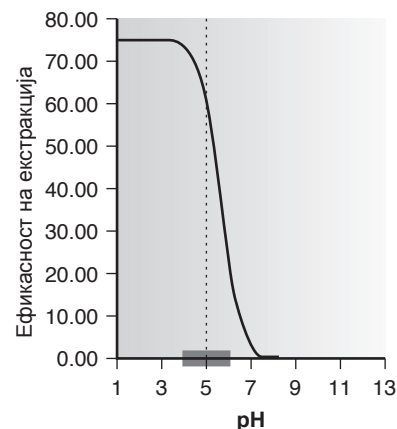
Кога рН е 3,00, $[\text{H}_3\text{O}_{\text{aq}}^+]$ е $1,00 \times 10^{-3}$, и распределителниот однос за екстракцијата е

$$D = \frac{(3,00)(1,00 \times 10^{-3})}{1,00 \times 10^{-3} + 1,00 \times 10^{-5}} = 2.97$$

Делот од растворената супстанца што останал во водната фаза е

$$(Q_{aq})_1 = \frac{50,00 \text{ mL}}{(2,97)(50,00 \text{ mL}) + 50,00 \text{ mL}} = 0,252$$

Ефикасноста на екстракција, според тоа, е речиси 75 %. Кога истата пресметка е извршена за $pH = 5,00$, ефикасноста на екстракција е 60 %, но при $pH 7,00$, ефикасноста на екстракција е само 3 %. Како што се очекуваше, ефикасноста на екстракција е подобра кај покисели pH кога HA е доминантен вид во водната фаза. Графикот на зависност на ефикасноста на екстракција од pH , за овој систем, е прикажан на слика 7.23. Треба да се забележи дека ефикасноста на екстракција е поголема за pH покисели од pK_a на слабата киселина и значително се намалува на pH побазна од pK_a . Скалест дијаграм за HA е додаден на графикот за да помогне во прикажувањето на овој ефект.



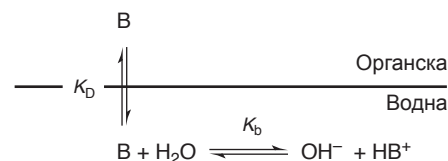
Слика 7.23

График на зависноста на ефикасноста на екстракција од pH на водната фаза за течно-течната екстракција на молекуларна слаба киселина од пример 7.16.

Истиот пристап може да се употреби за да се изведи равенство за распределителниот однос кога растворената супстанца е молекуларна слаба база, B , (слика 7.24). Добиениот распределителен однос е

$$D = \frac{K_D K_a}{K_a + [H_3O^+_{aq}]}$$

каде K_a е константата на дисоцијација на киселина за конјугираната слаба киселина на слабата база.



Слика 7.24

Шема на течно-течна екстракција на молекуларна слаба база.

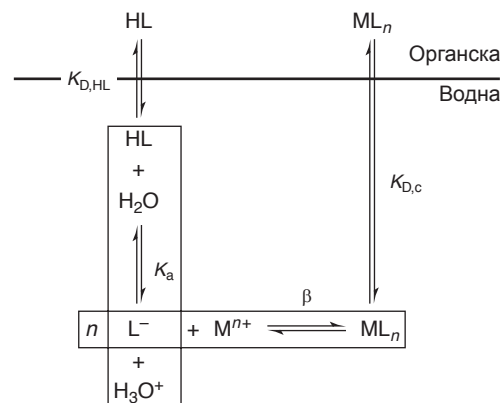
7E.4 Течно-течни екстракции со хелатни реагенси

Една од најчестите примени на течно-течната екстракција е селективна екстракција на метални јони, употребувајќи хелатни реагенси. За жал, многу хелатни реагенси имаат ограничена растворливост во вода или водните раствори се подложни на хидролиза или оксидација под дејство на воздух. Поради овие причини, хелатниот реагенс се додава во органскиот растворувач наместо во водната фаза. Хелатниот реагенс се екстрахира во водната фаза, каде реагира за да формира стабилен метал-лиганд комплекс со металниот јон. Метал-лиганд комплексот потоа се екстрахира во органската фаза. Шематски приказ на рамнотежата е прикажан на слика 7.25.

Ако концентрацијата на лигандот е многу поголема од концентрацијата на металниот јон, распределителниот однос е даден како*

$$D = \frac{\beta K_{D,c} K_a^n C_L^n}{K_{D,L} [H_3O^+_{aq}]^n + \beta K_a^n C_L^n} \quad 7.30$$

каде C_L е концентрацијата на лигандот во органската фаза пред екстракција. Пресметаниот распределителен однос (со равенството 7.30) може да се замени во равенството 7.25 за да се определи ефикасноста на екстракција. Како што е показано во пример 7.17, ефикасноста на екстракцијата на метални јони покажува забележлива зависност од pH .



Слика 7.25

Шема на течно-течна екстракција на метален јон со хелатен реагенс.

*Изведувањето на равенството 7.30 е разгледано во проблем 33 во делот со проблеми, на крајот од поглавјето.)

Пример 7.17

Двовалентен метален јон, M^{2+} треба да се екстрахира од воден раствор во органски растворувач, употребувајќи хелатен реагенс, HL, растворен во органски растворувач. Коефициентите на распределба за хелатниот реагенс, $K_{D,L}$, и метал-лиганд комплексот, $K_{D,c}$, се $1,0 \cdot 10^4$ и $7,0 \cdot 10^4$, соодветно. Киселинската константа на дисоцијација за хелатниот реагенс, K_a , е $5,0 \cdot 10^{-5}$, а константата на формирање за метал-лиганд комплексот, β , е $2,5 \cdot 10^{16}$. Пресметај ја ефикасноста на екстракција кога 100,0 mL од $1,0 \cdot 10^{-6}$ M воден раствор од M^{2+} , пуфериран до pH 1,0, е екстрахиран со 10,00 mL органски растворувач кој содржи 0,1 mM од хелатниот реагенс. Направи пресметка и за pH 3,00.

РЕШЕНИЕ

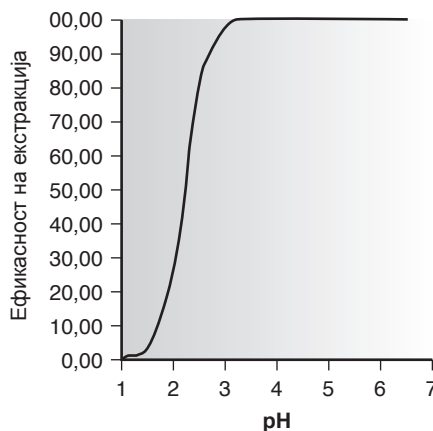
На pH 1,00 ($[H_3O_{aq}^+] = 0,10$) распределителниот однос за екстракцијата е

$$D = \frac{(2,5 \times 10^{16})(7,0 \times 10^4)(5,0 \times 10^{-5})^2(1,0 \times 10^{-4})^2}{(1,0 \times 10^4)^2(0,10)^2 + (2,5 \times 10^{16})(5,0 \times 10^{-5})^2(1,0 \times 10^{-4})^2} = 0,0438$$

и делот од метални јони што останале во водната фаза е

$$(Q_{aq})_1 = \frac{100,0 \text{ mL}}{(0,0438)(10,00 \text{ mL}) + 100,0 \text{ mL}} = 0,996$$

Според тоа, на pH 1,00 екстрахиран е само 0,40 % од металот. Но промената на pH до 3,00 дава ефикасност на екстракцијата од 97,8 %. Графикот на зависноста на ефикасноста на екстракција од pH на водната средина е прикажан на слика 7.26.



Слика 7.26

Типичен график за зависност на ефикасноста на екстракција од pH, за течност-течна екстракција на метален јон со хелатен реагенс.

Една од предностите на употребата на хелатни реагенси е, што на тој начин, се воведува висок степен на селективност во екстракцијата на метални јони. Како што е прикажано во пример 7.17 и слика 7.26, ефикасноста на екстракција за дво-валентен катјон се зголемува од приближно 0 % до 100 % за интервал од само 2 pH единици. Освен тоа, константата на формирање на комплекси со хелатен реагенс, за различни метални јони, значително се разликува. Затоа, различни метални јони претрпуваат зголемување на ефикасноста на екстракција од 0 % до 100 % во различни pH интервали, (слика 7.27).

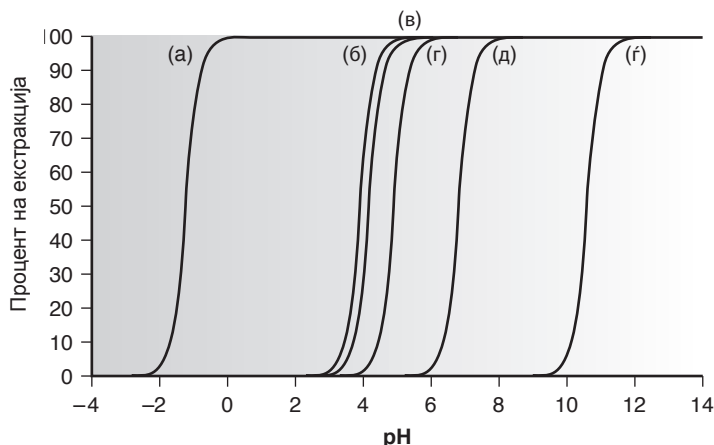
**Слика 7.27**

График на ефикасноста на екстракција за некои метали, употребувајќи дитизон во CCl_4 . Металните јони се: (а) Cu^{2+} ; (б) Co^{2+} ; (в) Ni^{2+} ; (г) Sn^{2+} ; (д) Pb^{2+} ; и (ф) Cd^{2+} .

Пример

Пример 7.18

Употребувајќи ја слика 7.27 објасни како мешата од Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} во вода може да се раздвои со екстракција со дитизон во CCl_4 .

РЕШЕНИЕ

Од слика 7.27 се гледа дека квантитативно раздвојување на Cu^{2+} од Pb^{2+} и Cd^{2+} може да се постигне ако водната фаза е пуферирана до pH помало од 5,5. Откако екстракцијата е завршена, pH се подесува до приближно 9,5, со што се овозможува селективна екстракција на Pb^{2+} .

Течно-течната екстракција, употребувајќи амониум пиролдин дитиокарбамат (APDC) како хелатен реагенс за метали, често се среќава во анализата на метални јони во водни примероци. Пред анализата, примерокот и APDC се мешаат заедно и добиените метал-лиганд комплекси се екстрахираат во метил изобутил кетон.

7Ж Раздвојување за претконцентрирање

Два, често сретнувани аналитички проблеми се: (1) присуството на компоненти во матрицата кои пречат на анализата на аналитот; и (2) присуството на аналити во многу ниски концентрации, што тешко можат точно да се определуваат. Видовме како раздвојувањето може да се употреби за решавање на првиот проблем. Но техниките на раздвојување, често може да се употребат за решавање и на вториот проблем. При раздвојувањата, преносот на аналитот може да се изведе на начин што доведува до зголемување на неговата концентрација а притоа да се постигне целосен принос на аналитот. Овој чекор, во аналитичката постапка, е познат како **претходно концентрирање**.

Два примери од анализата на примероци вода покажуваат како раздвојувањето и претконцентрирање може да се постигнат истовремено. Во анализата со гасен хроматограф на оргонофосфорни пестициди во природни води, аналитите од 1000 mL примерок може да се раздвојат од водната матрица со цврсто фазна екстракција употребувајќи 15 mL етил ацетат.²³ После екстракцијата, аналитите се присутни во етил ацетат со концентрација која е 67 пати поголема од онаа во почетниот примерок (ако екстракцијата е 100 % ефикасна). Претконцентрирање на металните јони се постигнува со течно-течна екстракција со хелатен реагенс. На пример, пред

претходно концентрирање

Процесот на зголемување на концентрација на аналитот пред анализата.

анализа со атомска апсорпциона спектроскопија, металните јони во водни примероци може да се концентрираат со екстракција во метил изобутил кетон (MIBK) употребувајќи амониум пиролдин дитиокарбамат (APDC) како хелатен реагенс. Вообичаено, 100 mL примерок се третира со 1 mL APDC и се екстрахира со 10 mL MIBK. Резултатот е десеткратно зголемување на концентрацијата на металните јони. Оваа постапка се прилагодува за зголемување на концентрацијата од метални јони, најмногу до фактор 40.



73 КЛУЧНИ ТЕРМИНИ

груб примерок (<i>сѝр. 193</i>)	маскирање (<i>сѝр. 207</i>)	проценето земање примерок (<i>сѝр.184</i>)
дијализа (<i>сѝр. 206</i>)	маскирно средство (<i>сѝр. 208</i>)	распределителен однос (<i>сѝр.216</i>)
димензионо-исклучувачка хроматографија (<i>сѝр. 206</i>)	Nyquist-ова теорема (<i>сѝр. 184</i>)	систематско земање примерок (<i>сѝр. 184</i>)
екстракција (<i>сѝр. 212</i>)	одвоен примерок (<i>сѝр. 185</i>)	систематско-проценето земање примерок (<i>сѝр. 184</i>)
<i>in situ</i> земање примерок (<i>сѝр. 186</i>)	ослободи и фати (<i>сѝр. 214</i>)	слоевито земање примерок (<i>сѝр. 185</i>)
коэффициент на распределба (<i>сѝр. 211</i>)	план за земање примерок (<i>сѝр. 182</i>)	случаен примерок (<i>сѝр. 183</i>)
композитен примерок (<i>сѝр.186</i>)	погодно земање примерок (<i>сѝр.185</i>)	суперкритичен флуид (<i>сѝр. 215</i>)
конусирање и квартирање (<i>сѝр.199</i>)	претконцентрирање (<i>сѝр. 223</i>)	фактор на раздвојување (<i>сѝр. 203</i>)
лабораториски примерок (<i>сѝр. 199</i>)	принос (<i>сѝр. 202</i>)	
	продорен волумен (<i>сѝр.196</i>)	



7S ПРЕГЛЕД

За анализа е потребен примерок, а начинот на неговото добивање е со одлучувачко значење за анализата. За да бидат употребливи, примероците што се земаат, треба точно да ја претставуваат целната популација од која потекнуваат. Освен тоа, мора да се обезбеди доволен број примероци со соодветна големина (со планот за обезбедување примероци) така што варијанцата заради земените примероци да не ја ограничува прецизноста на анализата.

Во сеопфатен план за земање примероци, се обрнува внимание на неколку работи: типот на земањето примерок (случајно, проценето, систематско, систематско-проценето, слоевито или погодно); дали се земаат одвоени примероци, композитни примероци или *in situ* примероци; дали популацијата е хомогена или хетерогена; за соодветната големина на секој примерок; и бројот на примероци што треба да се земат.

Отстранување (земање) на примерокот од неговата целна популација може да доведе до промена во неговиот состав заради хемиски или физички процеси. Поради ова, примероците се земаат во инертни садови и често веднаш се конзервираат.

Кога селективноста на аналитичката метода не е доволна, потребно е раздвојување на аналитот од потенцијалните интерференти. Вакви раздвојувања може да се темелат на физички својства, како големина, маса или густина, или хемиски својства. Примери за хемиско раздвојување се маскирање, дестилација и екстракција.

Во цврсто фазната екстракција, аналитите прво се екстрахираат од матрицата на растворот во цврст атсорбент. После миене, за да се отстранат нечистотиите, аналитите се отстрануваат од атсорбентот со соодветен растворувач. Екстракцијата може да се изведе и на поинаков начин, употребувајќи Soxhlet-ов екстрактор.

Во течно-течна екстракција, аналитот (или интерферентот) се екстрахира од една течна фаза во втора, немешлива течна фаза. Во случаи, кога аналитот учествува во споредни рамнотежни реакции, селективноста често се зголемува со внимателно прилагодување на составот на едната или на двете фази.



Следната група експерименти ги запознава студентите со влијанието од начинот на земање примерок врз квалитетот на аналитичките резултати. Секој експеримент е комбинира со крајок опис на принципите што се применуваат.

Bauer, C. F. "Sampling Error Lecture Demonstration," *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 253.

Оваа кратка статија опишува демонстрација, згодна за во училища. Од две популации од затки се зема примерок за да се определи концентрацијата на етикетирани затки. Вежбата покажува како зголемувањето на бројот на замени честички, ја подобрува стандардната девијација заради земање примерок.

Clement, R. E. "Environmental Sampling for Trace Analysis," *Anal. Chem.* **1992**, 64, 1076A–1081A.

Земање на примерок од голема популација ($n=900$) од обоени бонбони (може да се искористат M&M's) ја покажува важноста на големината на примерокот во определување на концентрацијата на видовите, при различни нивоа на концентрација. Овој експеримент е сличен со претходниот опишан од Bauer, но воведени се неколку аналити.

Guy, R. D.; Ramaley, L.; Wentzell, P. D. "An Experiment in the Sampling of Solids for Chemical Analysis," *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 1028–1033.

Овој експеримент ја употребува методата со молибденско сино за определување на концентрацијата на фосфат во фосфат/натриум хлоридна матрица. За зголемување на брзината на анализа, се применува анализа

Следните експерименти ги прикажуваат дома направени уреди, за земање примероци на титрен.

Delumyea, R. D.; McCleary, D. L. "A Device to Collect Sediment Cores," *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 172–173.

Дадено е упатство за приготвување и употреба на едноставен уред за дупчење употребувајќи цевка од PVC. Овој експеримент подробно ја опишува и постапката за определување на масениот удел на органската материја во седименти, во функција од длабочината.

Rockwell, D. M.; Hansen, T. "Sampling and Analyzing Air Pollution," *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 318–322.

Опишани се два едноставни семплери за воздух, како и нивната употреба за определување на честички во воздух.

Saxena, S.; Upadhyay, R.; Upadhyay, P. "A Simple and Low-Cost Air Sampler," *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 787–788.

со проточно инјектирање, што овозможува студентите да добијат доволно податоци, за време на една вежба во лабораторија. Вкупната варијанца на анализата е поделена на компоненти заради методата, подготовката на примероците и земањето на примероци. Се проценува и точноста на равенството 7.5.

Kratochvil, B.; Reid, R. S.; Harris, W. E. "Sampling Error in a Particulate Mixture," *J. Chem. Educ.* **1980**, 57, 518–520.

Во овој експеримент, вкупната варијанца, за анализата на калиум хидроген фталат (КНП) во смеша од КНП и сахароза, е поделена на варијанца заради земање примерок и заради аналитичката метода (киселинско-базна титрација). Со поединци кои анализираат примероци со различни %w/w од КНП, може да се проучува врската помеѓу земањето примерок и концентрацијата од аналитот.

Lochmuler, C. "Atomic Spectroscopy—Determination of Calcium and Magnesium in Sand with a Statistical Treatment of Measurements" објавена на интернет на <http://www.chem.duke.edu/~clochmul/exp4/exp4.html>.

Овој експеримент воведува случајно земање примерок. Вкупната варијанца на примерокот е поделена во варијанца заради инструментот, варијанца заради подготовката на примерок и варијанца заради земањето примерок.

Овој експеримент опишува конструкција на семплер за воздух, употребувајќи пумпа за аквариум, мерач на проток, држач за филтер и шишиња кои служат како фактори за аналити. Се употребуваат за определување на SO_2 , NO_2 , HCHO и суспендирани честички.

Shooter, D. "Nitrogen Dioxide and Its Determination in the Atmosphere," *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, A133–A140.

Оваа статија опишува конструкција и употреба на цевка за дифузија, за земање примероци од NO_2 од атмосферата. Се употребува за определување на концентрацијата од NO_2 на различни висини над основата во урбана околина и низ крошната од листови на дрвјата.

—Продолжува

Продолжува од страна 225

Следниите експериментни ги запознаваат студентите со важноста од подготвката на примероци и методите за екстракција на анализите од нивните матрици. Секој експеримент вклучува крајок опис на примерокот и анализата, како и методите на анализа употребени за мерење на концентрацијата на анализата.

Dunn, J. G.; Phillips, D. N.; von Bronswijk, W. "An Exercise to Illustrate the Importance of Sample Preparation in Chemical Analysis," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1188–1190.

Примероци од руда се анализирани за % w/w Ni. Челусна дробилка е употребена за дробење на оригиналниот примерок во помали парчиња кои потоа се класифицираат по големина во 5 класи. Дел од секоја класа се ситни, употребувајќи мелница со дискови а примероци за анализа се земаат со конусирање и кватирање. Се проценува ефектот на големина на честички во определувањето на % w/w Ni.

"Extract-Clean SPE Sample Preparation Guide Volume 1," Bulletin No. 83, Alltech Associates, Inc. Deerfield, IL.

Оваа публикација обезбедува неколку примери за употребата на цврсто фазна екстракција за раздвојување на аналити од нивните матрици. Некои од експериментите вклучуваат кофеин од кафе, полиароматични јаглеводороди од вода, парабени (конзерванси) во козметички препарати, хлорирани пестициди од вода и стероиди од кремове со хидрокортизон. Екстрахираните аналити може да се определат квантитативно со гасна (GC) или течна (LC) хроматографија.

Freeman, R. G.; McCurdy, D. L. "Using Microwave Sample Decomposition in Undergraduate Analytical Chemistry," *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 1033–1032.

Иако не се прикажани детали во врска со експериментот, дискутирана е примената на микробрановото

растворање за определување на Na, во примероци храна со атомска емисиона спектроскопија. Дадени се детали во врска со Kjeldahl-овата анализа на азот.

Snow, N. H.; Dunn, M.; Patel, S. "Determination of Crude Fat in Food Products by Supercritical Fluid Extraction and Gravimetric Analysis," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1108–1111.

Суперкритичен CO₂ е употребен за екстракција на масти од бомбони. Примероците се сместени во сад за екстракција и масата им е определена пред и после екстракција. % w/w содржина на масти се определува од разликата. Експериментално се определува волуменот од CO₂ неопходен за постигнување на целосна екстракција. Варијации во резултатот, за различни примероци, ја покажуваат важноста на земањето примерок.

Yang, M. J.; Orton, M. L.; Pawliszyn, J. "Quantitative Determination of Caffeine in Beverages Using a Combined SPME-GC/MS Method," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1130–1132.

Кофеин е екстрахиран од пијалаци со цврсто фазна микроекстракција употребувајќи необложено влакно од стопен силициум. Влакното се внесува во примерокот за времетраење од 5 min и примерокот се меша за подобрување на преносот на маса од аналитот на влакното. Веднаш после отстранувањето на влакното од примерокот, се носи до влезот за внесување од гасниот хроматограф, каде аналитот термички се десорбира. Квантификација се постигнува со употреба на ¹³C₃ раствор од кофеин како внатрешен стандард.



7Ј ЗАДАЧИ

1. Контактите на деца со оловни бои предизвикува загриженост, заради ризикот од труење со олово. Првиот чекор во квантитативната анализа на олово во парчиња од исушена боја е растворање на примерокот. Corl проценил неколку техники на растворање.²⁴ Во ова испитување, примероците од боја биле земени и спршени со аван и толчник од Ругех. Еднакви делови од спршената боја биле земени за анализа. Резултатите за паралелните проби од непозната боја и за стандарден референтен материјал, кај кои растворањето било постигнато со 4-6 часовно растворање со HNO₃ на електрична плоча, се прикажани на следната табела.

Паралелни проби	%w/w Pb непозната проба	%w/w Pb во стандард
1	5,09	11,48
2	6,29	11,62
3	6,64	11,47
4	4,63	11,86

(а) Определи ја вкупната варијанца, варијанцата заради методата и варијанцата заради земање примерок. (б) Колкав процент од вкупната варијанца е заради земањето примерок? Како може варијанцата заради земање примерок да се намали?

2. Пратка од 100 буриња со органски растворувач треба да се процени со земање и анализирање на еден примерок од 10 буриња. Табела со случајни броеви е употребена, за определување од кои буриња ќе се зема примерок. Од кои буриња би требало да се земе примерок ако првото буре е дадено со дванаесетта бројка од табелата со случајни броеви од Прилогот 1Е, следните буриња се дадени со секоја трета бројка?
3. Концентрацијата на растворен O_2 во езеро варира во дневен циклус заради ефектот на фотосинтеза и во годишен циклус, заради промената на температурата со годишните времиња. Предложи соодветен систематски план за земање примерок, за следење на дневните промени во растворениот O_2 . Предложи соодветен план за земање примерок за следење на годишните промени на растворениот O_2 .
4. Следните податоци биле собрани за прелиминарно истражување на рН од токот на индустриска отпадна вода

Време (h)	рН	Време (h)	рН
0,5	4,4	9,0	5,7
1,0	4,8	9,5	5,5
1,5	5,2	10,0	6,5
2,0	5,2	10,5	6,0
2,5	5,6	11,0	5,8
3,0	5,4	11,5	6,0
3,5	5,4	12,0	5,6
4,0	4,4	12,5	5,6
4,5	4,8	13,0	5,4
5,0	4,8	13,5	4,9
5,5	4,2	14,0	5,2
6,0	4,2	14,5	4,4
6,5	3,8	15,0	4,0
7,0	4,0	15,5	4,5
7,5	4,0	16,0	4,0
8,0	3,9	16,5	5,0
8,5	4,7	17,0	5,0

Конструирај график на рН како функција од времето и предложи соодветна честота на земање примерок во долгорочна програма за следење.

5. Претпостави дека треба да ги следиш дневните промени на нивоата на атмосферски озон во централното градско подрачје, за да ја определиш врската помеѓу дневниот сообраќај и нивоата на озон. (а) Опиши го планот за земање примерок којшто ти би го одбрал (случаен, систематско, критизерски, систематско-проценето или слоевит). (б) Дали би одбрал да земеш и анализираш серии од одвоени примероци или да формираш еден мешовит примерок? (в) Како би се промениле одговорите на овие прашања ако задачата на твојата работа е да определиш дали просечното дневно ниво на озон ја надминува дозволената вредност?
6. Најдобриот план за земање примероци зависи дали популацијата е хомогена или хетерогена. (а) Дефинирај хомогеност и хетерогеност. (б) Ако земеш и анализираш еден примерок,

можеш ли да определиш дали популацијата е хомогена или хетерогена?

7. Испитај го равенството 7.6 за земање примерок од хетерогена популација. (а) Објасни зашто уделот на хетерогеноста во вкупната варијанца на земање примерок може да се минимизира со зголемување на бројот на примероци, а не со масата на одделните примероци. (б) Објасни зашто уделот на хомогеноста во вкупната варијанца на земање примерок може да се минимизира со зголемување и на бројот на примероци и на масата на одделните примероци.
8. Покажи дека равенството 7.5 може да се изведе од равенството 7.4. Претпостави дека честичките се сферни со радиус r и дијаметар d .
9. Константата на земање примерок за радиоизотопот ^{24}Na во примерок од хомогенизиран човечки црн дроб била е приближно 35 g.²⁵ (а) Колкава е очекуваната релативна стандардна девијација на земање примерок ако 1,0 g примерок се анализира? (б) Колку примероци од 1,0 g треба да се анализираат за да се добие максимална грешка од $\pm 5\%$ при 95 % ниво на доверба.
10. Engels и Ingamells ги забележале следните резултати за % w/w K_2O во смеша од амфиболит и ортоклас.²⁶

0,247	0,300	0,236	0,258	0,304	0,330
0,247	0,275	0,212	0,311	0,258	0,187

Секој од 12 примероци има номинална тежина од 0,1 g. Определи ја приближната вредност на K_s и масата на примерокот, неопходна да се постигне релативна стандардна девијација од 2 %.
11. Следните податоци биле забележани за определувањето на KH_2PO_4 во смеша од KH_2PO_4 и NaCl .²⁷

Номинална маса (g)	Вистинска маса (g)	%w/w KH_2PO_4
0,10	0,1039	0,085
	0,1015	1,078
	0,1012	0,413
	0,1010	1,248
	0,1060	0,654
	0,0997	0,507
0,25	0,2515	0,847
	0,2465	0,598
	0,2770	0,431
	0,2460	0,842
	0,2485	0,964
	0,2590	1,178
0,50	0,5084	1,009
	0,4954	0,947
	0,5286	0,618
	0,5232	0,744
	0,4965	0,572
	0,4995	0,709

1,00	1,027	0,696
	0,987	0,843
	0,991	0,535
	0,998	0,750
	0,997	0,711
	1,001	0,639
2,50	2,496	0,766
	2,504	0,769
	2,496	0,682
	2,496	0,609
	2,557	0,589
	2,509	0,617

(а) Направи график на зависноста на % w/w KH_2PO_4 од вистинската маса и покажи дали овој график е согласен со твоето разбирање за факторите кои влијаат на варијанцата на земање примерок. (б) За секоја номинална маса, пресметај ја релативна стандардна девијација на анализата, во проценти. Вредноста од K_s за оваа анализа била проценета како 350. За секоја номинална маса, употреби ја K_s за да ја определиш релативна стандардна девијација, во проценти, заради земање примерок. Земајќи ги предвид овие две пресметки, каков заклучок можеш да направиш во врска со важноста на неопределените грешки при земање примерок за оваа анализа? (в) За секоја номинална маса, претвори ја релативна стандардна девијација, во проценти, во апсолутна стандардна девијација. Нацртај точки на графикот кои одговараат на ± 1 апсолутна стандардна девијација во врска со вкупниот просек од % w/w KH_2PO_4 . Нацртај криви низ овие две групи од точки. Судејќи според овие резултати, дали изгледа дека примерокот е хомоген?

12. Во овој проблем, ќе собереш и анализираш податоци од симулација на процесот на земање примероци. Набави пакетче од M&M's или други слични бонбони. Набави примерок од 5 бонбони и изброј колку се црвени. Забележи го резултатот на твојата анализа како % од црвени. Врати ги бонбоните во пакувањето, добро промешај и повтори ја анализата за вкупно 20 определувања. Пресметај ги средната вредност и стандардната девијација за твоите податоци. Погледни ги сите бонбони и определи го вистинскиот % од црвени во популацијата. Земањето примерок во оваа вежба треба да ја следи биномната статистика. Пресметај ги очекуваната средна вредност и очекуваната стандардна девијација и спореди го со твоите експериментални вредности.

13. Следните два експерименти се изведувани при создавањето план за земање примерок за определување на хербицидот diaquat во почва. Прво, осум примероци, секој со маса од 1,50 g, биле анализирани, давајќи варијанца на земање примерок од 0,013. Во вториот експеримент, осум примероци, секој со маса од 3,00 g биле анализирани, давајќи варијанца на земање примерок од 0,0071. (а) Ако се земаат примероци од 1,00 g, колку примероци се потребни за да дадат варијанца на земање примерок од 0,0100? (б) Ако пет примероци се земат, колку треба да биде масата на секој примерок?

14. Определи ја грешката ($\alpha=0,05$) за следните ситуации. Во секој од случаите, претпостави дека варијанцата за едно определување е 0,0025 и дека варијанцата на земање на еден примерок е 0,050. (а) Земени се девет примероци и секој од нив е анализиран еднаш. (б) Еден примерок е земен и е анализиран 9 пати. (в) Земени се пет примероци и секој од нив е анализиран три пати.

15. Која од шемите на земање примерок во проблем 12 е најдобра ако сакаш да имаш вкупна грешка помала од 0,25, цената на земање на еден примерок е 1 (во произволни единици), а цената за анализирање на еден примерок е 10? Што е најдобро, ако цената на земање еден примерок е 7, а цената за анализирање на еден примерок е 3?

16. May, Witry и Emond ја проценувале методата на растворање на Hg со микробранови наспроти стандардната метода на растворање во отворен сад.²⁸ При стандардната метода имаме потреба од 2 h растворање и постојано внимание на аналитичарот, додека растворањето со микробранови е завршено за приближно 0,5 h и не бара внимание од страна на аналитичарот. Биле земени примероци прашина, од опремата за контрола на загадување на воздух, кои доаѓаат од печка за согорување на отпад, и по три паралелни проби биле растворани со секоја од методите, пред да се определи концентрацијата од Hg во делови од милион (ppm). Резултатите се сумирани во следната табела.

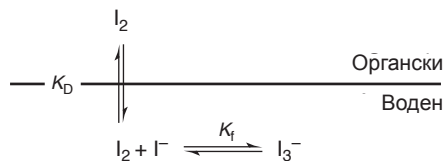
Делови од милион од Hg после растворање со микробранови

Примерок	Паралелни 1	Паралелни 2	Паралелни 3
1	7,12	7,66	7,17
2	16,1	15,7	15,6
3	4,89	4,62	4,28
4	9,64	9,03	8,44
5	6,76	7,22	7,50
6	6,19	6,61	7,61
7	9,44	9,56	10,7
8	30,8	29,0	26,2

Делови од милион од Hg после стандардно растворање

Примерок	Паралелни 1	Паралелни 2	Паралелни 3
1	5,50	5,54	5,40
2	13,1	12,8	13,0
3	5,39	5,12	5,36
4	6,59	6,52	7,20
5	6,20	6,03	5,77
6	6,25	5,65	5,61
7	15,0	13,9	14,0
8	20,4	16,1	20,0

- Процени дали растворањето со микробранови дава прифатливи резултати во споредба со стандардното растворање.
17. Simpson, Apte и Batley испитувале методи за конзервирање на примероци вода земени од бескислородна (сиромашена со O_2) околина која содржи големи концентрации од растворени сулфиди.²⁹ Пронашле дека конзервирањето на примероците вода со додавање на HNO_3 (која е вообичаена метода за конзервирање на аеробни примероци) дава значително негативни определени грешки кога се анализираше Cu^{2+} . Кога примероците биле конзервирани со додавање на H_2O_2 , а потоа HNO_3 , концентрацијата од Cu^{2+} била определувана без определена грешка. Објасни го ова однесување.
18. Во една анализа, коефициентот на селективност, $K_{A,D}$, е 0,816. Кога стандарден примерок, за кој се знае дека содржи аналит и интерферент со однос 5:1, е спроведен низ анализата, грешката во определувањето на аналитот е +6,3 %. (а) Определи го приносот на аналитот, ако $R_I=0$. (б) Определи го приносот на интерферентот, ако $R_A=1$.
19. Треба да се определи количество од Со во примерок од руда, употребувајќи постапка за која Fe е интерферент. За да се процени точноста на постапка, анализиран е примерок од руда во кој е познат односот Со/Fe и изнесува 10,2:1. Кога чисти примероци од Со и Fe се подложени на истата постапка, добиени се следните калибрациони односи
- $$S_{Co} = 0.786 \times \text{број на грами Со}$$
- $$S_{Fe} = 0.699 \times \text{број на грами Fe}$$
- Кога 278,3 mg Со се подложени на раздвојување, приносот изнесува 275,9 mg. Кога 184,9 mg примерок од Fe е спроведен низ постапката за раздвојување, приносот за Fe изнесува само 3,6 mg. Пресметај (а) принос за Со и Fe; (б) факторот на раздвојување; (в) грешката ако не се направи обид за раздвојување на Со и Fe пред анализата; (г) грешката ако се спроведе постапката за раздвојување; и (д) колкав треба да е максималниот принос за Fe ако приносот за Со треба да е комплетен а максималната дозволена грешка е 0,05 %.
20. Во примерок од урина, количеството од калциум се определува со метода, за која магнезиумот е интерферент. Коефициентот на селективност, $K_{Ca,Mg}$, за методата е 0,843. Кога примерок со Mg/Ca однос од 0,50 е обработен со таа постапка, добиена е грешка од -3,7 %. За примерок со Mg/Ca однос од 2,0, грешката изнесувала +5,5 %. (а) Определи ги приносот за Ca и Mg. (б) Колку е очекуваната грешка за примерок од урина во кој односот Mg/Ca е 10,0?
21. Покажи дека F^- е ефикасен реагенс за маскирање во спречувањето на реакција на Al^{3+} со EDTA. Се претпоставува дека единствените значајни форми од флуоридот и EDTA се F^- и Y^- .
22. Цијанидот често се употребува како реагенс за маскирање на метални јони. Ефикасноста на CN^- како реагенс за маскирање е подобра во побазни раствори. Објасни ја причината за оваа pH зависност.
23. Објасни како, со прилагодување на pH на растворот, компонентите Cu^{2+} , Sn^{4+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} во воден раствор може да се раздвојат.
24. Растворена супстанца, S, е со распределителен однос помеѓу вода и етер од 7,5. Пресметај ја ефикасноста на екстракција ако 50,0 mL воден примерок од S е екстрахиран употребувајќи 50,0 mL етер како (а) една порција од 50,0 mL; (б) две порции, секоја од 25,0 mL; (в) четири порции, секоја од 12,5 mL; и (г) пет порции, секоја од 10,0 mL. Претпостави дека растворената супстанца не е вклучена во споредни рамнотежи.
25. Колкав волумен од етер е неопходен за екстракција на 99,9 % од растворената супстанца во проблем 24 кога се употребува (а) една екстракција; (б) две екстракции; (в) четири екстракции; и (г) пет екстракции.
26. Колкав треба да биде распределителниот однос на растворената супстанца ако 99 % од растворената супстанца во 50,0 mL примерок треба да се екстрахира со една 50,0 mL порција од органски растворувач? Повтори за случајот кога се употребени две 25,0 mL порции од органски растворувач.
27. Слаба киселина, HA, со K_a од $1,0 \cdot 10^{-5}$, има коефициент на распределба, K_D , помеѓу вода и органски растворувач од 1200. Какви ограничувања на pH на примерокот се потребни за да се екстрахира минимум 99,9 % од слабата киселина, во еден чекор од 50,0 mL вода, употребувајќи 50,0 mL органски растворувач?
28. За проблем 27, колку екстракции ќе бидат неопходни ако pH на растворот не може да се намали под 7,0?
29. Слаба база, со K_b од $1,0 \cdot 10^{-3}$, има коефициент на распределба, K_D , помеѓу вода и органски растворувач од 500. Какви ограничувања на pH на примерокот се потребни за да се екстрахира минимум 99,9 % од слабата база, од 50,0 mL вода употребувајќи две порции од 25,0 mL органски растворувач?
30. Примерок содржи слаба киселина како аналит, HA, и слаба киселина како интерферент, HB. Константите на дисоцијација на киселина и распределителните коефициенти за слабите киселини се следните: $K_{a,HA}=1,0 \cdot 10^{-3}$, $K_{a,HB}=1,0 \cdot 10^{-7}$, $K_{D,HA}=K_{D,HB}=500$. (а) Пресметај ја ефикасноста на екстракција за HA и HB кога 50,0 mL примерок, пуфериран до pH 7,0, е екстрахиран со 50,0 mL органски растворувач. (б) Која фаза е збогатена со аналитот? (в) Колку е приносот на аналитот и интерферентот во оваа фаза? (г) Колку е факторот на раздвојување? Спроведена е квантитативна анализа на содржината од фазата збогатена со аналит. Колку е очекуваната релативна грешка ако коефициентот на селективност, $K_{HA,HB}$, е 0,500, а првичниот однос HB/HA е 10,0?
31. Соодветната рамнотежа за екстракција на I_2 од воден раствор на KI во органска фаза е прикажана на следниот дијаграм



- (а) Дали ефикасноста на екстракција за I_2 би била поголема за поголема или помала концентрација од I^- ? (б) Изведи израз за распределителниот коефициент за оваа екстракција.

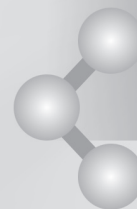
- Gy, P. M. Sampling of Heterogeneous and Dynamic Materials: Theories of Heterogeneity, Sampling and Homogenizing. Elsevier: Amsterdam, 1992.
- Gy, P. ed. Sampling for Analytical Purposes. Wiley: New York, 1998.
- Karger, B. L.; Snyder, L. R.; Harvath, C. An Introduction to Separation Science, Wiley-Interscience: New York, 1973.
- Kingston, H. M.; Haswell, S. J., eds. Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications. American Chemical Society: Washington, DC, 1997.
- Majors, R. E.; Raynie, D. E. "Sample Preparation and Solid-Phase Extraction," LC•GC 1997, 15, 1106–1117.
- Miller, J. M. Separation Methods in Chemical Analysis, Wiley-Interscience: New York, 1975.
- Morrison, G. H.; Freiser, H. Solvent Extraction in Analytical Chemistry, John Wiley and Sons: New York, 1957.
- Pawliszyn, J. Solid-Phase Microextraction: Theory and Practice, Wiley: New York, 1997.
- Smith, R.; James, G. V. The Sampling of Bulk Materials. Royal Society of Chemistry: London, 1981.
- Sulcek, Z.; Povondra, P. Methods of Decomposition in Inorganic Analysis. CRC Press: Boca Raton, FL, 1989.
- Thurman, E. M.; Mills, M. S. Solid-Phase Extraction: Principles and Practice, Wiley: New York, 1998.
- Web-site посветен на подготовка на примероци, кој содржи корисни информации во врска со растворање со киселини и микробраново растворање, може да се најде на <http://www.sampleprep.duq.edu/sampleprep/>



7Л РЕФЕРЕНЦИ

1. Youden, Y. J. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* **1981**, 50, 1007–1013.
2. Fricke, G. H.; Mischler, P. G.; Staffieri, F. P.; et al. *Anal. Chem.* **1987**, 59, 1213–1217.
3. (a) Cohen, R. D. *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 902–903; (b) Cohen, R. D. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 200–203.
4. Keith, L. H. *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 610–617.
5. Flatman, G. T.; Englund, E. J.; Yfantis, A. A. In Keith, L. H., ed. *Principles of Environmental Sampling*. American Chemical Society: Washington, DC, 1988, 73–84.
6. Ingamells, C. O.; Switzer, P. *Talanta* **1973**, 20, 547–568.
7. Viseman, J. *Mat. Res. Stds.* **1969**, 9(11), 8–13.
8. Blackwood, L. G. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 1366–1367.
9. Duce, R. A.; Quinn, J. G.; Olney, C. E. et al. *Science*, **1972**, 176, 161–163.
10. Tanner, R. L. In Keith, L. H., ed. *Principles of Environmental Sampling*. American Chemical Society: Washington, DC, 1988, 275–286.
11. (a) Sandell, E. B. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, Interscience Publishers: New York, 1950, pp. 19–20; (b) Sandell, E. B. *Anal. Chem.* **1968**, 40, 834–835.
12. Zubay, G. *Biochemistry*, 2nd ed. Macmillan: New York, 1988, p. 120.
13. Meites, L. *Handbook of Analytical Chemistry*, McGraw-Hill: New York, 1963.
14. Glavin, D. P.; Bada, J. L. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 3119–3122.
15. Fresenius, C. R. *A System of Instruction in Quantitative Chemical Analysis*. John Wiley and Sons: New York, 1881.
16. Jeannot, M. A.; Cantwell, F. F. *Anal. Chem.* **1997**, 69, 235–239.
17. Zhang, A.; Yang, M. J.; Pawliszyn, J. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 844A–853A.
18. Renoe, B. W. *Am. Lab.* August **1994**, 34–40.
19. McNally, M. E. *Anal. Chem.* **1995**, 67, 308A–315A.
20. "TPH Extraction by SFE", ISCO, Inc., Lincoln, NE, Revised Nov. 1992.
21. "The Analysis of Trihalomethanes in Drinking Water by Liquid Extraction"; US Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati, OH, 9 Sept. 1977.
22. *Official Methods of Analysis*, 11th ed., Association of Official Analytical Chemists, Washington, DC, 1970, p. 475.
23. Aguilar, C.; Borrull, F.; Marcé, R. M. *LC•GC* **1996**, 14, 1048–1054.
24. Corl, W. E. *Spectroscopy* **1991**, 6(8), 40–43.
25. Kratochvil, B.; Taylor, J. K. *Anal. Chem.* **1981**, 53, 924A–938A.
26. Engels, J. C.; Ingamells, C. O. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1970**, 34, 1007–1017.
27. Guy, R. D.; Ramaley, L.; Wentzell, P. D. *J. Chem. Educ.* **1998**, 75, 1028–1033.
28. Maw, R.; Witry, L.; Emond, T. *Spectroscopy* **1994**, 9, 39–41.
29. Simpson, S. L.; Apte, S. C.; Batley, G. E. *Anal. Chem.* **1998**, 70, 4202–4205.

Поглавје 8



Гравиметриски методи на анализа

Во гравиметрија спаѓаат сите техники во кои се мери маса или промената на масата. Кога ќе се измерите на вага, после вежбање, правите всушност гравиметриско определување на масата. Од сите аналитички мерења, најосновно е мерењето маса, а гравиметријата е, несомнено, најстарата аналитичка техника.

8А Преглед на гравиметријата

Пред подробно да се разгледаат специфичните гравиметриски методи и нивната примена, даден е општ преглед на гравиметријата. Подоцна, низ секциите од ова поглавје, се разгледуваат различни гравиметриски методи; а овој преглед помага да се најдат нивните сличности. Полесно е да се разбере нова метода на анализа ако се поврзе со другите, слични методи.

гравиметрија

Секоја метода во која мерениот сигнал е маса или промената во масата.

8А.1 Употреба на масата како сигнал

На почетокот од ова поглавје беше кажано дека во гравиметријата се мери маса или промена на масата. Притоа, примената на масата како аналитички сигнал може да настане на најмалку два начини. Може директно да се мери масата на анализот на вага и да се забележи масата. На пример, треба да се определи вкупна содржина на цврсти честички во отпадна вода. Цврсти честички се само тоа; цврсти материи што се исталожуваат од матичните раствори. Анализата е лесна. Се собира примерок и се пропушта низ одваган филтер на кој се задржуваат честичките. По сушењето, за да се отстрани влагата, филтерот се мери. Разликата помеѓу почетната маса на филтерот и завршната маса дава маса на честичките. Ова се нарекува директна анализа, бидејќи самиот аналит е предмет на мерење.

Што ако анализот е јон во раствор на вода, како Pb^{2+} ? Во овој случај, не е можно да се изолира анализот со филтрирање бидејќи Pb^{2+} јоните се растворени во матичниот раствор. Но, сеуште може да се мери масата на анализот, ако по хемиски пат се претвори во цврста форма. Ако се внесат две платински електроди во растворот и се примени доволно позитивен потенцијал помеѓу нив, за доволно долго време, ќе се создадат услови за реакцијата



да оди до крај. Pb^{2+} јонот во растворот се оксидира до PbO_2 и се талочи на Pt електродата која има улога на анода. Ако се измери анодата пред и после примената на потенцијал, разликата во двете мерења ја дава масата на PbO_2 а од стехиометријата на реакцијата се добива масата на Pb^{2+} . Ова, исто така, е директна анализа бидејќи мерениот материјал го содржи анализот.

Понекогаш, производливо е да се отстрани анализот и да се употреби разликата во масите како аналитички сигнал. На пр. определување на содржината на влага во храна, со директна анализа. Една можност е да се загрее примерокот од храна на температура, на која водата испарува од примерокот. Ако пареата се задржи на измерен апсорбент, промената на масата на апсорбентот директно го определува количеството на вода во примерокот. Но, полесен начин е да се измери примерокот од храна пред и после загревањето и од разликата во масите да се определи присутното количество вода. Ова се нарекува индиректна анализа, бидејќи анализот се определува од сигнал што го покажува неговото исчезнување.

Индиректното определување на содржината на влага во храната е направено со разликата. Почетната маса на примерокот ја вклучува и водата, а крајната маса се добива по отстранувањето на водата. Може, исто така, аналит да се определи директно, без мерење на неговата маса. Повторно, како и при определувањето на Pb^{2+} како $\text{PbO}_2(s)$, се искористува хемиското однесување на анализот. На пример, фосфитот, PO_3^{3-} , ја редуира Hg^{2+} до Hg_2^{2+} . Во присуство на Cl^- формира цврст талог од Hg_2Cl_2 .



Ако HgCl_2 се додаде во вишок, секој мол од PO_3^{3-} дава еден мол од Hg_2Cl_2 . Масата на талогот значи дава индиректно мерење на масата од PO_3^{3-} присутен во примерокот.

Како заклучок, аналитот може да се определи гравиметриски со директно определување на неговата маса или на масата на соединението што го содржи аналитот. Но, аналитот може да се определи и индиректно, со мерење на промената на масата што произлегува од губиток на аналитот или преку масата на соединението, формирајќи во реакција во која учествува аналитот.

8A.2 Типови гравиметриски методи

Во претходната секција се прикажани примери за различните начини, во кои масата може да послужи како аналитички сигнал. Овие примери истовремено прикажуваат четири типови гравиметриски методи на анализа. Кога сигналот е маса на талогот, се нарекува таложна гравиметрија. Карактеристичен пример е индиректното определување на PO_3^{3-} преку таложењето на Hg_2Cl_2 , како и директното определување на Cl^- од талог на AgCl .

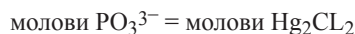
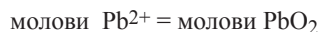
Во електрогравиметријата аналитот се депонира како цврст филм на една од електродите во електрохемиската ќелија. Оксидацијата на Pb^{2+} и негова депозиција како PbO_2 на Pt анода е еден пример од електрогравиметрија. Може да се употреби и редукција во електрогравиметрија. Електродепозиција на Cu на Pt катода, е пример на директно определување на Cu^{2+} .

Кога топлинска или хемиска енергија се употребува за отстранување на испарливите хемиски видови, методата се нарекува гравиметрија со испарување. Во определувањето на содржината на влага во храна, топлинската енергија ја испарува водата. Количеството јаглерод во органско соединението се определува применувајќи хемиска енергија на согорување, за преведување на C во CO_2 .

Како последно, во гравиметрија на честички, аналитот се определува, по негово отстранување од матичниот раствор со филтрирање или екстракција. Определувањето на суспендираните цврсти честички е еден пример за гравиметрија на честички.

8A.3 Принципи на еднаквост на масите

За да биде точна гравиметрската анализа, потребно е масата на аналитот, присутен во примерокот, да биде пропорционална со масата или со промената на масата што служи како аналитички сигнал. За сите гравиметриски методи, оваа пропорционалност подразбира еднаквост на масите. За гравиметрските методи што се темелат на хемиски реакции, аналитот треба да учествува само во една низа реакции, чија стехиометрија покажува како масата на талогот е поврзана со масата на аналитот. Така, за веќе опишаното определување на Pb^{2+} и PO_3^{3-} , може да се запишат следните равенки



Потребно е целосно одвојувањето на аналитот од неговата матрица со филтрирање или екстракција. Кога е тоа случај, масата на аналитот секогаш може да се определи од аналитичкиот сигнал; така, за определување на суспендирани честички

крајна маса на филтер – почетна маса на филтер = g суспендирани честички

додека за определување на содржината на влага се добива

почетна маса на примерок – крајна маса на примерок = g вода

таложна гравиметрија

Гравиметриска метода, во која сигналот е масата на талогот

електрогравиметрија

Гравиметриска метода во која сигналот е масата на електродепозитот на катодата или анодата во електрохемиска ќелија.

гравиметрија со испарување

Гравиметриска метода во која сигналот се темели на губитокот на испарливи хемиски видови.

гравиметрија на честички

Гравиметриска метода во која масата на аналитот, составен од честички, се определува по одвојување од матрицата.

Повеќе подробности и примери, што се однесуваат на специфичните гравиметриски методи се дадени во секциите на ова поглавје.

8A.4 Зошто е важна гравиметријата

Со исклучок на гравиметрија на честички, која е најтривијална форма на гравиметријата, голема е веројатноста, откако ќе го завршите овој курс, никогаш повеќе да не примените гравиметрија. Зошто тогаш, познавањето на гравиметријата, е сепак важно? Одговорот е дека гравиметријата е една од малиот број техники, за чии мерења се потребни само основните SI единици, како маса и количество и дефинирани константи како Авогадров број и масата на $^{12}\text{C}^*$. Резултатот од анализата директно се поврзува за методата, како што е гравиметријата, и со основните физички особини.¹ Повеќето аналитичари никогаш не ја користат гравиметрија за валидација на нивните методи. Но, верификација на методата со анализирање на стандардни референтни материјали е вообичаен пристап. Од друга страна, проценката на составот на тие материјали, често вклучува гравиметриска анализа.²

8B Таложна гравиметрија

Таложната гравиметрија се темели на формирање на нерастворливи соединенија, по додавањето на таложен реагенс во растворот со аналит. Во повеќето методи, талогот е производ на едноставна реакција помеѓу аналитот и таложниот реагенс; во крајна линија, секоја реакција што како продукт има талог, може да се користи како гравиметриска метода. Повеќето таложни, гравиметриски, методи се развиени во 19 век како методи за анализирање на руди. Денес, многу од овие методи се стандардни методи за анализа.

таложен реагенс

Реагенс што предизвикува талочење на растворените хемиски видови.

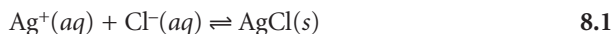
8B.1 Теорија и пракса

Таложната гравиметриска анализа мора да исполнува неколку важни критериуми. Прво, талогот треба да е со ниска растворливост, висока чистота и со познат состав бидејќи неговата маса треба точно да ја отсликува масата на аналитот. Второ, талогот треба лесно да се одделува од реакционата смеса. Преглед на теоретските и експерименталните поединости, за таложната гравиметрија, се дадени во оваа секција.

Разгледување на растворливоста

Растворливоста на талогот, во точните таложни гравиметриски методи, треба да биде минимална. Повеќето аналитичките техники рутински се изведуваат со точност подобра од $\pm 0,1\%$. За да се постигне ова ниво на точност, изолираниот талог мора да содржи најмалку $99,9\%$ од аналитот. За да се прошири овој услов до $99,99\%$, не смее да има ограничување што потекнува од растворливоста на талогот.

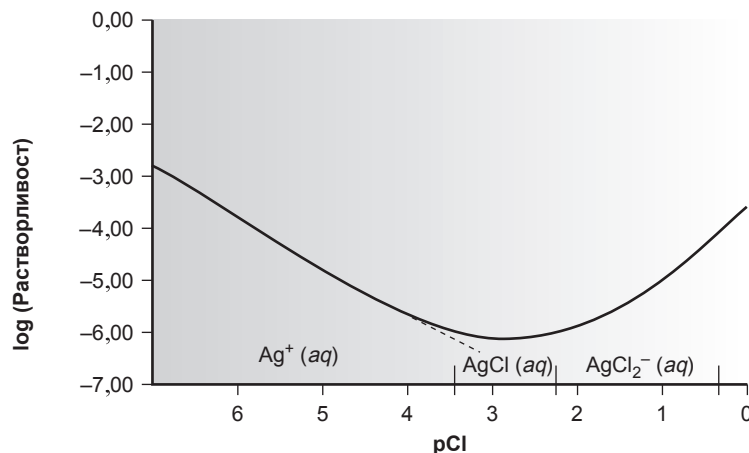
Губитоците од растворливоста се сведуваат на минимум, со внимателна контрола на составот на растворот во кој се формира талогот. Потребно е да се има увид во постоечките рамнотежни реакции кои влијаат на растворливоста на талогот. На пример, Ag^+ се определува гравиметриски со додавање на Cl^- како таложен реагенс, и се добива талог од AgCl .



*Двете други техники кои употребуваат само основни SI единици се кулометријата и масената спектрометрија со изотопско разредување. Кулометријата се разгледува во поглавје 11. Масената спектрометрија со изотопско разредување е во рамките на овој текст, но дадена е листа со корисни референци.

Слика 8.1

Растворливост на AgCl како функција од pCl. Испрекинатата линија ја покажува предложената S_{AgCl} , под претпоставка дека само реакцијата 8.1 и равенката 8.2 влијаат на растворливост на AgCl. Полната линија е пресметана со помош на равенката 8.7 и го вклучува влијанието од реакциите 8.3-8.5. Скалестиот дијаграм за рамнотежата на комплексирање на AgCl е нанесена на pCl оската.

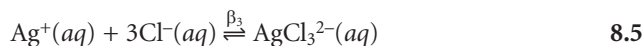
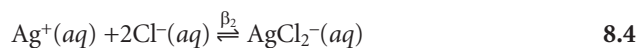
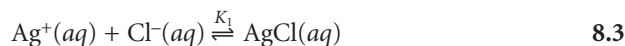


Ако е ова единствената реакција што се зема предвид, може погрешно да се заклучи дека растворливоста на талогот S_{AgCl} е дадена со

$$S_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} \quad 8.2$$

и дека губитоците можат да се минимизираат со додавање на голем вишок од Cl^- . Всушност, како што е покажано на слика 8.1, додавањето на голем вишок од Cl^- доведува до зголемена растворливост на талогот.

За да се разбере зошто AgCl покажува покомплицирани односи на растворливост, отколку оние предложени со равенката 8.2, треба да се има на ум дека Ag^+ секогаш формира серија од растворливи хлоридни комплекси



Растворливоста на AgCl значи е сума од рамнотежните концентрации на сите растворливи форми од Ag^+ .

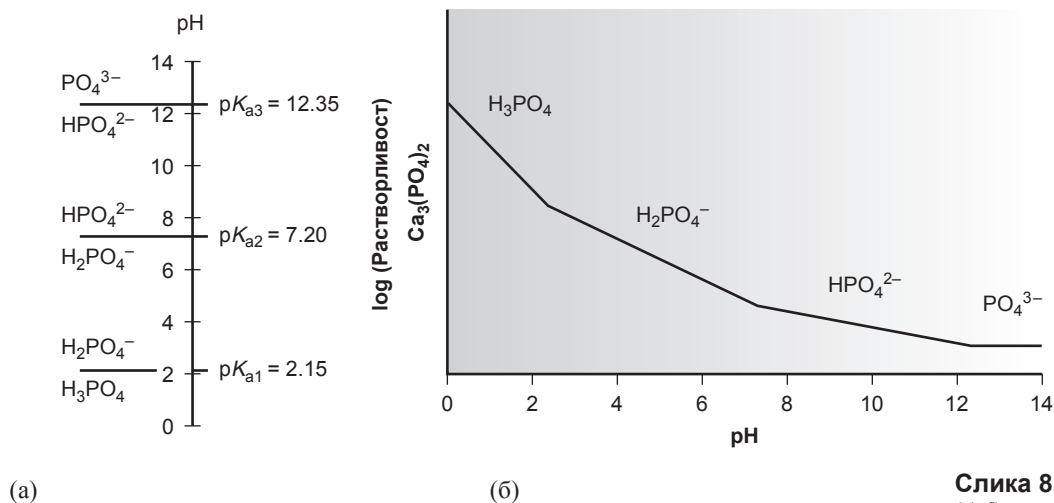
$$S_{\text{AgCl}} = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}(\text{aq})] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] \quad 8.6$$

Со замена на равенките за константи на рамнотежа на реакциите 8.3-8.5 во равенката 8.6 се дефинира растворливоста на AgCl во однос на рамнотежната концентрација на Cl^- .

$$S_{\text{AgCl}} = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} + K_1 K_{\text{sp}} + \beta_2 K_{\text{sp}} [\text{Cl}^-] + \beta_3 K_{\text{sp}} [\text{Cl}^-]^2 \quad 8.7$$

Равенството 8.7 ја објаснува кривата на растворливост за AgCl дадена на слика 8.1. Со додавање на Cl^- на растворот од Ag^+ , растворливоста на AgCl прво се намалува заради реакцијата 8.1. Се забележува дека под овие услови, последните три члена во равенката 8.7 се мали и равенката 8.1 е доволна за опишување на растворливоста на AgCl. Растењето на концентрацијата на хлоридни јони води кон растење на растворливоста на AgCl поради растворливите хлоридни комплекси формирани во реакциите 8.3-8.5.*

* На слика 8.1 е прикажан дијаграмот за овој систем. Се гледа дека растворливоста почнува да расте кога растворливите комплекси од повисок ред, AgCl_2^- и AgCl_3^{2-} стануваат доминантни хемиски видови.

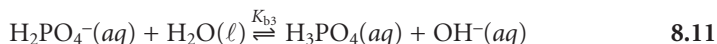
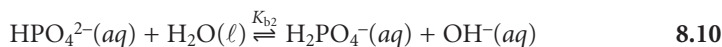
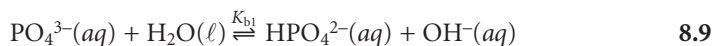
**Слика 8.2.**

(а) Скалест дијаграм за фосфат

(б) Дијаграмот на растворливоста за $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ја прикажува доминантната форма од фосфатот, во секој сегмент од кривата на растворливост

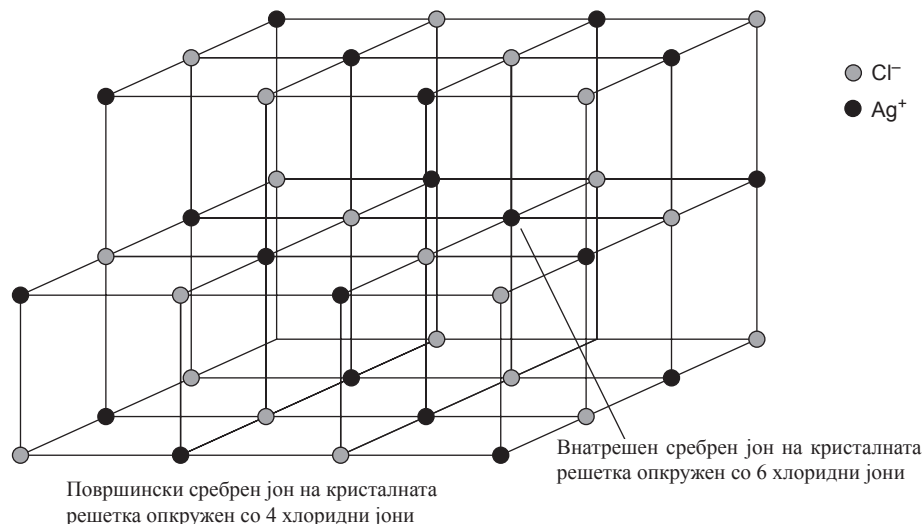
Јасно е дека рамнотежната концентрација на хлоридните јони е важен параметар кога гравиметриски се определува среброто во форма на AgCl . Голем вишок од хлоридни јони мора да се избегнува.

Друг важен параметар кој влијае на растворливоста на талогот е pH на растворот во кој се формира талогот. На пример, хидроксидни талози како, на пр. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ се порастворливи на пониско pH, каде концентрацијата на OH^- е мала. Влијанието од pH на растворливоста не е однесува само на хидроксидните талози; делува и на талози кои содржат базни или кисели јони. Растворливоста на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ зависи од pH бидејќи фосфатот е слаба база. Следните четири реакции, ја опишуваат растворливоста на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$



Во зависност од pH, доминантната форма на фосфатен хемиски вид може да биде или Скалестиот дијаграм за фосфат, прикажан на слика 8.2а, ја прикажува растворливоста на фосфатните талози во функција од pH. Кога pH е поголемо од 12,4, доминантен хемиски вид е PO_4^{3-} и растворливоста на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ е минимална бидејќи, во забележлив степен, се одвива само реакцијата 8.8. (види слика 8.2б). Со зголемување на киселоста на растворот, растворливоста на $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ расте, поради уделот на реакциите 8.9-8.11.

Растворливоста често може да се намали со примена на неводни растворувачи. Растворливоста на талогот е поголема во водни раствори затоа што молекулите на водата ги стабилизираат јоните преку солватацијата. Помалата можност за солватација на неводните растворувачи, дури и оние кои се поларни, води кон помали производи на растворливост. На пример, PbSO_4 во вода има $K_{sp}=1,6 \times 10^{-8}$, додека во смеса од вода/етанол во однос 50:50, е со четири реда на големини помала и изнесува $K_{sp}=2,6 \times 10^{-12}$



Слика 8.3.

Шематскиот модел на AgCl ја покажува разликата помеѓу внатрешните и површинските атоми на сребро.

Отстранување на онечистувањата Таложната гравиметрија се темели на позната стехиометрија помеѓу масата на анализот и масата на талогот. Оттука произлегува дека талогот треба да е без онечистувања. Најчесто, талогот се создава во раствор богат со растворливи цврсти супстанции, и затоа почетниот талог најчесто е нечист. Било какви онечистувања присутни во матрицата на талогот мора да се отстранат пред мерење на талогот.

Најголемите онечистувања потекнуваат од физичките и хемиски интеракции кои настануваат на површината на талогот. Во општ случај, талогот е кристален, дури и кога е само со микроскопски размер и е со добро дефинирана решетка од катјони и анјони. Оние катјони и анјони што се наоѓаат на површината на талогот носат позитивен и негативен полнеж соодветно, како резултат на нивните некомплетирани координациски сфери. Во талог од AgCl , на пример, секој Ag^+ јон во внатрешноста на талогот е поврзан со шест Cl^- јони. Сребрените јони на површината, се сврзани со не повеќе од пет Cl^- јони и носат парцијално позитивен полнеж (слика 8.3).

Исталожените честички растат во големина поради електростатското привлекување на наелектризираните јони од површината на талогот со спротивно наелектризираните јони од растворот. Заедничките јони со талогот се атсорбираат хемиски и ја прошируваат кристалната решетка. И други јони можат да бидат физички атсорбирани и ако не се отстранат, се вметнуваат во внатрешноста на кристалната решетка како копреципитирачки онечистувања. Физички атсорбираните јони послабо се сврзани на површината и можат да бидат истиснати од хемиски атсорбираните јони.

Еден тип на онечистувања е **инклузија**. Потенцијално интерферирачки јони чија големина и полнеж се слични со јоните од решетката, можат да навлезат во кристалната структура со хемиска атсорпција. Вакви случаи настануваат кога интерферентот таложува во истата кристална структура. (слика 8.4a). До инклузија доаѓа кога интерферирачките јони се присутни во значително повисока концентрација отколку растворените јони од кристалната решетка. Појавата на инклузија не го намалува количеството на исталожен анализ, ако таложниот реагенс се додаде во поголем вишок. Затоа, масата на талогот е поголема отколку што се очекува.

Инклузиите тешко се отстрануваат затоа што внесената супстанца е составен дел од кристалната решетка. Единствен пат за отстранување на инклузијата е со преталожување. По одвојување од матичниот раствор, талогот повторно се раствора

инклузија

Копреципитирачко онечистување, кога интерферирачкиот јон навлегува во кристалната решетка на талогот.

во мал волумен од соодветен растворувач, на повисока температура. Растворот потоа се лади, за повторно да се образува талогот. Во новиот раствор, односот на концентрациите на интерферент со анализит е понизок отколку во почетниот, матичен раствор, и масениот удел на внесениот материјал во талогот е помал. Овој процес на преталожување се повторува се додека инклузијата целосно не се отстрани. Но, не смеат да се занемарат потенцијалните загуби на анализит. Затоа, преталожувањето се применува на талози со ниска растворливост и во растворувач, каде постои голема разлика во растворливоста на талогот како функција од температурата.

Оклузија, која претставува втор вид на копреципитациско онечистување, настанува кога физички адсорбираните интерферирачки јони се заробени при растење на талогот. Оклузијата се формира на 2 начина. Најчест механизам е кога физички адсорбираните јони стануваат опкружени со нов талог пред да бидат отстранети (види слика 8.4а). Во овој случај, масата на талогот е поголема од очекуваната. Оклузија може да настане и кога заради брзото таложување, дел од растворот е заробен во внатрешноста на растечкиот талог (слика 8.4б). Заробениот раствор содржи растворени цврсти супстанции, па масата на талогот ќе биде повисока. Масата на талогот ќе биде помала од очекуваната, ако оклудираниот материјал содржи, пред се, хемиски видови со пониска молекулска маса од онаа на талогот.

Оклузиите се сведуваат на минимум, ако се остави талогот во контакт со неговиот матичен раствор, за подолго време. Овој процес се нарекува **дигестија** и може да се изведе на собна или на повисока температура. За време на дигестијата, заради динамичката природа на рамнотежата растворање-таложување, талогот се раствара и повторно образува, при што оклудираниот материјал може да помине во матичниот раствор. Бидејќи степенот на растворање и преталожување е бавен, можностите за создавање нови оклузии се минимални.

По завршување на таложувањето, површината продолжува да привлекува јони од растворот. (слика 8.4в). Овие површински **атсорбирани јони**, хемиски или физички се адсорбираат, давајќи го третиот тип на копреципитирачко онечистување. Површинската адсорпција се намалува со намалување на површината на талогот. Додатна позитивна страна на дигестијата е што, притоа, се зголемува просечната големина на честичките од талогот. Ова не претставува изненадување, ако се знае дека можноста честичката да се раствори е обратнопропорционална со нејзината големина. За време на дигестијата, поголемите честички од талогот растат во големина на сметка на помалите. Резултат на формирањето на помал број големи честички е намалувањето на слободната површина на талогот. Адсорбираните јони се отстрануваат со промивање на талогот. Но, мора да се води сметка за можните губитоци заради растворливост.

Инклузија, оклузија и адсорпција на површината се нарекуваат копреципитации затоа што претставуваат растворливи хемиски видови кои се исталожуваат заедно со талогот. Друг извор на онечистување настанува кога други хемиски видови од растворот, таложат при истите услови. Условите во растворот, неопходни за минимизирање на растворливоста на бараниот талог, можат да доведат до формирање на дополнителен талог кој интерферира со анализата. На пример, за таложување на никел диметилглиоксим потребна е слабо базна рН средина. При овие услови, сите присутни Fe^{3+} јони се таложат како $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Освен тоа, повеќето таложни реагенси не се селективни само за еден анализит, и секогаш постои ризик дека таложниот реагенс ќе реагира, последователно, со повеќе од еден хемиски вид.

Образувањето на овие дополнителни талози може да се сведе на минимум, со внимателна контрола на условите на растворот. Интерферентните што формираат талози кои се помалку растворливи од анализитот, може да се исталожат и отстранат со филтрирање, оставајќи го анализитот во растворот. Или, анализитот или интерферентот можат да се маскираат со примена на соодветни комплексирачки реагенси, со што се спречува таложувањето.

оклузија

Копреципитационо онечистување, заробено во внатрешноста на талогот за време на брзо формирање на талогот.

дигестија

Процес во кој на талогот му се остава време за формирање на поголеми, почисти кристали.

CACACACACACACACACACAC
ACACACACACACACACACAC
CACACACACACACACACACAC
ACACACACACACACACACAC
CACACACACACACACACACAC
ACACACACACACACACACAC
CACACACACACACACACACAC

(а)

CACACACACACACACACACAC
ACACACACACACACACACAC
CACACACACACACACACACAC
ACACACACACACACACACAC
CACACACACACACACACACAC
ACACACACACACACACACAC
CACACACACACACACACACAC

(б)

C A C A C
C C C C C
C C C C C
C C C C C
C C C C C

(в)

Слика 8.4.

Примери за копреципитација: (а) шема на хемиски адсорбирана инклузија или физички адсорбирана оклузија во кристална решетка, каде С и А претставуваат катјон –анјон двојка на анализитот и талогот, а [М] онечистување; (б) скица на оклузија со заробување на дел од матичниот раствор; (в) површинска адсорпција на вишок од С јони.

Двата претходно споменати приоди се прикажани во Фрезениусовата аналитичка метода за определување на Ni и Co во руди што содржат Pb^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{3+} како потенцијални интерферирачки јони (види слика 1.1. во поглавје 1). Рудата се раствора во раствор со H_2SO_4 , при што селективно се таложи Pb^{2+} како $PbSO_4$. По филтрирањето, матичниот раствор се третира со H_2S . Бидејќи растворот е силно кисел, таложи само CuS . По отстранувањето на CuS со филтрирање, на растворот се додава амонијак до базна средина сè додека не исталожи $Fe(OH)_3$. Кобалтот и никелот формираат растворливи аммински комплекси и остануваат во растворот. Во некои ситуации, може да се искористи разликата во брзината со која се формира талогот, за одделување на аналитот од потенцијалниот интерферент. На пример, поради сличностите на нивните хемиски својства, неповолно влијае присуството на Mg^{2+} на гравиметриската анализа за Ca^{2+} . Но, талозите од $Ca(OH)_2$ се формираат побрзо отколку талозите на $Mg(OH)_2$. Ако $Ca(OH)_2$ се филтрира пред да започне да таложи $Mg(OH)_2$, тогаш е можна квантитативната анализа на $Ca(OH)_2$. Во некои случаи, полесно е да се изолираат и измерат аналитот и интерферентот заедно. По вагањето, мешаниот талог се обработува така што најмалку едната од двете таложни форми се преведува во нова хемиска форма. Овој нов мешан талог, исто така, се филтрира и вага. На пример, смеса која содржи Ca^{2+} и Mg^{2+} може да се анализира за двата катјони со првично добивање на мешан талог од $CaCO_3$ и $MgCO_3$. По мерењето, мешаниот талог се загрева и се преведува во смеса од CaO и MgO . Така,

$$\text{грами мешан талог 1} = \text{грами } CaCO_3 + \text{грами } MgCO_3$$

$$\text{грами мешан талог 2} = \text{грами } CaO + \text{грами } MgO$$

Иако овие равенки содржат четири непознати (грами $CaCO_3$, грами $MgCO_3$, грами CaO , грами MgO), стехиометриските односи помеѓу $CaCO_3$ и CaO

$$\text{молови } CaCO_3 = \text{молови } CaO$$

и помеѓу $MgCO_3$ и MgO

$$\text{молови } MgCO_3 = \text{молови } MgO$$

даваат доволно дополнителни информации за определување на количествата од Ca^{2+} и Mg^{2+} во примерокот.*

Контролирање на големината на честичките После таложењето и дигестијата, талогот се одделува од матичниот раствор и се ослободува од заостанатите онечистувања, вклучувајќи го и остатокот на растворувачот. Ова се постигнува со филтрирање, промивање и сушење на талогот. Од големината на честичките од талогот зависи колку лесно и успешно ќе биде филтрирањето. Помалите, колоидни честички тешко се филтрираат, а можат и да поминат низ порите на филтерот. Големите, кристални честички лесно се филтрираат. Со внимателна контрола на таложната реакција, може значително да се зголеми просечната големината на честичките од талогот. Таложењето се одвива низ два одвоени стадиума: нуклеација или почетно формирање на мали стабилни честички од талогот и подоцнежнo растење на овие честички. Поголемите честички настануваат кога брзината на растење на честичките ја надминува брзината на нуклеацијата.

*Пример 8.2 покажува како се решава овој тип на задачи.

Релативната презаситеност на растворот, RSS , може да се прикаже како

$$RSS = \frac{Q - S}{S} \quad 8.12$$

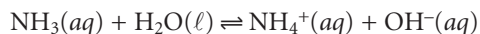
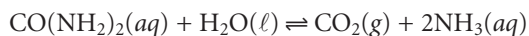
каде Q е вистинска концентрација на растворот, S е очекуваната концентрација на растворот при рамнотежа и $Q-S$ е мерка на презаситеноста на растворот кога започнува таложението.³ Големата, позитивна вредност на RSS покажува дека растворот е со висока презаситеност. Ваквите раствори се нестабилни и покажуваат висок степен на нуклеација и даваат талог што содржи голем број ситни честички. Кога RSS е мало, таложението предимно се одвива преку растење на талогот во споредба со нуклеацијата.

Од равенството 8.12 се гледа дека RSS може да се намали или со намалување на концентрацијата на растворот или со зголемување на растворливоста на талогот. Растворливоста на талогот најчесто расте на повисоки температури а со подесување на pH може да се влијае на растворливоста, ако талогот содржи кисели или базни анјони. Температурата и pH, значи, се поволни фактори за зголемување на вредноста на S . Изведување на таложението од разреден раствор од аналит или со бавно додавање на таложен реагенс, проследено со енергично мешање, се начините за намалување на вредноста на Q .

Треба да се внимава во однос на намалувањето на RSS . Талозите кои се многу тешко растворливи, како $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и PbS имаат толку мали растворливости што големо RSS не е можно да се избегне. Вакви растворени супстанции неизбежно формираат мали честички. Условите за ниски RSS може да доведат до релативно стабилни презаситени раствори, на кои им треба долго време за целосно таложение. На пример, скоро цел месец е потребен за формирање на видлив талог од BaSO_4 , под услови во кои почетното RSS е 5.⁴

Зголемување на времето за формирање на видлив талог во услови на ниско RSS , е последица од бавната нуклеација и постојаното намалување на RSS заради формирањето на талогот. Решение за последниот проблем е хемиско создавање на таложен реагенс во раствор како производ на бавна хемиска реакција. Ова го одржува RSS на ефективно константно ниво. Талогот прво се формира во услови на ниско RSS , што доведува до нуклеација на ограничен број на честички. Со додатно образување на таложен реагенс, нуклеацијата е заменета со растење на честичките. Овој процес се нарекува **хомогено таложение**.⁵

Два основни методи се употребуваат за хомогено таложение. Ако растворливоста на талогот зависи од pH, тогаш аналитот и талогот може да се мешаат во услови во кои не се одвива таложението. pH се подесува повисока или пониска, како што е потребно, за да се создава OH^- или H_3O^+ . На пример, како извор на OH^- може да се употреби хидролизата на уреа.



Хидролизата на уреа е температурно зависна, со занемарлива брзина на хидролиза на собна температура. Брзината на хидролизата, а од тука и брзината на формирање на талогот, се контролира со дотерување на температурата на растворот. Талозите од BaCrO_4 , на пример, се формираат на овој начин.

Во втората метода на хомогено таложение, со хемиска реакција се формира самиот таложен реагенс. На пример, Ba^{2+} хомогено таложува како BaSO_4 заради хидролизирање на сулфамидна киселина, при што се добива SO_4^{2-} .

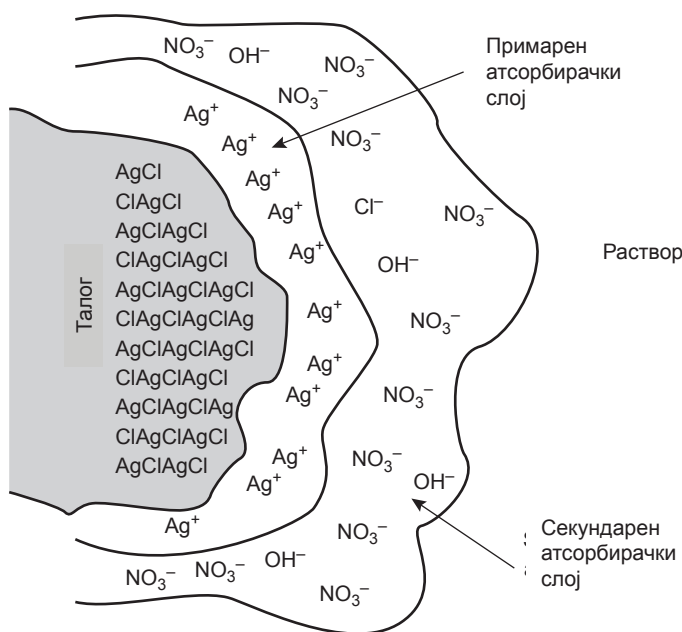


релативна презаситеност

Мерка за степенот во кој растворот или одвоен дел на растворот содржи повеќе растворена супстанца отколку што се очекува во рамнотежата $(RS)S$.

хомогено таложение

Таложение, во кое таложниот реагенс се создава во тек на хемиска реакција.

**Слика 8.5.**

Шематски приказ на контактот цврсто-раствор, за AgCl честичка во раствор што содржи вишок од AgNO_3 .

Хомогеното таложее обезбедува двојна предност: се создаваат големи честички од талогот, кои се без онечистување, значи релативно чисти. Овие предности можат да се загубат заради зголемување на времето потребно за создавање талог и склоноста на талогот да се таложи во форма на тенок слој на сидот од садот. Последниов проблем е особено незгоден кај хидроксидните талози што се добиваат со уреа.

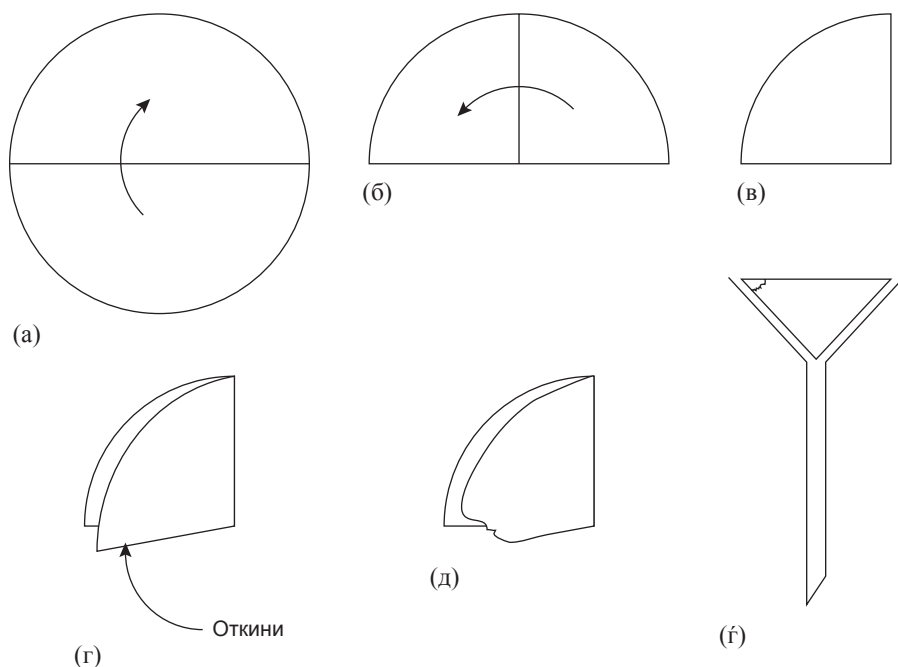
Постои уште една метода за зголемување на големината на честичката. Кога честичките на талогот се електронеутрални, се стремат да се коагулираат во поголеми честички. Атсорпцијата на вишок јони на површината на талогот, ги прави честичките позитивни или негативни. Електростатичкото одбивање помеѓу честичките ја спречува коагулација во поголеми честички.

Да го разгледаме, на пример, таложеењето на AgCl од раствор на AgNO_3 , со примена на NaCl како таложен реагенс. На почетокот од таложеењето, кога NaCl е ограничувачки реагенс, вишокот Ag^+ јони хемиски се адсорбира на AgCl честичките, формирајќи позитивно наелектризиран примарен адсорпционен слој (слика 8.5). Анјоните во растворот, во овој случај NO_3^- и OH^- се привлечени кон површината, формирајќи негативно наелектризиран секундарен адсорпционен слој, кој го изедначува позитивниот полнеж на површината. Растворот вон секундарниот адсорпционен слој останува електронеутрален. **Коагулацијата** не може да настане ако секундарниот адсорпционен слој е со голема дебелина, бидејќи индивидуалните честички од AgCl не ќе можат да се доближат доволно блиску, една до друга.

Коагулацијата може да се предизвика на два начини: со зголемување на концентрацијата на јоните одговорни за секундарниот адсорпционен слој или со загревање на растворот. Еден начин за предизвикување на коагулацијата е да се додаде инертен електролит, кој ја зголемува концентрацијата на јоните во секундарниот адсорпционен слој. Со повеќе достапни јони, дебелината на секундарниот адсорпционен слој се намалува. Честичките на талогот сега можат да се приближат поблиску едни до други, што води до коагулација на талогот. Количеството на електролит, потребно за спонатана коагулација се вика критична концентрација на коагулација.

коагулација

Процес на слепување на ситни честички при што се образуваат покрупни честички.

**Слика 8.6.**

Соодветна постапка за филтрирање на цврсти супстанции со филтерна хартија. Кружна филтерна хартија (а) се превиткува на пола (б) па на четвртина (в). Филтерната хартија се отвора (г) и мал дел од аголот се отстранува (д). Филтерната хартија се отвора во форма на конус и се става во инка (е). Се гледа дека скинатиот аголен дел е сместен од надворешната страна.

Загревање на растворот и талогот е втор начин за предизвикување на коагулацијата. Со пораст на температура, бројот на јоните во примарниот адсорпционен слој се намалува, намалувајќи го полнежот на површината од талогот. Од друга страна и порастот на кинетичката енергија на честичките доведува до совладување на електростатичкото одбивање, што доведува до коагулација.

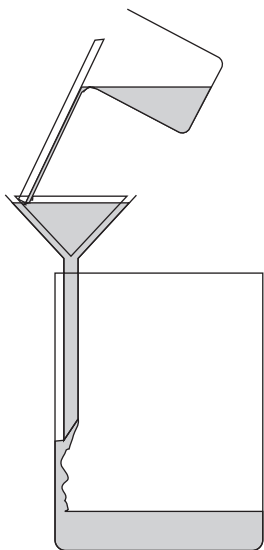
Филтрирање на талогот Откако таложението и дигестијата се завршени, талогот се одвојува од растворот со филтрирање со помош на филтерна хартија или сад за филтрирање. Најчесто средство за филтрирање е целулозната филтерна хартија, која се класифицира според брзината на филтрирање, големината на порите и содржината на пепел при согорувањето. Брзината на филтрирање зависи од големината на порите на филтерот, што ја определува и големината на честичките што се задржуваат со филтрирање. Филтерната хартија се означува како брза (задржани честички $> 20\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$), средно брза (задржани честички $> 16\text{ }\mu\text{m}$), средна (задржани честички $> 8\text{ }\mu\text{m}$) и бавна (задржани честички $> 8\text{ }\mu\text{m}$). Важен е соодветен избор на брзината на филтрирање. Ако брзината на филтрирање е преголема, талогот може да помине низ филтерната хартија, при што се јавува загуба на дел од талогот. Но, ако филтрирањето е пребавно, филтерната хартија може да се затне.

Филтерната хартија е хигроскопна и не е лесно да се исуши до константна маса. Затоа, во квантитативната постапка, филтерната хартија мора да се отстрани пред мерењето на талогот. Ова се врши со внимателно согорување на филтерната хартија. По согорувањето, се добива остаток од несогорлив, неоргански пепел што дава позитивна грешка во крајната маса на талогот. За квантитативна аналитичка постапка мора да се употребува филтерна хартија со ниска содржина на пепел. Овој вид на филтерна хартија е обработен со смеса од HCl и HF , за отстранување на неорганските материи. Филтерната хартија класирана како квантитативна има содржина на пепел помала од $0,010\text{ }\%$ w/w. Квалитативната филтерна хартија обично содржи пепел до $0,06\text{ }\%$ w/w.

Филтрирањето се врши со превиткање на филтерната хартија како конус, кој потоа се сместува во инка со долг врат (слика 8.6). Прилепувањето на конусот од филтерна хартија

матичен раствор

Раствор што останува по формирање на талогот.

**Слика 8.7.**

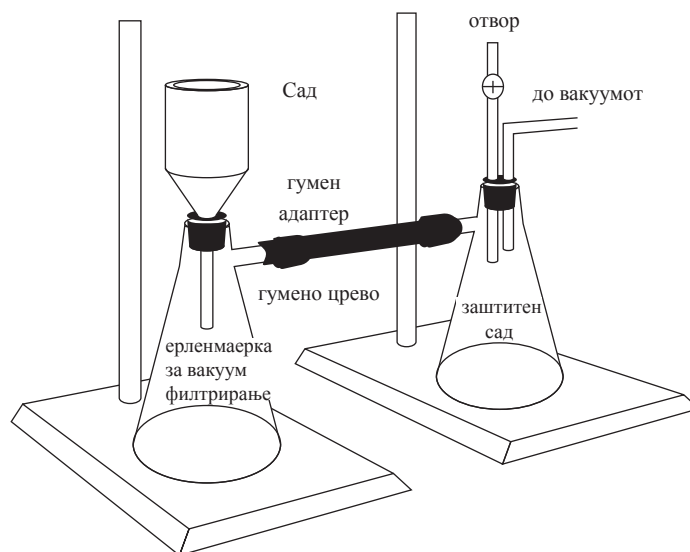
Исправна постапка за префрлање на матичен раствор низ конусот од филтерната хартија.

до инката се врши со навлажување на хартијата со вода, и со притисок до сидовите од инката. Кога е филтерот добро наместен, вратот на инката се полни со растворот кој се филтрира, со што се зголемува стапката на филтрирање. Филтрирањето се врши под дејство на гравитационата сила.

Талогот се префрла на филтерот, во неколку чекори (слика 8.7). Првиот чекор е декантирање на поголемиот дел од матичниот раствор низ филтерната хартија без да се префрли талогот. Ова се прави за да се спречи затнување на филтерната хартија на почетокот од процесот на филтрирање. Почетното промивање на талогот се прави во чашата во која е извршено таложењето. Овој раствор од промивањето, исто така, се пропушта низ филтерната хартија. После неколку промивања, талогот се префрла на филтерната хартија заедно со растворот за промивање. И најмалите остатоци од талог се собираат од сидовите на чашата и се префрлаат, со помош на прачка со гумен продолжеток (кој е обичен совитлив гумен дел од црево, прикачен на крајот од стаклена прачка за мешање).

Филтрирање на талогот може да се врши и со сад за филтрирање (слика 8.8). Најпогоден е стаклен сад, чие дно е стаклен диск со пори, што има улога на филтер. Ваквите стаклени садови се класифицирани според нивната порозност: груби (задржува честички $> 40-60\ \mu\text{m}$), средни (задржува честички $> 10-15\ \mu\text{m}$) и ситни (задржува честички $> 4-5,5\ \mu\text{m}$). Друг тип на сад за филтрирање е гуч, порцелански сад со перфорирано дно. Во дното на садот е сместена стаклена волна за задржување на талогот. Талогот се префрла во садот за филтрирање на истиот начин како што беше опишано и за филтерната хартија. Матичниот раствор се пропушта низ садот со помош на всмукување со вакуум аспиратор или пумпа.

Промивање на талогот Со филтрирање, се отстранува најголемиот дел од матичниот раствор. Но и заостанатите траги од матичниот раствор мора да се отстранат, за да се избегне појавата на определена грешка. Промивањето на талогот, за отстранување на заостанатите хемиски видови се изведува внимателно, за да се избегне значителен губиток на талогот. Најмногу грижа се води за избегнување на губиток што произлегува од растворливоста на талогот. Најчесто, растворот за промивање е одбран така да го сведува губитокот заради растворување, на минимум. Во многу случаи, тоа едноставно значи да се употребуваат ладни растворувачи или раствори за промивање што содржат органски растворувачи како што е етанолот. Талозите што содржат кисели или базни јони може да претрпат загуби заради растворување, ако растворот за промивање не е со соодветно рН. Ако добивањето на покрупни честички е постигнато со коагулација,

**Слика 8.8.**

Постапка за филтрирање низ сад за филтрирање. Заштитниот сад служи како заштита, водата од водната пумпа да се врати во ерленмаерката за вакуум филтрирање.

кон водата за промивање на таков талог често се додаваат испарливи инертни електролити, за да се спречи повратното формирање на ситни честички кои нема да можат да се задржат на филтерот. Овој повратен процес на формирање помали честички се нарекува **пептизација**. Испарливите електролити се отстрануваат при сушење на талогот.

При промивање на талогот, доаѓа до изедначување на позитивните грешки при определувањето, заради јонски онечистувања од матичниот раствор со негативните грешки, како резултат на губитоците заради растворање.

Во општ случај, загубите од растворањето се сведуваат на минимум ако се употребат неколку мали волумени од растворот за промивање наместо еден голем волумен. Како контрола за да не дојде до преголемо промивање на талогот служи проверката за присуство на онечистувачки јони во употребениот раствор за промивање. Проверката се изведува за определен јон на свежо собран волумен од растворот за промивање и промивањето се врши сè додека тој јон повеќе не се докажува. На пример, присуството на Cl^- како заостанато онечистување, се проверува со додавање на мало количество AgNO_3 на мал собран волумен од промивката. Образување на бел талог од AgCl е доказ дека Cl^- е присутен и дека е потребно дополнително промивање. Дополнително промивање не е потребно ако додавањето на AgNO_3 не предизвикува таложeње.

Сушење на талогот На крај, по одделувањето на талогот од растворот во кој е формиран, талогот се суши за да се отстранат сите заостанати траги од растворот за промивање и сите испарливи онечистувања. Температурата и методата на сушење зависи од методата на филтрирање и од бараната хемиска форма на талогот. Температура од 110°C често е доволна за отстранувањето на водата и другите лесно испарливи онечистувања. За оваа цел се употребува лабораториска сушилница. Муфолна печка или Бунзенов или Мекеров брeнер се употребуваат кога треба да се постигнат повисоки температури за термичко разложување на талогот пред мерењето или кога е употребена филтерна хартија. За да се провери дека сушењето е завршено, талогот се суши повторно и повторно се мери сè додека не се добие константна маса.

Филтерната хартија лесно апсорбира влага, затоа, пред мерење на талогот, нужно е нејзиното отстранување. Ова се врши со свиткување на филтерната хартија околу талогот, а потоа префрлање на хартијата и талогот, заедно, во порцеланско или платинско лонче. На почеток, додека се суши хартијата, загревањето е бавно, а потоа се загрева до јагленисување на филтерната хартија. Кога филтерот ќе поцрни, температурата пополека се покачува. Иако хартијата повремено ќе чади, не смее да се запали бидејќи дел од талог ќе се загуби со честичките саѓи. Откако хартијата комплетно ќе согори, согорувањето се одвива на повисока температура. Во овој чекор, јаглеродот добиен со јагленисувањето на хартијата се оксидира до CO_2 .

Стаклените садови за филтрирање не се издржливи на високи температури и затоа треба да се сушат само во сушилница, на температура пониска од 200°C . Пропусливото дно кај гучевите издржува максимум 500°C .

Состав на крајниот талог За квантитативна примена на таложната гравиметрија, што се темели на еднаквост на масите, потребно е крајниот талог да е со добро дефиниран состав. Талозите што содржат испарливи јони или значителни количества хидрирана вода најчесто се сушат на температура соодветна за целосно отстранување на испарливите хемиски видови. На пример, во стандардната гравиметриска метода за определување на магнезиум, се исталожува $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Но, сушењето на овој талог е комплицирано на пониски температури, без да настанат губитоци во недефинираното количество вода и амонијак. Затоа, талогот се суши на температура повисока од 1000°C , на која се разложува до магнезиум пирoфосфат, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

пептизација

Обратно од коагулација, при што коагулираниот талог преминува во помали честички.

Дополнителен проблем е ако изолираната цврста фаза е нестехиометриска. На пример, таложењето на Mn^{2+} како $Mn(OH)_2$, проследено со жарење за да се добие оксид, дава остаток со стехиометрија MnO_x , каде x се менува од 1 до 2. Во овој случај, нестехиометрискиот продукт се добива како смеса од неколку оксиди со различна оксидациона состојба на манганот. Поинакви нестехиометриски соединенија се формираат како резултат на дефекти во кристалната структура.⁶

Репрезентативна метода Најдобар начин за проценка на важноста на теоретските и практичните подробности разгледани во претходното поглавје е разгледување на една карактеристична, таложна, гравиметриска анализа. Иако секоја метода има своја важност, определувањето на Mg^{2+} во вода и отпадна вода со таложење како $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ и добивањето на $Mg_2P_2O_7$ дава нагледен пример за карактеристична постапка.

Метода 8.1 Определување на Mg^{2+} во вода и отпадна вода⁷

Опис на методот. Магнезиумот се таложи како $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ со употреба на $(NH_4)_2HPO_4$ како таложен реагенси. Растворливоста на талогот во неутрални раствори е релативно висока, (0,0065 g/100 mL во чиста вода на 10 °C), но е многу помалку растворлив во присуство на разреден амонијак (0,0003 g/100 mL во NH_3 со концентрација од 0,6 mol/dm³). Таложниот реагенси не е многу селективен, па на почетокот е нужно одделување на Mg^{2+} од потенцијалните интерференти. Калциумот, кој е најважниот интерферент, најчесто се отстранува со претходно таложење во форма на оксалат. Присуството на вишокот од амониумови соли од таложниот реагенси или додатокот од премногу амонијак може да доведе до формирање на $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$, кој при сушењето поминува во $Mg(PO_3)_2$. Талогот се одвојува со филтрирање, а раствор за промивање е разреден амонијак. По филтрирањето, талогот се преведува во $Mg_2P_2O_7$ и се вага.

Поступокот. Примерок што не содржи повеќе од 60 mg Mg^{2+} се става во чаша од 600 mL. Се додаваат 2-3 капки индикатор метил црвено и ако е потребно се дотерува волуменот до 150 mL. Растворот се закиселува со HCl со концентрација од 6 mol/dm³ и се додава 10 mL 30 % w/v $(NH_4)_2HPO_4$. По ладењето, се додава, со постојано мешање, капка по капка концентриран NH_3 се додека метил црвено не стане бледо жолт (pH>6,3). После 5 минутно мешање, се додава 5 mL концентриран NH_3 и се продолжува со мешање дополнителни 10 минути. Потоа талогот и растворот се оставаат преку ноќ. Талогот се филтрира, со промивање со 5 % v/v NH_3 . Потоа се раствора во 50 mL 10 % v/v HCl и повторно се таложи по истата постапка. По филтрирањето, филтерната хартија внимателно се согорува. Талогот се загрева на 500 °C се додека остатокот не стане бел, а потоа се остава на 1100 °C до константна маса.

Прашања

1. Зошто во постапката се бара примерок со не повеќе од 60 mg Mg^{2+} ?

Примерокот кој содржи 60 mg Mg^{2+} дава приближно 600 mg или 0,6 g $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Ова е доволно количество на талог за работа во постапката на филтрирање. Поголеми количества талог може да го отежнат филтрирањето и промивањето, за ослободување од онечистувања.

-Продолжува

2. Зошто растворот се закиселува со HCl пред додавање на таложниот реагенс?

HCl се додава за да не таложи $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ на почетокот, кога се додава таложен реагенс. Бидејќи PO_4^{3-} е слаба база, талогот е растворлив во силно кисели средини. Ако таложниот реагенс се додаде во неутрална или базна средина (високо *RSS*) добиениот талог ќе содржи помали, понечисти честички. Со зголемување на pH со додавање на база, талогот од $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ може да се формира при попогодни услови (ниско *RSS*).

3. Зошто киселинско-базниот индикатор метил црвено се додава на растворот?

Промената на бојата на индикаторот, што се добива при pH вредност од приближно 6,3, настанува кога доволна количество NH_3 ќе се додаде за неутрализација на HCl која е додадена на почетокот на постапката. Ако се додаде недоволно количество NH_3 , растворливоста на талогот расте, водејќи кон негативна грешка при мерењето. Ако се додаде преголемо количество NH_3 , постои можност талогот да содржи траги од $\text{Mg}(\text{NH}_4)_4(\text{PO}_4)_2$ кои при согорувањето формираат $\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$. Ова ја покачува масата на жарениот талог и дава позитивна грешка при мерењето. Се додава доволно количество од NH_3 за неутрализација на HCl, и дополнително количество NH_3 за квантитативно таложење на $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

4. Објасни зошто формирањето на $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ на место од $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ја зголемува масата на талогот.

Бараниот краен талог, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, содржи два мола Mg и онечистување, $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$, содржи само еден мол Mg. Според законот за еднаквост на масите, потребно е образување на два мола од $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ од секој мол од $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Еден мол од $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ има маса 222,6 g. Два мола од $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ имаат маса 364,5 g. Секоја замена на $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ со $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ мора да ја зголеми масата на талогот.

5. Кои дополнителни чекори во постапката, освен оние дискутирани во прашањата 2 и 3, се направени за да се добие чист талог?

Два дополнителни чекори во постапката помагаат за формирање на талог без онечистување: дигестија и преталожување.

6. Зошто талогот се промива со 5 % v/v раствор од NH_3 ?

Ова се прави од истите причини од кои се таложи во амонијачен раствор; со разреден амонијак се намалуваат загубите заради растворливост на талогот, при промивање.

8Б.2 Квантитативна примена

Иако не е во секојдневна пракса, таложната гравиметрија сеуште е прифатлив начин, за проценка на точноста на другите методи на анализа или при верификација на составот на стандардни референтни материјали. Во оваа секција, се прикажани општите примени на таложната гравиметрија за анализа на неоргански и органски соединенија.

Неорганска анализа Најважни таложни реагенси за неорганските катјони се хромат, халиди, хидроксид, оксалат, сулфат, сулфид и фосфат. Преглед на одбраните методи, групирани според таложните реагенси, се дадени во табела 8.1. Многу неоргански анјони можат да се определуваат со примена на истите реакции, употребувајќи ги на обратен начин, заменувајќи ги местата на аналитот и таложниот реагенс.

Табела 8.1. Одбрани гравиметриски методи за неоргански катјони што се темелат на таложење

аналит	таложен реагенс	формиран талог	мерен талог
Ba ²⁺	(NH ₄) ₂ CrO ₄	BaCrO ₄	BaCrO ₄
Pb ²⁺	K ₂ CrO ₄	PbCrO ₄	PbCrO ₄
Ag ⁺	HCl	AgCl	AgCl
Hg ₂ ²⁺	HCl	Hg ₂ Cl ₂	Hg ₂ Cl ₂
Al ³⁺	NH ₃	Al(OH) ₃	Al ₂ O ₃
Be ²⁺	NH ₃	Be(OH) ₂	BeO
Fe ³⁺	NH ₃	Fe(OH) ₃	Fe ₂ O ₃
Ca ²⁺	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄	CaCO ₃ or CaO
Sb ³⁺	H ₂ S	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃
As ³⁺	H ₂ S	As ₂ S ₃	As ₂ S ₃
Hg ²⁺	H ₂ S	HgS	HgS
Ba ²⁺	H ₂ SO ₄	BaSO ₄	BaSO ₄
Pb ²⁺	H ₂ SO ₄	PbSO ₄	PbSO ₄
Sr ²⁺	H ₂ SO ₄	SrSO ₄	SrSO ₄
Be ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ BePO ₄	Be ₂ P ₂ O ₇
Mg ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ MgPO ₄	Mg ₂ P ₂ O ₇
Sr ²⁺	KH ₂ PO ₄	SrHPO ₄	Sr ₂ P ₂ O ₇
Zn ²⁺	(NH ₄) ₂ HPO ₄	NH ₄ ZnPO ₄	Zn ₂ P ₂ O ₇

Табела 8.2. Одбрани гравиметриски методи за неоргански анјони што се темелат на таложење

аналит	таложен реагенс	формиран талог	мерен талог
CN ⁻	AgNO ₃	AgCN	AgCN
I ⁻	AgNO ₃	AgI	AgI
Br ⁻	AgNO ₃	AgBr	AgBr
Cl ⁻	AgNO ₃	AgCl	AgCl
ClO ₃ ⁻	FeSO ₄ /AgNO ₃	AgCl	AgCl
SCN ⁻	SO ₂ /CuSO ₄	CuSCN	CuSCN
SO ₄ ²⁻	BaCl ₂	BaSO ₄	BaSO ₄

На пример, хроматот може да се определи со додавање на BaCl₂ и таложење на BaCrO₄. Методите за другите одбрани неоргански анјони се сумирани во табела 8.2. Методите за добивање талози со хомогено таложење, се дадени во табела 8.3.

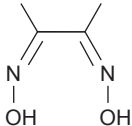
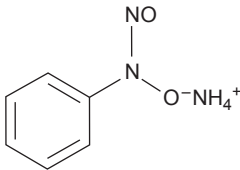
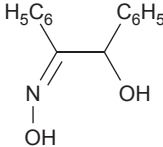
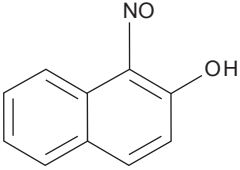
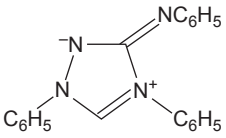
Повеќето од неорганските таложни реагенси покажуваат слаба селективност. Но, повеќето органски талози се селективни за еден или два неоргански јони. Неколку погодни органски таложни реагенси се дадени во табела 8.4.

Таложната гравиметрија и понатаму се прикажува како стандардна метода за анализа на Mg²⁺ и SO₄²⁻ во вода и отпадна вода. Описот на постапката за Mg²⁺ е даден малку погоре, во методата 8.1. Сулфатот се анализира со таложење во форма на BaSO₄, употребувајќи BaCl₂ како таложен реагенс. Таложењето се одвива во

Табела 8.3. Реакции за добивање на одбрани неоргански таложни реагенси за хомогено таложење

Таложен реагенс	Реакција
OH^-	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + 2\text{OH}^-$
SO_4^{2-}	$\text{NH}_2\text{HSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
S^{2-}	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$
IO_3^-	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{IO}_4^- \rightleftharpoons 2\text{HCHO} + \text{H}_2\text{O} + \text{IO}_3^-$
PO_4^{2-}	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$
CO_3^{2-}	$\text{Cl}_3\text{CCOOH} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CHCl}_3 + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

Табела 8.4. Одбрани гравиметриски методи за неоргански катјони, што се темелат на таложење со органски таложен реагенс

Аналит	таложен реагенс	структура	формиран талог	измерен талог
Ni^{2+}	Диметилглиоксим		$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$	$\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2$
Fe^{3+}	Купферон		$\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_3$	Fe_2O_3
Cu^{2+}	Купрон		$\text{CuC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	$\text{CuC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$
Co^{2+}	1-нитрозо-2-нафтол		$\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_3$	Co or CoSO_4
K^+	Натриум тетрафенилборат	$\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	$\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$	$\text{K}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$
NO_3^-	Нитрон		$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HNO}_3$	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HNO}_3$

Табела 8.5. Одбрани гравиметриски методи за анализа на органски функционални групи и хетероатоми што се темелат на таложење

Аналит	Постапка	Таложен реагенс	Талог
Органски халиди R-X X= Cl, Br, I	оксидација со HNO_3 во присуство на Ag^+	AgNO_3	AgX
Органски халиди R-X X= Cl, Br, I	согорување во O_2 (со Pt катализатор) во присуство на Ag^+	AgNO_3	AgX
Органски сулфур Органски сулфур	оксидација со HNO_3 во присуство на Ba^{2+} согорување во O_2 (со Pt катализатор) за создавање SO_2 и SO_3 , кои се собираат во разреден H_2O_2	BaCl_2	BaSO_4
Алкокси групи R'-OR R=CH ₃ или C ₂ H ₅ или	реакција со HI за да се добие RI	BaCl_2	BaSO_4
Алкамидна група или	реакција со HI за да се добие RI	AgNO_3	AgI

N може да биде 1°, 2° или 3°

кисела средина (закиселена до pH 4,5-5,0 со HCl) за да се спречи евентуалното таложење на BaCO_3 или $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ и на температура блиска до вриење на растворот. Талогот се остава на 80-90 °C најмалку 2 h, за кое време се врши дигестија. Беспепелна филтер -каша се додава кон талогот за да го олесни процесот на филтрирање. По филтрирањето, талогот се жари до константна маса на 800 °C. Талогот може да се филтрира и низ ситно-порозен стаклен сад (без додавање на филтер-каша) и да се суши до константна маса на 105 °C. При оваа постапка, може да настанат разни грешки, вклучувајќи оклузија на $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 и алкални сулфати.

Органска анализа Неколку органски функционални групи или хетероатоми може да се определуваат со помош на таложни гравиметриски методи; примери се дадени во табела 8.5. Наведено е дека постапките за алкокси и алкамидни функционални групи се примери на индиректна анализа.

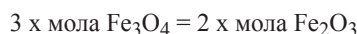
Квантитативни пресметки Во таложната гравиметрија, врската помеѓу аналитот и талогот се определува со стехиометријата на соодветните реакции. Како што е прикажано во поглавје 2B, гравиметриските пресметки можат да се поедностават, применувајќи го принципот за еднаквост на масите. Следниот пример ја прикажува примената на овој начин, кај директната анализа на еден аналит.

Пример 8.1

При анализа на руда што содржи магнетит, Fe_3O_4 , растворени се 1,5419 g примерок во концентрирана HCl , при што се добива смеса од Fe^{2+} и Fe^{3+} . По додавање на HNO_3 за оксидација на сите Fe^{2+} во Fe^{3+} , добиениот раствор се разредува со вода и Fe^{3+} се исталожува како $\text{Fe}(\text{OH})_3$ со додавање на NH_3 . По филтрирањето и промивањето, остатокот се жари при што се добива 0,8525 g чист Fe_2O_3 . Пресметај %w/w Fe_2O_3 во примерокот.

РЕШЕНИЕ

Ова е пример на директна анализа бидејќи железото во аналитот, Fe_2O_3 , е дел од добиениот талог, Fe_2O_3 . Со примена на принципот за еднаквост на масата на Fe ,



За да се преведат молите од претходната равенка во грами, се користи молекулска маса,

$$\frac{3 \times g \text{ Fe}_3\text{O}_4}{M \text{ Fe}_3\text{O}_4} = \frac{2 \times g \text{ Fe}_2\text{O}_3}{M \text{ Fe}_2\text{O}_3}$$

која може да се реши за грами Fe_2O_3 и % w/w Fe_2O_3 во примерокот.

$$\frac{2 \times g \text{ Fe}_2\text{O}_3 \times M \text{ Fe}_3\text{O}_4}{3 \times M \text{ Fe}_2\text{O}_3} = \frac{2 \times 0,8525 \text{ g} \times 231,54 \text{ g/mol}}{3 \times 159,69 \text{ g/mol}} = 0,82405 \text{ g Fe}_3\text{O}_4$$

$$\frac{g \text{ Fe}_3\text{O}_4}{g \text{ примерок}} \times 100 = \frac{0,82405 \text{ g}}{1,5419 \text{ g}} \times 100 = 53,44\% \text{ w/w Fe}$$

Како што беше порано прикажано, за истовремена анализа на примероци што содржат два аналити потребно е да се добијат два талози. Како што е покажано и во примерот 8.2, се применува принципот за еднаквост на масите, при што, за секој талог може да се запишат одделни стехиометриски равенки. Овие равенки можат да се решат истовремено, за двата аналити.

Пример 8.2

0,6113 g примерок од материјал што содржи алуминиум, магнезиум и други метали е растворен и третиран за да се заштити од интерференции од другите метали. Алуминиумот и магнезиумот се исталожени со 8-хидроксихинолин. По филтрирањето и сушењето, масата на смесата од $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ и $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$ изнесува 7,8154 g. Смесата од исушени талози потоа се жари до смеса од Al_2O_3 и MgO . Масата на оваа цврста фаза е 1,022 g. Пресметај %w/w Al и %w/w Mg во легурата.

РЕШЕНИЕ

Ова е пример на директна анализа во која двата аналити се определуваат без претходно одделување. Масата на почетниот талог и жарениот талог е дадена со следниве две равенки

$$g \text{ Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 + g \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 = 7,8154$$

$$g \text{ Al}_2\text{O}_3 + g \text{ MgO} = 1,0022$$

во кои се содржат четири непознати членови. За решавање на оваа двојка равенки, потребни се дополнителни равенки кои ќе ги поврзат четирите непознати една со друга. Овие дополнителни равенки ги опишуваат стехиометриските врски помеѓу двете соединенија што содржат алуминиум и двете соединенија што содржат магнезиум и произлегуваат од еднаквоста на Al и Mg. Така, за Al

$$2 \times \text{молови } \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{молови } \text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$$

Со преведување на моловите во грами во равенка која ги поврзува грамите од Al_2O_3 со грамите на $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$

$$\begin{aligned} \frac{2 \times g \text{ Al}_2\text{O}_3}{M \text{ Al}_2\text{O}_3} &= \frac{g \text{ Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3}{M \text{ Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3} \\ g \text{ Al}_2\text{O}_3 &= \frac{g \text{ Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \times M \text{ Al}_2\text{O}_3}{2 \times M \text{ Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3} = \frac{g \text{ Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \times 101,96 \text{ g/mol}}{2 \times 459,45 \text{ g/mol}} \\ &= 0,11096 \times g \text{ Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 \end{aligned}$$

За Mg се постапува:

$$\text{Молови MgO} = \text{молови Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$$

$$\begin{aligned} \frac{g \text{ MgO}}{M \text{ MgO}} &= \frac{g \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2}{M \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2} \\ g \text{ MgO} &= \frac{g \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \times M \text{ MgO}}{M \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2} = \frac{g \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \times 40,304 \text{ g/mol}}{312,61 \text{ g/mol}} \\ &= 0,12893 \times g \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 \end{aligned}$$

Со замена на равенките за g MgO и g Al_2O_3 , во равенката со собрани маси на MgO и Al_2O_3 , се добиваат две равенки со две непознати

$$g \text{ Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 + g \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 = 7,8154$$

$$0,11096 \times g \text{ Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3 + 0,12893 \times g \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 = 1,0022$$

Множејќи ја првата равенка со 0,11096 и одземајќи ја втората се добива

$$-0,01797 \times g \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 = -0,1350$$

која може да се реши за масата на $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$.

$$g \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 = 7,5125 \text{ g}$$

Масата на $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ може да се пресмета од вкупната маса на двата почетни талози.

$$7,8154 \text{ g} - g \text{ Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2 = 7,8154 \text{ g} - 7,5125 \text{ g} = 0,3029 \text{ g Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$$

Со употреба на принципот за еднаквост на масите, за Mg и Al, %w/w Mg и %w/w Al во примерокот сега може да се определат како во примерот 8.1, каде A е атомска маса.

Молови Mg = Mg (C₉H₆NO)₃молови Al = Al(C₉H₆NO)₃

$$\frac{g \text{ Mg}}{A \text{ Mg}} = \frac{g \text{ Mg(C}_9\text{H}_6\text{NO)}_2}{M \text{ Mg(C}_9\text{H}_6\text{NO)}_2}$$

$$\frac{g \text{ Al}}{A \text{ Al}} = \frac{g \text{ Al(C}_9\text{H}_6\text{NO)}_3}{M \text{ Al(C}_9\text{H}_6\text{NO)}_3}$$

$$\begin{aligned} g \text{ Mg} &= \frac{g \text{ Mg(C}_9\text{H}_6\text{NO)}_2 \times AW \text{ Mg}}{M \text{ Mg(C}_9\text{H}_6\text{NO)}_2} \\ &= \frac{7,5125 \text{ g} \times 24,305 \text{ g/mol}}{312,61 \text{ g/mol}} \\ &= 0,5841 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g \text{ Al} &= \frac{g \text{ Al(C}_9\text{H}_6\text{NO)}_3 \times AW \text{ Al}}{M \text{ Al(C}_9\text{H}_6\text{NO)}_3} \\ &= \frac{0,3029 \text{ g} \times 26,982 \text{ g/mol}}{459,45 \text{ g/mol}} \\ &= 0,0178 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\% \text{Mg} = \frac{g \text{ Mg}}{g \text{ примерок}} \times 100$$

$$\% \text{Al} = \frac{g \text{ Al}}{g \text{ примерок}} \times 100$$

$$\frac{0,5841 \text{ g}}{0,6113 \text{ g}} \times 100 = 95,55\% \text{ w/w Mg}$$

$$\frac{0,0178 \text{ g}}{0,6113 \text{ g}} \times 100 = 2,91\% \text{ w/w Al}$$

При индиректната анализа, талогот не содржи аналит, но е продукт на реакцијата во која учествува аналитот. Наспроти дополнителната комплексност, сепак е можно да се воспостави стехиометриска врска помеѓу аналитот и талогот, применувајќи го принципот за еднаквост на масите, разгледуван во поглавје 2B.

Пример

Пример 8.3

Примерок од нечист Na₃PO₃ со маса 0,1392 g е растворен во 25 mL вода. Потоа е подготвен раствор што содржи 50 mL 3 % w/v жива(II) хлорид, 20 mL 10 %w/v натриум ацетат и 5 mL глацијална оцетна киселина. Растворот што содржи фосфит се додава капка по капка на вториот раствор, за да се оксидира PO₃³⁻ во PO₄³⁻ и да се исталожи Hg₂Cl₂. По загревање, филтрирање и промивање, измерена е масата на исталожениот Hg₂Cl₂ која изнесува 0,4320 g. Пресметај %w/w Na₃PO₃.

РЕШЕНИЕ

Ова е пример на индиректна анализа, бидејќи изолираниот талог, Hg₂Cl₂, не го содржи аналитот, Na₃PO₃. Стехиометријата на редокс реакцијата во која Na₃PO₃ е реактант а Hg₂Cl₂ е продукт е дадена погоре во поглавјето. Но, стехиометријата може да се определи применувајќи го принципот на еднаквост на електроните. Фосфорот има оксидациона состојба 3+ во PO₃³⁻ и +5 во PO₄³⁻; така, за оксидацијата на PO₃³⁻ во PO₄³⁻ се потребни два електрони. За образување на Hg₂Cl₂ со редукција на HgCl₂ се потребни два електрони, при што секој живин јон поминува од оксидациона состојба +2 во +1. Бидејќи и за оксидацијата на PO₃³⁻ и за формирањето на Hg₂Cl₂ се потребни два електрони,

$$\text{Молови Na}_3\text{PO}_3 = \text{молови Hg}_2\text{Cl}_2$$

Со преведување на моловите во грами се добива

$$\frac{g \text{ Na}_3\text{PO}_3}{M \text{ Na}_3\text{PO}_3} = \frac{g \text{ Hg}_2\text{Cl}_2}{M \text{ Hg}_2\text{Cl}_2}$$

што се решава за g Na₃PO₃ и % w/w Na₃PO₃ во примерокот.

$$g \text{ Na}_3\text{PO}_3 = \frac{g \text{ Hg}_2\text{Cl}_2 \times M \text{ Na}_3\text{PO}_3}{M \text{ Hg}_2\text{Cl}_2} = \frac{0,4320 \text{ g} \times 147,94 \text{ g/mol}}{472,09 \text{ g/mol}} = 0,1354 \text{ g}$$

$$\frac{g \text{ Na}_3\text{PO}_3}{g \text{ примерок}} \times 100 = \frac{0,1354 \text{ g}}{0,1392 \text{ g}} \times 100 = 97,27\% \text{ w/w Na}_3\text{PO}_3$$

8Б.3. Квалитативна примена

Таложната гравиметрија може да се примени и за идентификација на неоргански и органски аналити, со употреба на таложни реагенси како оние дадени во табелите 8.1, 8.2, 8.4 и 8.5. При ова, не се потребни квантитативни мерења, формирањето на талогот се смета за аналитички сигнал. Иако квалитативната примена на таложната гравиметрија е во голем дел заменета со спектроскопски методи на анализа, за квалитативна идентификација на специфични аналити⁸ сèуште се применува.

8Б.4. Проценка на таложната гравиметрија

Опсег на изведба Опсегот на изведба, за таложната гравиметрија, е определен од осетливоста на вагата и достапноста на примерокот. За да се постигне точност од $\pm 0,1$ % со употреба на аналитичка вага со осетливост од $\pm 0,1$ mg, талогот мора да има маса најмалку 100 mg. Затоа, таложната гравиметрија обично се применува на макро и семимикро аналити како и макро или семимикро примероци (види слика 3.6 во поглавје 3). За анализите на аналити во траги или микро примероци, најчесто е потребна микроаналитичка вага.

Точност За големите-макро примероци, рутински се постигнуваат релативни грешки од 0,1-0,2 %. Главни ограничувања се губитоците поради растворување, онечистување на талогот и губиток на талогот при работата. Кога е тешко да се добие чист талог, без онечистување, може да се определи емпириска врска помеѓу масата на талогот и масата на аналитот со соодветна стандардизација.

Прецизност Релативната прецизност во таложната гравиметрија зависи од количеството на примерокот и на талогот. За мали количества на примерок или талог, рутински се добива релативна прецизност од 1-2 ppm. Кога се работи со поголеми количества од примерокот или талогот, релативната прецизност може да се прошири на неколку ppm. Малку квантитативни техники можат да го постигнат тој степен на прецизност.

Осетливост За секоја таложна гравиметриска метода може да се напише следната општа равенка која ги поврзува сигналот (маса на талогот) и апсолутното количество на аналитот во примерокот

$$\text{Грами талог} = k \times \text{грами аналит} \quad 8.13$$

каде k , осетливоста на методата, се определува од стехиометрија помеѓу талогот и аналитот. Во равенката 8.13 се подразбира дека се користи слепа проба за корекција на сигналот за придонесот на реагенсот кон масата на талогот.

Да се разгледа, на пр. определување на Fe како Fe_2O_3 . Применувајќи го принципот за еднаквост на масите, за Fe може да се напише

$$2 \times \text{молови } \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{молови Fe}$$

Ако се преведат молите во грами и со преуредување, се добива равенка како 8.13

$$g \text{ Fe}_2\text{O}_3 = \frac{1}{2} \times \frac{M \text{ Fe}_2\text{O}_3}{A \text{ Fe}} \times g \text{ Fe}$$

каде k е еднакво на

$$k = \frac{1}{2} \times \frac{M \text{ Fe}_2\text{O}_3}{A \text{ Fe}} \quad 8.14$$

Како што може да се види од равенката 8.14, осетливоста на методот може да се подобри на два начини. Очигледен начин е со зголемување на односот од моларната маса на талогот со моларната маса од аналитот. Со други зборови, се настојува да се добие талог со, што е можно поголема, моларна маса. Помалку очигледен начин за подобрување на калибрационата осетливост е покажан со членот $\frac{1}{2}$ во равенката 8.14, кој дава важност на стехиометријата помеѓу аналитот и талогот. Осетливоста може да се подобри и со формирање на талози кои содржат помалку единици од аналитот.

Селективност Поради хемиската природа на таложниот процес, таложните реагенси најчесто не се селективни за еден аналит. На пример, среброт е неселективен таложен реагенс за хлориди бидејќи формира талог и со бромиди и јодиди. Во вакви случаи, за добивање на добри резултати, мора да се води сметка за интерферентите, кои секогаш се сериозен проблем.

Време, вредност и опрема За изведба на таложните гравиметриски постапки потребно е долго време на изведба и затоа не се применува за поголем број на примероци. Но, најголемиот дел од времето што се троши при таложната гравиметрија, не бара директна контрола од аналитичарот. Затоа, кога се работи само со неколку примероци, може да биде пригодна постапка. Се користи малку потребен прибор (чаши, прибор за филтрирање, печка или брелер и вага) кој не е скап, достапен е во сите лаборатории и е едноставен за одржување.

8В Гравиметрија со испарување

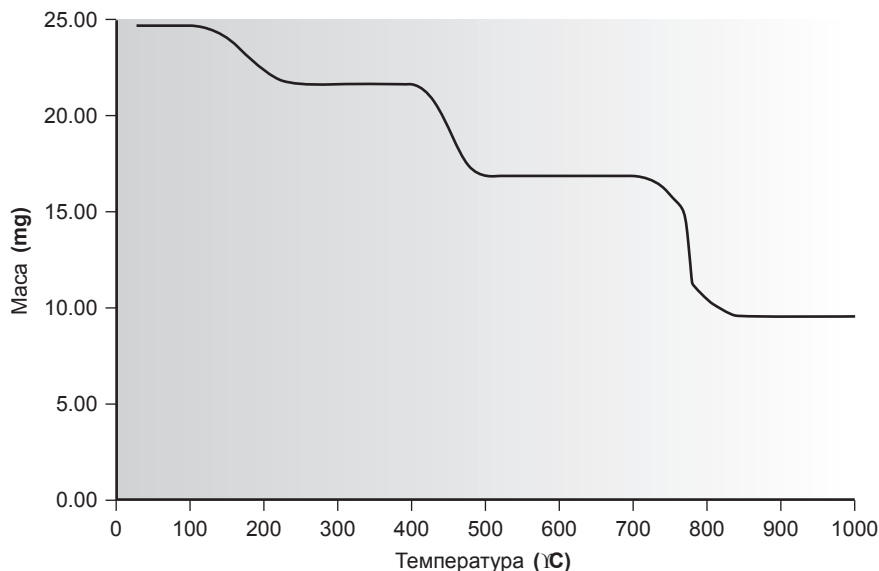
Вториот начин на изведба на гравиметријата е со термичко или хемиско разложување на цврстите примероци. Испарливите продукти од реакцијата на разложување може да бидат собрани и измерени со што се добива квантитативна информација. Може и остатокот, по завршувањето на разложувањето, да се мери. Во **термогравиметрија**, што претставува една форма од гравиметријата со испарување, масата на примерокот континуирано се следи, додека постепено се покачува приложената температура.

термогравиметрија

Форма на гравиметрија со испарување, во која промената во масата на примерокот се следи за време на загревање.

8В.1 Теорија и пракса

Независно од тоа дали анализата е директна или индиректна, кај гравиметријата со испарување потребно е да се познати продуктите од реакцијата на разложување. Ова не е проблем кај органските соединенија, за кои испарувањето најчесто се врши со согорување а продуктите се гасови како CO_2 , H_2O и N_2 . Но кај неорганските соединенија, продуктите зависат од температурата на која се спроведува разложувањето.

Слика 8.9.Термограм за $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ **термограм**

График, што ја покажува промената на масата како функција од приложената температура.

Термогравиметрија Продуктите од термичкото разложување можат да се определат преку промените во масата на примерокот како функција од приложената температура. (слика 8.9). Губитокот од испарливи гасови, при термичко разложување, е прикажан со скалилата во **термограмот**. Како што е показано во примерот 8.4, промената на масата на секое скалило во термограмот може да се употреби за идентификација и на испарливите компоненти и на цврстиот остаток.

Пример**Пример 8.4**

Термограмот на слика 8.9. ја покажува промената на масата за примерок од калциум оксалат монохидрат, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Примерок со маса 24,60 mg се загрева од собна температура до 1000 °C со чекор од по 5 °C/min. Во соодветните температурни интервали, се забележуваат следните промени во масата

Губиток 3,03 mg од 100-250 °C

Губиток 4,72 mg од 400-500 °C

Губиток 7,41 mg од 700-850 °C

Опреди ги испарливите продукти и цврстиот остаток, на секоја стапка од термичкото разложување.

РЕШЕНИЕ

Губиток од 3,03 mg, на 100-250 °C одговараат на 12,32 % намалување од почетната маса на примерокот.

$$\frac{3,03 \text{ mg}}{24,60 \text{ mg}} \times 100 = 12,32\%$$

За $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ова одговара на губиток од 18,00 g/mol.

$$0,1232 \times 146,11 \text{ g/mol} = 18,00 \text{ g/mol}$$

Релативната молекулска маса на продуктот, како и температурниот интервал навестуваат дека ова се должи на губиток од H_2O . Остатокот е CaC_2O_4 .

Губиток од 4,72 mg, на температура од 400-500 °C, покажува 19,19 % намалување на почетната маса од 24,60 g или губиток од

$$0,1919 \times 146,11 \text{ g/mol} = 28,04 \text{ g/mol}$$

Овој губиток одговара на CO како испарлив продукт, при што остатокот е CaCO_3 .

На крај, губитокот од 7,41 mg, на температура од 700-850 °C е 30,12 % намалување на почетната маса од 24,60 g. Ова е еквивалентно со губиток од

$$0,3012 \times 146,11 \text{ g/mol} = 44,01 \text{ g/mol}$$

што покажува губиток од CO_2 . Крајниот остаток е CaO.

Кога ќе се определат продуктите на термичкото разложување, може да се развие аналитичка постапка. На пример, термограмот на слика 8.9 покажува дека талогот од $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ може да се загрева на температура над 250 °C, но под 400 °C ако треба да се добие CaC_2O_4 . Но, со загревање на примерокот на 1000 °C, талогот е во форма на CaO. Знаејќи го идентитетот на испарливите продукти, може да се развие аналитичка метода во која ќе се собираат еден или повеќе гасови. Така, примерок од $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ може да се анализира со загревање на 1000 °C и испарливите гасови да се собираат селективно, во садови за H_2O , CO или CO_2 .

Опрема Во зависност од методата, опремата за гравиметријата со испарување може да биде едноставна или комплексна. Во едноставната експериментална постапка, масата на цврстиот остаток се определува или со следење на термичкото разложување на определена температура или со согорување. Термичкото разложување или согорување се врши со Бунзенов или Мекеров брениер, лабораториска сушарница или муфолна печка, а испарливите продукти излегуваат во атмосферата. Масата на примерокот и на цврстиот остаток се определува со аналитичка вага.

Разложување или согорување при константна температура, проследено со собирање и мерење на испарливите гасови, бара поспецијална опрема. Разложувањето на примерокот се изведува во затворен сад а испарливите гасови се спроведуваат во проток од чист гас низ еден или повеќе садови со селективни адсорбенти.

Во термогравиметриските анализи, примерокот се наоѓа во мало измерено сатче прикачено на лост од специјално конструирана електромагнетна вага и сместено во електрична печка. Температурата на електричната печка полако расте со определена вредност од неколку степени во минута и се следи промената на масата на примерокот.

Репрезентативна метода Иако секоја гравиметриска метода со испарување има свои карактеристики, индиректната метода за определување на Si во руди и легури со формирање на испарлив SiF_4 е добар пример за една типична постапка.

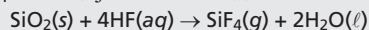
Метода 8.2 Определување на Si во руди и легури⁹

Опис на методот. Силициумот се определува со растворање на примерокот во киселина. Со испарување на добиениот раствор, се добива талог од SiO₂. Бидејќи се таложат и различни други нерастворливи оксиди, масата на талогот не дава можност за директно мерење на количеството силициум во примерокот. Со обработка на цврстиот остаток со HF, се образува испарлив SiF₄. Намалувањето во масата, заради губитокот на SiF₄, овозможува индиректно мерење на количеството на силициум во почетниот примерок.

Постапка. Од 0,5 до 5 g од примерок и голем вишок од Na₂CO₃ се префрлаат во платинско лонче кое се загрева, сè додека не се создаде растоп. По ладењето, остатокот се раствора во разредена HCl. Растворот се испарува до суво на водена бања и остатокот се суши на 110 °C при што се добива SiO₂. Сувиот остаток се навлажнува со HCl и постапката се повторува. Растворливите, во киселина, хемиски видови се отстрануваат додавајќи 50 mL вода и 5 mL концентрирана HCl. Се остава да врие а потоа се филтрира со #40 филтерна хартија. Остатокот се промива со жешка 2% v/v HCl а потоа со жешка вода. Филтратот се упарува до суво два пати и се повторува истата постапка за отстранување на растворливите, во киселина, хемиски видови. Се собираат двата талози, се сушат и жарат до константна маса на 1200 °C. По ладењето, се додаваат две капки 50 % v/v H₂SO₄ и 10 mL HF. Се отстранува испарливиот SiF₄ со испарување до суво, на електрична плоча. Остатокот се жари до константна маса на 1200 °C.

Прашања**1. Според постапката, примерокот треба да има маса помеѓу 0,5 и 5 g. Што одлучува за количеството на примерокот?**

Во оваа постапка, одлучувачкото мерење е кај намалената масата по испарувањето на SiF₄. Реакцијата што се одвива е



Водата и вишокот HF се отстрануваат во текот на последното жарење и не придонесуваат во промена на масата. Губитокот во масата значи, одговара на масата на присутен SiO₂ по постапката на дехидратација. За секој 0,1 g Si во оригиналниот примерок, се очекува губиток на маса од 0,21 g. Колкаво количество примерок ќе се анализира зависи од застапеноста на Si во примерокот. Ако примерокот е 50 % w/w Si, 0,5 g примерок ќе даде забележлив губиток во масата од 0,53 g. А 0,5 g примерок кој содржи само 5 % w/w Si, ќе даде губиток на маса од 0,053 g. Во овој случај, потребна е поголема маса од примерокот.

2. Зошто се отстрануваат супстанциите што се раствораат во киселина, пред дехидрираниот остаток да се третира со HF?

Сите материји, растворливи во киселина, присутни во примерокот ќе реагираат со HF или H₂SO₄. Ако продуктите на реакциите се испарливи компоненти или онакви што се разложуваат на температурата на жарење од 1200 °C, тогаш промената во масата нема да е само поради испарувањето на SiF₄. Во таков случај ќе се јави позитивна грешка при мерењето.

3. Зошто H₂SO₄ се додава заедно со HF?

Многу примероци што содржат силициум содржат и алуминиум и железо. По дехидратацијата, овие метали се присутни како Al₂O₃ и Fe₂O₃. Овие оксиди се потенцијални интерференти, бидејќи и тие формираат испарливи флуориди. Во присуство на сулфурна киселина, алуминум и железо формираат неиспарливи сулфати. Овие сулфати поминуваат повторно до оксиди, кога ќе се жарат на 1200 °C. Во таков случај, промената во масата по додавањето на HF и H₂SO₄, е само поради губитокот на SiF₄.

8B.2. Квантитативна примена

За разлика од таложната гравиметрија, која ретко се употребува како стандардна метода на анализа, гравиметриските методи базирани на испарување продолжуваат да имаат важна улога во хемиската анализа. Неколку важни примери се разгледуваат во следната секција.

Неорганска анализа Определувањето на содржината на неоргански пепел во органски материјал, како во полимери и хартија, е пример на директна гравиметриска анализа со испарување. Примерокот се мери, сместен во соодветен сад и органскиот материјал внимателно се согорува. Садот, во кој се наоѓа остатокот потоа се загрева до константна маса со бренер или во печка.

Друг пример на гравиметрија со испарување е определувањето на растворени цврсти супстанции во вода и отпадни води. Во оваа метода, примерокот од вода се префрла во сад и се вага, а потоа се суши до константна маса на 103-105 °C или на 180 °C. Примерокот сушен на пониска температура содржи малку оклудирана вода и има мал губиток од карбонатот како CO_2 . Но, губитокот на органски материјал е минимален. Сушен на повисока температура, остатокот е без оклудираната вода, но поголем е губитокот на карбонат. Дури и малку од хлоридите, нитрате и органски материјал се губи во текот на термичкото разложување. Остатокот по сушењето, може да се жари до константна маса на температура од 500 °C. Губитокот во маса, при жарењето овозможува индиректно мерење на количеството на испарливи цврсти компоненти во примерокот и масата што останува го дава количеството на неиспарливи цврсти супстанции.

Индиректните анализи, при кои се употребува масата на остатокот по испарувањето редовно се употребуваат при определување на влага во различни продукти и при определувањето на силициум во вода, отпадни води и карпи. Влагата се определува со сушење на претходно измерениот примерок со инфрацрвена ламба или во сушарница на ниска температура. Разликата помеѓу почетната маса и масата по сушењето, ја дава масата на губитокот вода.

Определување на силициум најчесто се среќава во металуршките и рудничките лабораториите, при анализи на руди, троски и легури. Гравиметриска метода со испарување, за примероци со висока содржина на силициум, е опишана во методата 8.2.

Последен пример е определувањето на јаглерод во челик и други метални легури со загревање на примерокот. Јаглеродот се преведува во CO_2 , кој се собира во соодветен апсорбирачки сад, што овозможува директно мерење на количеството на C во анализираниот примерок.

Органска анализа Најважната примена на гравиметријата со испарување во анализа на органски материјали е елементарната анализа. Кога согоруваат во проток од чист O_2 , елементите како јаглерод или водород, образуваат гасовити продукти, како CO_2 и H_2O . Продуктите на согорувањето поминуваат низ измерени цевки што содржат соодветни апсорбенти. Зголемувањето на масата на овие цевки дава директен одговор за масата на јаглерод и водород во органскиот материјал.

Алкалните метали во органските материјали можат да се определат со додавање на H_2SO_4 кон примерокот пред согорувањето. По согорувањето, металите остануваат во цврстиот остаток како метални сулфиди. Сребро, злато и платина можат да се определат со согорување на органски примероци, при што се добива метален остаток од Ag, Au или Pt. Другите метали се определуваат со додавање на HNO_3 пред согорувањето при што се добива остаток од метални оксиди.

Гравиметријата со испарување се употребува и за определување на биомаса во вода и отпадни води. Биомасата е индекс за квалитетот на водата, и е мерка за содржината на вкупна маса на организмите што се содржат во примерокот од вода. Познат волумен од примерок поминува низ измерен 0,45 μm мембрански филтер или филтер од стаклена волна и се суши 24 часа на 105 °C. Масата на остатокот е директна мерка за биомасата. Ако е познато дека примероците содржат значително количество растворени неоргански цврсти супстанции, остатокот се жари 1 час на 500 °C, за да се отстранат сите органски материи. Добиениот остаток се навлажнува со дестилирана вода за да се рехидрираат глинените минерали и се суши до константна маса на 105 °C. Разликата во масата пред и после жарењето овозможува индиректно мерење на биомасата.

Квантитативни пресметки Кога е потребно, врската помеѓу аналитот и аналитичкиот сигнал се поставува преку стехиометријата на соодветните реакции. Пресметките стануваат поедноставни ако се применува принципот за еднаквост на масите. Најчесто сретнуван пример на директна гравиметриска анализа со испарување е определувањето на елементарен состав на соединенијата.

Пример

Пример 8.5

101,3 mg примерок од органско соединение за кое се знае дека содржи Cl се согорува во струја од чист кислород и гасовите од горењето се собрани во цевки со апсорбенти. Масата на цевката за CO₂ се зголемува за 167,6 mg а кај цевката за собирање H₂O зголемување во маса изнесува 13,7 mg. Нов примерок од 121,8 mg се обработува со концентрирана HNO₃ при што се добива Cl₂, кој потоа реагира со Ag⁺, и се образуваат 262,7 mg AgCl. Определи го составот на соединението, како и неговата емпириска формула.

РЕШЕНИЕ

Со примена на принципот за одржување на масите, за јаглерод може да се напише

$$\text{Молови C} = \text{молови CO}_2$$

Со преведување на молите во грами и со преуредување, за милиграми од јаглерод се добива

$$\frac{g \text{ CO}_2 \times A_{\text{C}} \times 1000 \text{ mg/g}}{M \text{ CO}_2} = \frac{0,1676 \text{ g} \times 12,011 \text{ g/mol} \times 1000 \text{ mg/g}}{44,011 \text{ g/mol}}$$

$$= 45,74 \text{ mg C}$$

Така,, %w/w C во примерокот се

$$\frac{\text{mg C}}{\text{mg примерок}} \times 100 = \frac{45,74 \text{ mg}}{101,3 \text{ mg}} \times 100 = 45,15\% \text{ w/w C}$$

Пресметките се повторуваат за водород

$$\text{молови H} = 2 \times \text{молови H}_2\text{O}$$

$$\frac{2 \times g \text{ H}_2\text{O} \times A_{\text{H}} \times 1000 \text{ mg/g}}{M \text{ H}_2\text{O}} = \frac{2 \times 0,0137 \text{ g} \times 1,008 \text{ g/mol} \times 1000 \text{ mg/g}}{18,015 \text{ g/mol}}$$

$$= 1,533 \text{ mg H}$$

$$\frac{\text{mg H}}{\text{mg примерок}} \times 100 = \frac{1,533 \text{ mg}}{101,3 \text{ mg}} \times 100 = 1,51\% \text{ w/w H}$$

и за хлор

$$\frac{\text{g AgCl} \times A_{\text{Cl}} \times 1000 \text{ mg/g}}{M_{\text{AgCl}}} = \frac{0,2627 \text{ g} \times 35,453 \text{ g/mol} \times 1000 \text{ mg/g}}{143,32 \text{ g/mol}}$$

$$= 64,98 \text{ mg Cl}$$

$$\frac{\text{mg Cl}}{\text{mg примерок}} \times 100 = \frac{64,98 \text{ mg}}{121,8 \text{ mg}} \times 100 = 53,35\% \text{ w/w Cl}$$

Собрани заедно, масените проценти за C, H и Cl, даваат вкупно 100,01 %. Соединението, значи, ги содржи само овие три елементи. За определување на емпириската формула на соединението, се разгледува 1 g од соединението, со 0,4515 g C, 0,0151 g H и 0,5335 g Cl. Прикажани во молови, се добива 0,0376 mol C, 0,0150 mol H и 0,0150 mol Cl. Водородот и хлорот се присутни во молски однос 1:1. Молскиот однос на C со H или Cl е

$$\frac{\text{Молови C}}{\text{Молови H}} = \frac{\text{молови C}}{\text{молови Cl}} = \frac{0,0376}{0,0150} = 2,51 \approx 2,5$$

Така, наједноставната, или емпириската формула за соединението е $\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_2$.

При индиректна гравиметриска анализа со испарување, промената на масата на примерокот е пропорционална со количеството на аналитот. Во следниот пример нема потреба да се примени принципот за одржување на масите за да се поврзе аналитичкиот сигнал со аналитот.

Пример 8.6

Анализирана е содржината на SiO_2 во примерок на троска од висока печка. Се разложуваат 0,5003 g примерок со HCl, при што се добива остаток со маса 0,1414 g. По обработка со HF и H_2SO_4 и испарување на SiF_4 , останува остаток со маса од 0,0183 g. Определи % w/w SiO_2 во примерокот.

РЕШЕНИЕ

Во оваа постапка разликата во масата на остатокот пред и после испарувањето на SiF_4 ја дава масата на SiO_2 во примерокот. Така, примерокот содржи

$$0,1414 \text{ g} - 0,0183 \text{ g} = 0,1231 \text{ g SiO}_2$$

Значи, %w/w SiO_2 е

$$\frac{\text{g SiO}_2}{\text{g примерок}} \times 100 = \frac{0,1231 \text{ g}}{0,5003 \text{ g}} \times 100 = 24,61\% \text{ w/w SiO}_2$$

Треба да се знае дека при некои квантитативни примени, нужно е споредување на резултатот за примерокот со резултат добиен со употреба на стандард.

Пример 8.7

26-28 mg маса на примерок од $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и инертни материјали се загревани до константна маса на 1200°C , при што се добива остаток со маса 20,98 mg. Примерок од чист $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, обработуван на истиот начин, претрпува 69,08 % промена во маса. Определи %w/w $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ во примерокот.

РЕШЕНИЕ

Промена во масата при анализа на смесата е 5,25 mg; така грамите од $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ во примерокот се

$$5,25 \text{ mg губиток} \times \frac{100 \text{ mg } \text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{69,08 \text{ mg губиток}} = 7,60 \text{ mg } \text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Значи, %w/w $\text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ е

$$\frac{\text{mg } \text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{mg примерок}} \times 100 = \frac{7,60 \text{ mg}}{26,23 \text{ mg}} \times 100 = 29,0\% \text{ w/w } \text{MgC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

8В.3. Проценка на гравиметријата со испарување

Опсегот на примена, точноста и прецизноста на гравиметријата со испарување се слични со они опишани во поглавје 8Б.4 за таложната гравиметрија. Осетливоста за директните анализи е определена од хемиската форма на анализот по согорувањето или испарувањето. Кај индиректните анализи, осетливоста може да се подобри со внимателно одбирање на условите за согорување или испарување, за промената во масата да биде што е можно поголема. На пример, термограмот на сликата 8.9 покажува дека индиректната анализа на $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, базирана на мерење на остатокот добиен со жарење на 1000°C ќе биде поосетлива во споредба со жарење вршено на 300°C . Осетливоста не е проблем за директните гравиметриски методи со испарување, во кои анализот е гасовит продукт кој се задржува во садот за собирање гасови. Директните анализи врз основа на масата на остатокот, добиен по согорувањето или испарувањето се можни, ако остатокот го содржи само анализот од интерес. Како што веќе беше забележано, индиректните анализи се изводливи само кога промената на масата на остатокот е резултат на губиток само на еден испарлив продукт што го содржи анализот.

Гравиметриските методи со испарување се долги и заморни. Потребен е само основен прибор, освен во случаи кога согорените гасови се собираат или при термогравиметриски анализи, за кои е потребна определена инструментација.

8Г Гравиметрија на честички

При гравиметриските методи, базирани на таложее или испарување, анализот или некој друг хемиски вид присутен во примерокот учествува во хемиска реакција при што доаѓа до промена на неговата физичка состојба. На пример, во директната таложна гравиметрија, растворливиот аналит се преведува во нерастворлива форма што се талози во растворот. Но во некои ситуации, анализот е веќе присутен во форма која може лесно да се оддели од течната, гасовитата или цврста матрица. Кога ваквото одделување е можно, масата на анализот може директно да се определи со соодветно вагање. Во оваа секција, накусо се разгледува примената на гравиметријата на честички.

8Г.1 Теорија и пракса

Во гравиметрија на честички, се употребуваат два приоди за одделување на анализот од неговата матрица. Најчест начин е филтрирање, при што цврстите честички се одделуваат од нивната течна, гасовита или цврста матрица. Втор начин е примена на течно-фазната или цврсто-фазната екстракција.

Филтрирање Течните примероци се филтрираат со пропуштање на течноста низ соодветно средство за филтрирање, со помош на гравитација или со употреба на вакуум пумпа или аспиратор. Изборот на средството за филтрирање зависи, пред сè, од големината на цврстите честички и од матрицата на примерокот. Филтрите се направени од различни материјали, вклучувајќи целулозни влакна, стаклени влакна, целулоза нитрат и политетрафлуороетилен. Задржувањето на честичките зависи од големината на порите на филтерот. Филтерот од целулозни влакна, често нарекуван филтерна хартија, го има со големина на порите од 30 μm до 2-3 μm . Филтрите од стаклени влакна, од хемиски инертно боросиликатно стакло, ги има со големина на порите од 2,5 μm до 0,3 μm . Мембранските филтри, кои се направени од различни материјали, како целулоза нитрат и политетрафлуороетилен, се достапни со големина на порите од 5,0 μm до 0,1 μm .

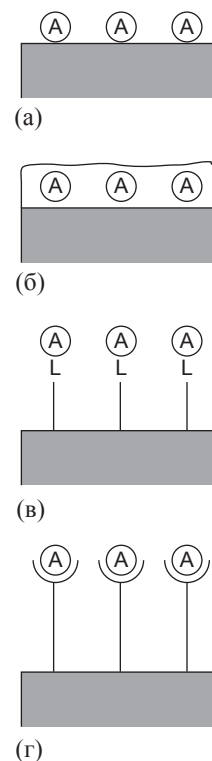
Цврстите аеросолни честички во гасовит примерок се филтрираат во еден чекор или со повеќестепена постапка. При филтрирање во еден чекор, гасот се пропушта низ еден филтер, при што се задржуваат честичките што се поголеми од порите на филтерот. Кога се зема примерок од гасна цевка, филтерот се сместува директно на цевката. Атмосферските гасови се земаат со семплер со поголем волумен кој има вакуум пумпа за спроведување на воздух низ филтерот со приближно 75 m^3/h . И во двата случаја, средства за филтрирање што се користат за течни примероци, може да се употребуваат и за гасовити примероци. Во повеќестепенски систем, се употребува серија од филтерни единици за одделување на честичките по големина.

Цврстите примероци се одделуваат по големина на честичките, користејќи едно или повеќе сита. Со одбирање на неколку сита со различна големина на мрежата, се врши раздвојување на честичките по големина. Ситата ги има во различни димензии на мрежата, во интервал од приближно 25 mm до 40 μm .

Екстракција Кај гравиметријата на честички, филтрирањето се применува само во случаи на цврсти честички од анализт кои лесно се одделуваат од матрицата. Гравиметријата на честички може да се прошири и на аналити во гасна фаза, растворливи супстанции и цврсти компоненти што тешко се филтрираат ако анализтот се екстрахира од матрицата со соодветен растворувач. По екстракцијата, растворувачот се испарува и се определува масата на екстрахираниот анализт. Анализтот може да се определи и индиректно, со мерење на промената на масата на примерокот, по екстракцијата на анализтот. Цврсто-фазните екстракции, како тие опишани во поглавје 7, исто така, може да се употребуваат.

Во последно време, методите за гравиметрија на честички се развиваат така што анализтите се одделуваат со апсорпција на метална површина, со апсорпција на тенок полимер или хемиски филм обложен на цврста потпора или со хемиско врзување на соодветен рецептор ковалентно врзан на цврста потпора (слика 8.10). Доаѓа до апсорпција, апсорпција и сврзување на контактот на металната површина обложена со тенок филм или рецептор и растворот кој содржи анализт. При тоа, количеството на екстрахиран анализт е многу мало, и предизвикува толку мала промена во масата, која тешко се забележува на обична вага. Овој проблем се надминува со употреба на микровага со кварцен кристал како потпора.

Мерењето на масата со помош на микровага со кварцен кристал се базира на пиезоелектричен ефект.¹⁰ Кога пиезоелектричниот материјал, како кварцниот кристал, е подложен на механички притисок, се создава електричен потенцијал чија големина е пропорционална со приложениот притисок. Обратно, кога наизменичното електрично поле е



Слика 8.10.

Четири можни механизми за цврсто фазна екстракција: (а) апсорпција на цврст супстрат; (б) апсорпција во тенок полимер или хемиски слој обложен на цврст супстрат; (в) комплексирање на метал-лиганд каде лигандот е ковалентно врзан со цврст супстрат и (г) антители-антиген врзување, каде рецепторот е ковалентно врзан со цврст супстрат.

приложено на кварцен кристал, се индуцираат осцилаторни вибрациони движења во кристалот. Секој кварцен кристал вибрира на карактеристична резонантна фреквенција која е функција од својствата на кристалот, вклучувајќи ја масата на единица површина на било кој материјал со кој е обложена површината на кристалот. Промената во масата по адсорпцијата, апсорпцијата или сврзувањето на аналитот, значи може да се определи со следење на промената во карактеристичната резонантна фреквенција на кварцот. Врската помеѓу промената во фреквенцијата и масата се определува од калибрациона крива.

8Г.2 Квантитативна примена

Гравиметријата на честички често се применува во анализата на вода, воздух и цврсти примероци во животната средина. Анализите на суспендирани честички во водни примероци, на пример, се вршат со филтрирање на определен волумен на добро промешан примерок низ филтер од стаклени влакна и сушење на филтерот до константна маса на 103-105 °C.

Микробиолошка проверка на водата, исто така, се врши со гравиметрија на честички. На пример, во анализите за колиформ бактеријата, определен волумен од примерокот поминува низ стерилан 0,45µm мембрански филтер. Потоа филтерот се сместува на стерилна апсорбирачка подлога, натопена со средина од некоја култура и се инкубира 22-24 h на 35±0,5 °C. Колиформ бактеријата се идентификува со присуството на поедини колонии од бактерии што се формирале во периодот на инкубација. Како и при квалитативната примена на гравиметријата на честички, сигналот во овој случај е очигледен без да се мери масата.

Вкупните цврсти честички во воздухот се определуваат со семплер за воздух со голем волумен, со филтер од целулозни или стаклени влакна. За примероците земени од урбана средина потребно е околу 1 h време на собирање, но за примероците од руралните средини потребно е значително подолго време.

Распределбата на големината на зрна кај седиментите и цврсти супстанции се користи за проценка на количество песок, сол и глина присутни во примерокот. На пример, големина на зрна од 2 mm даваат граница помеѓу чакал и песок. Големината на зрната на граница помеѓу песок-кал и кал-глина се 1/16 mm и 1/256 mm, соодветно.

Неколку стандардни методи за квантитативна анализа на примероци од храна се базирани на мерење на масата на примерокот после екстракција со селективен растворувач. На пример, грубите масни состојки во чоколадата можат да се определат со екстракција со етер во Сокслетов (Soxhlet) екстрактор за време од 16 часа. Откако ќе биде готова екстракцијата, етерот се испарува, а остатокот се мери, по сушење на 100 °C. Оваа анализа може да се изврши и со индиректно мерење на примерокот пред и после екстракција со суперкритичен CO₂.

Микровагата со кварцен кристал опремен со тенок филм од полимер или хемиска облога, нашироко се применува за квантитативни анализи на примероци од животната средина. Објавени се методи за анализа на различни гасни загадувачи, вклучувајќи го амонијакот, сулфурводородот, озонот, сулфур оксидот и живата.¹⁰ Се развиваат и биохемиски сензори базирани на гравиметријата на честички. На пример, пиезоелектричниот имуносензор е со висока селективност за човечкиот серум албумин и детектира микрограмски количества.¹¹

Квантитативни пресметки Резултатот од квантитативна анализа со гравиметријата на честички е само однос, со соодветни единици, на количеството на аналитот и количеството на примерокот.

Пример 8.8

200,0 g примерок од вода е филтриран низ измерен филтер од стаклени влакна. По сушење до константна маса на 105 °C, филтерот е со поголема масата за 48,2 mg. Определи ги вкупните суспендирани цврсти честички во примерокот, во ppm.

РЕШЕНИЕ

Ppm е исто што и милиграми аналит на литар раствор; така, вкупните суспендирани цврсти честички за примерокот се

$$\frac{48.2 \text{ mg}}{0.2000 \text{ L}} = 241 \text{ ppm}$$

8Г.3 Проценка на гравиметријата на честички

Опсегот на делување и границата на детекција за гравиметријата на честички може да се зголеми над границите на другите гравиметриски методи, со зголемување на количеството на примерок за анализа. Ова најчесто не е возможно да се примени кај другите гравиметриски методи бидејќи е комплицирано да се работи со голем примерок низ многуте поедини чекори на анализата. Кај гравиметријата на честички, делот од примерокот што не е аналит се отстранува со филтрирање или екстракција. Затоа, гравиметријата на честички лесно се изведува кај анализа на аналити во траги.

Освен за методите кои се засновани на микровагите со кварц, кај гравиметријата на честички се употребуваат истите ваги како и кај другите гравиметриски методи и постигнува слична точност и прецизност. Бидејќи гравиметријата на честички се дефинира преку масата на честичките, осетливоста на анализите е диригирана од осетливоста на вагата. Селективноста, од друга страна, се определува со големината на порите на филтерот или својствата на фазата за екстракција. Гравиметријата на честички со филтрање е побрза, полесна, и помалку чини од другите гравиметриски методи бидејќи употребува само филтрирање.

**8Д КЛУЧНИ ТЕРМИНИ**

атсорбент (*сѝр. 239*)

гравиметрија (*сѝр. 233*)

гравиметрија на честички (*сѝр. 234*)

дигестија (*сѝр. 239*)

електрогравиметрија (*сѝр. 234*)

инклузија (*сѝр. 238*)

гравиметрија со испарување (*сѝр. 234*)

коагулација (*сѝр. 242*)

матичен раствор (*сѝр. 244*)

оклузија (*сѝр. 239*)

пептизација (*сѝр. 245*)

релативна презаситеност (*сѝр. 241*)

таложен реагенс (*сѝр. 235*)

таложна гравиметрија (*сѝр. 234*)

термогравиметрија (*сѝр. 255*)

термограм (*сѝр. 256*)

хомогено таложење (*сѝр. 241*)



8Ѓ ПРЕГЛЕД

Во гравиметриските анализи, мерењето на масата или промената на масата дава квантитативна информација за количеството на аналит во примерокот. Најчесто употребуваната метода на гравиметрија се темели на таложни реакции за создавање продукт чија маса е пропорционална со аналитот. Во многу случаи, талозите го вклучуваат аналитот; можна е и индиректна анализа, во која аналитот предизвикува таложение на друго соединеније. Таложната гравиметриска постапка мора внимателно да се контролира, за да се образува талог кој ќе е без онечистување, со позната стехиометрија и лесно да се филтрира.

Во гравиметријата со испарување, се користи термичка или хемиска енергија за разложување на примерокот што го содржи аналитот. По разложувањето, масата на остатокот, масата на испарливите продукти собрани на соодветни апсорбенти или промената на масата поради загуби на испарливите материји, претставуваат гравиметриски мерења.

Кога аналитот е во форма на честичките што лесно се одделуваат од матрицата, тогаш може да се применат методите на гравиметрија на честички. Во примерите е прикажано определување на растворени цврсти честички и определување на масти во храна.

8Е

Предложени ЕКСПЕРИМЕНТИ



Бројни гравиметриски методи, како определување на Cl^- во растворлива сол, се дел од „стандардниот“ репертоар на експериментите за почетните курсеви по аналитичка хемија. Подолу се дадени експериментите кои можат да се употребаат како практични примери од гравиметријата.

Burrows, H.D.; Ellis H. A.; Odilora, C.A. “The Dehydrochlorination of PVC,” *J.Chem. Educ.* **1995**, 72, 448-450.

Овој експеримент опишува едноставна гравиметриска метода за определување на %w/w Cl во примероци од поливинилхлорид.

Garmonsini, N.; Ghoresly, S.; Koether, M. C. “The Gravimetric Analysis of Nickel Using a Microwave Oven” *J.Chem. Educ.* **1997**, 74, 986-987.

Во овој експеримент е опишана постапка за употреба на микробранова печка за дигестија на примероци од Ni руди и сушење на талози од никел диметилглиоксим.

Harris, T. M. “Revitalizing the Gravimetric Determination in Quantitative Analysis Laboratory,” *J.Chem. Educ.* **1995**, 72, 355-356.

Овој експеримент ја испитува точноста на гравиметриските анализи кога се врши модификација на стандардната постапка. Разгледуваната гравиметриска постапка е за определување на Ba^{2+} како BaSO_4 . Направените модификации вклучуваат додавање на потенцијален интерферент (Ca^{2+}), менување на pH на кој се врши таложението, менување на брзината со која се додава таложниот реагнс, менување на условите за дигестија на талогот и менување на постапката за филтрирање и сушење на талогот. Грешките воведени со модификацијата на стандардната постапка можат да се опишат, ако се земе предвид процесот по кој се врши таложението.

Henkerson, C. H.; Robinson, P. R. “Gravimetric

Determination of Calcium as $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,” *J.Chem. Educ.* **1979**, 72, 341-342.

Дадена е постапка за анализи на калциум во примероци од CaCO_3 . Извршено е хомогено таложение, со примена на уреа и закиселен амониум оксалат. Со закиселување на амониум оксалат, оксалатот се воведува како оксална киселина и не се талози Ca^{2+} . Со загревање на растворот, уреата хидролизира и формира NH_3 . Како што NH_3 ја неутрализира киселината во растворот, оксалатната киселина се преведува во оксалат и се талози $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Киселинско-базниот индикатор метил црвено се употребува да го означи крајот на таложението.

Snow, N. H.; Dunn, M.; Patel, S. “Determination of Crude Fat in Food Products by Supercritical Fluid Extraction and Gravimetric Analysis” *J.Chem. Educ.* **1997**, 74, 1108-1111.

%w/w масти во чоколади се определуваат со индиректна гравиметрија на честички. Суперкритичен CO_2 се употребува за екстракција на мастите од примерокот. Промената на масата на примерокот се користи за определување на содржината на масти.

Thompson, R. Q.; Ghadiali, M. “Microwave Drying of Precipitates for Gravimetric Analysis,” *J.Chem. Educ.* **1993**, 70, 170-171.

Оваа статија ги опишува условите за користење на домашна микробранова печка за сушење на талозите од определувањата на Cl^- како AgCl , на SO_4^{2-} како BaSO_4 и на Ca^{2+} како $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.



8Ж ЗАДАЧИ

1. Почнувајќи од равенката за константа за рамнотежа за реакциите 8.1 и 8.3-8.5, покажи дека равенката 8.7 е точна.
2. Равенката 8.7 покажува како растворливоста на AgCl се менува во функција од рамнотежната концентрација на Cl^- . Изведи слична равенка за опишување на растворливоста од AgCl во функција од рамнотежната концентрација на Ag^+ . Претстави ја на график зависноста на растворливоста и спореди ја со таа прикажана на слика 8.1.
3. Изведи дијаграм за растворливост (растворливост во однос на pH) за $\text{Zn}(\text{OH})_2$ земајќи ги предвид следните комплекси на цинк хидроксид: $\text{Zn}(\text{OH})^+$, $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Кој е оптималниот pH за квантитативно таложење на $\text{Zn}(\text{OH})_2$?
4. Во кој интервал на pH овие талози ќе имаат најниска растворливост?
 - a. CaC_2O_4
 - б. PbCrO_4
 - в. BaSO_4
 - г. SrCO_3
 - д. ZnS
5. Кога се помешуваат растворите од KNO_3 со концентрација од $1,5 \text{ mol/dm}^3$ и HClO_4 со концентрација од $1,5 \text{ mol/dm}^3$ се добива талог од KClO_4 . Ако се присутни траги од MnO_4^- , можна е инклузија од KMnO_4 . Нечистите талози од KClO_4 се обојуваат виолетово од инклудираниот KMnO_4 . Подолу е даден опис и резултатите за два експерименти во кои KClO_4 се талози во присуство на MnO_4^{2-} . Објасни зошто двата експерименти водат кон различни резултати.

Експеримент 1. Стави 1 mL KNO_3 со концентрација од $1,5 \text{ mol/dm}^3$ во епрувета, додај 3 капки KMnO_4 со концентрација од $0,1 \text{ mol/dm}^3$ и промешај. Додај 1 mL HClO_4 со концентрација од $1,5 \text{ mol/dm}^3$ капка по капка, промешувајќи го растворот помеѓу капките. Разори го вишокот од KMnO_4 со додавање на NaHSO_3 со концентрација од $0,1 \text{ mol/dm}^3$ капка по капка. Талогот од KClO_4 што се добива има интензивна виолетова боја.

Експеримент 2. Стави 1 mL HClO_4 со концентрација од $1,5 \text{ mol/dm}^3$ во епрувета, додај 3 капки KMnO_4 со концентрација од $0,1 \text{ mol/dm}^3$ и промешај. Додај 1 mL KNO_3 со концентрација од $1,5 \text{ mol/dm}^3$ капка по капка, промешувајќи го растворот помеѓу капките. Разори го вишокот од KMnO_4 со додавање на NaHSO_3 со концентрација од $0,1 \text{ mol/dm}^3$ капка по капка. Талогот од KClO_4 што се добива има бледо виолетова или бела боја.

6. Со промешување на растворите од $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ и MgSO_4 , се формира талог од BaSO_4 . Следуваат описите и резултатите од неколку експерименти во кои само концентрациите на $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ и MgSO_4 се различни. Објасни зошто овие експерименти даваат различни резултати.

Експеримент 1. Кога се промешуваат еднакви волумени од $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ со концентрација од $3,5 \text{ mol/dm}^3$ и MgSO_4 со концентрација од $3,5 \text{ mol/dm}^3$, веднаш се формира желатинозен талог.

Експеримент 2. Кога се мешаат еднакви волумени од $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ со концентрација од $1,5 \text{ mol/dm}^3$ и MgSO_4 со концентрација од $1,5 \text{ mol/dm}^3$, веднаш се формира сирест талог. Индивидуалните честички од BaSO_4 се забележуваат како точки, при зголемување од 1500 пати.

Експеримент 3. Кога се мешаат еднакви волумени од $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ со концентрација од $0,0005 \text{ mol/dm}^3$ и MgSO_4 со концентрација од $0,0005 \text{ mol/dm}^3$, за комплетно исталожување на BaSO_4 потребни се 2-3 часа. Добиените кристали од BaSO_4 се со должина од приближно $0,005 \text{ mm}$.

7. Алуминиумот може да се определува гравиметриски со таложење како $\text{Al}(\text{OH})_3$ и да се добие како Al_2O_3 . Примерок кој содржи приближно $0,1 \text{ g Al}$ се раствора во $200 \text{ mL H}_2\text{O}$ и $5 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ и се додаваат неколку капки индикатор метил црвено (црвен на pH вредност под 4 и жолт на pH вредност над 6). Растворот се загрева до вриење и $1:1 \text{ NH}_3$ се додава капка по капка сè додека индикаторот не добие жолта боја, при што талози $\text{Al}(\text{OH})_3$. Исталоженит талог се остава неколку минути на температурата на вриење на растворот, се филтрира и се мие со топол раствор од $2\% \text{ w/v NH}_4\text{NO}_3$. Потоа талогот се жари на $1000-1100^\circ\text{C}$ и при што се добива Al_2O_3 .

(а) Истакни два приода, во оваа постапка, што подржуваат формирање на поголеми честички од талогот.

(б) Постапката на жареење мора да се врши внимателно за да се обезбеди квантитативно преведување на $\text{Al}(\text{OH})_3$ во Al_2O_3 . Какво е влијанието од нецелосно преведување на добиените $\% \text{ w/v}$ од Al?

(в) Каква улога имаат NH_4Cl и метил црвено во оваа постапка?

(г) Во поинаква постапка, талогот се добива и мери како 8-хидроксикинолат, $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$. Зошто овој талог е во попогодна форма на Al за гравиметриската анализа?

8. Калциум се определува гравиметриски со таложење како $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, проследен со изолирање на талогот како CaCO_3 . Примерокот за анализа се раствора во 10 mL вода и 15 mL HCl со концентрација од 6 mol/dm^3 . По растворувањето, добиениот раствор се загрева до вриење и се додава жежок раствор со вишок амониум оксалат. Растворот се остава на 80°C и се додава NH_3 со концентрација од 6 mol/dm^3 капка по капка, со мешање, сè додека растворот не стане слабо базен. Добиениот талог и растворот се оставаат да се ладат најмалку 1 час. По проверката на растворот за комплетноста на таложењето, примерокот се филтрира, се мие со $0,1 \text{ \% w/v}$ амониум оксалат и се суши на $100-120^\circ\text{C}$ за време од 1 час. Талогот потоа се префрла во муфолна печка, на $500 \pm 25^\circ\text{C}$, при што се добива CaCO_3 . Се жари до константна маса.

(а) Зошто талогот од $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ се преведува во CaCO_3 ?

(б) При жареењето, ако примерокот се загрева на превисока температура, дел од CaCO_3 може да се преведе во CaO . Какво ќе биде влијанието на добиените $\% \text{ w/v Ca}$?

(в) Зошто таложниот реагенс, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, е подобро да се додаде во жешка кисела средина отколку во ладна алкална средина?

9. Железото може да се определи гравиметриски со таложење како $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и жарење до Fe_2O_3 . Примерокот за анализа е измерен и префрлен во 400 mL чаша каде е растворен во 50 mL H_2O и 10 mL HCl со концентрација од 6 mol/dm³. Присутното Fe^{2+} се оксидира до Fe^{3+} со 1-2 mL концентрирана HNO_3 . По вриењето, за отстранување на оксидите од азотот, растворот се разрежува до 200 mL, се загрева до вриење и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ се талози со бавно додавање на NH_3 1:1, се додека не се почувствува мирис од NH_3 . Растворот врие усте неколку минути и се остава да се исталожи на дното од чашата. Потоа талогот се филтрира и се мие со неколку порции од жешок 1%w/v NH_4NO_3 до негативна реакција на Cl^- во промивката. На крај, талогот се жари до константна маса на 500-550 °C и се мери како Fe_2O_3 .

(а) Ако жарењето не се врши во оксидациони услови (изобилство од присутен O_2), финалниот продукт ќе содржи Fe_3O_4 . Какво е влијанието од ова на добиените %w/v Fe?

(б) Талогот се мие со разреден раствор од NH_4NO_3 . Зошто NH_4NO_3 се додава во водата за промивање?

(в) Зошто при постапката се додава NH_3 се додека не се почувствува неговиот мирис?

(г) Опиши како ќе провериш во филтратот за Cl^- ?

10. Sinha и Shome предложиле гравиметриска метода за молибден во која се талози со *n*-бензоилфенилхидроксиламин, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{NO}_2$, и се добива талог $\text{MoO}_2(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO}_2)_2$.¹² Талогот по жарењето се мери како MoO_3 . Тие ги определиле оптималните услови за анализата. Примероци со позната содржина на Мо се анализирани, менувајќи ја температурата, количеството на додадениот таложен реагенс и pH на растворот. Волуменот на растворот се одржува константен на 300 mL, за сите експерименти. Преглед на резултатите е даден во следната табела

gMo земени	температура (°C)	таложен реагенс	10 mol/dm ³ HCL	g MoO ₃
0,0770	30	0,20	0,9	0,0675
0,0770	30	0,30	0,9	0,1014
0,0770	30	0,35	0,9	0,1140
0,0770	30	0,42	0,9	0,1155
0,0770	30	0,42	0,3	0,1150
0,0770	30	0,42	18,0	0,1152
0,0770	30	0,42	48,0	0,1160
0,0770	30	0,42	75,0	0,1159
0,0770	50	0,42	0,9	0,1156
0,0770	75	0,42	0,9	0,1158
0,0770	80	0,42	0,9	0,1129

Земајќи ги предвид резултатите, предложи ги оптималните услови за определување на Мо со оваа метода. Прикажи ги твоите резултати за таложниот реагенс како минимална концентрација во вишок, како %w/v, потребни за да се изведе квантитативно таложење.

11. Во примерок од железна руда, се претпоставува дека има 55 % w/w Fe. Количеството Fe во примерокот се определува гравиметриски, при што се вага Fe_2O_3 . Колку грама примерок треба да се земат, за да се добие приближно 1 g Fe_2O_3 ?

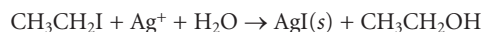
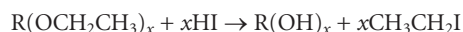
12. Концентрацијата од арсен во инсектициди може да се определи гравиметриски со таложење како $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$. Талогот се жари и мери како $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Определи %w/w As_2O_3 во 1,627 g примерок од инсектицид кој дава 106,5 g $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$.

13. По подготовката на $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, студентите ја определиле чистотата гравиметриски. 1,2931 g примерок се раствора во вода и алуминиумот се исталожува како $\text{Al}(\text{OH})_3$. Талогот се собира со филтрирање, миене и жарење до Al_2O_3 , со маса 0,1357 g. Каква е чистотата на подготвениот примерок?

14. За определување на количеството на железо во хранлив додаток, случајно избран примерок од 15 таблети со вкупна маса од 20,505 g, се спрашени во аван. 3,116 g примерок од спрашените таблети се раствора и третира до таложење на железото како $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Талогот се собира, се промива и жари до константна маса, при што се добива 0,355 Fe_2O_3 . Прикажи ја содржината на железо во хранливиот додаток како g $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ / таблета.

15. 1,4639 g примерок од варовник е анализиран за Fe, Ca и Mg. Железото се определува како Fe_2O_3 , при што се добива 0,0357 g. Калциумот е одвоен како CaSO_4 , со маса на талог од 1,4058 g. Mg е одвоен како 0,0672 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Прикажи ги количествата на Fe, Ca и Mg во варовникот како %w/w Fe_2O_3 , %w/w CaO и %w/w MgO.

16. Бројот на етоксигрупи ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$) во органско соединение може да се определи, преку следните реакции



36,92 mg примерок од органско соединение со приближна релативна молекуларна маса од 176 е обработено на овој начин, давајќи 0,1478 g AgI. Колку етоксигрупи се наоѓаат во секоја молекула?

17. 516,7 mg примерок што содржи смеса од K_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ се раствора во вода и додава BaCl_2 , при што SO_4^{2-} талози како BaSO_4 . Добиениот талог се филтрира, промива за да се ослободи од онечистотии и се суши до константна маса, која изнесува 863,5 mg BaSO_4 . Кој е %w/w K_2SO_4 во примерокот?

18. Количеството на железо и манган во лагура може да се определи со таложење на металите со 8-хидроксикинолин, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$. По мерењето, мешаниот талог се раствора а количеството на 8- хидроксикинолинонот се определува по друга метода. При типични анализи, 127,3 mg примерок од лагура што содржи железо, манган и други метали се раствора во киселина и

се додава соодветен маскирен реагенс за да се спречат интерференциите од другите метали. Железото и манганот се таложат и одвојуваат како $\text{Fe}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ и $\text{Mg}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2$, давајќи вкупна маса од 867,8 mg. Количеството од 8-хидроксикинолат во таложната смеса е определен и изнесува 5,276 mmol. Пресметај %w/w Fe и %w/w Mn во легурата.

19. 0,8612 g примерок од смеса која содржи NaBr, NaI и NaNO_3 е анализирана со додавање на AgNO_3 за таложување на Br⁻ и I⁻; при што се добива 1,0186 g смеса од AgBr и AgI. Потоа талогот се загрева во струја од Cl_2 , преведувајќи го во 0,7125 g AgCl. Пресметај %w/w NaNO_3 во примерокот.
20. Најраните определувања на елементарните атомски маси биле изведени гравиметриски. При определувањето на атомската маса на манган, внимателно прочистен примерок од MnBr₂ со маса 7,16539 g, се раствора и Br⁻ се таложат како AgBr, со маса 12,53112 g. Која е атомската маса на Mn ако атомската маса за Ag и Br е земена да биде 107,868 и 79,904 соодветно?
21. При работата во лабораторија, приготвувааш раствори од AgNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, BaCl_2 и Na_2SO_4 со концентрација од 0,4 mol/dm³. Но, ја напуштиш лабораторијата и заборавааш да ги означиш растворите. Кога ќе се сетиш дека си згрешил, ги обележувааш со букви од A-E и ги вршиш сите можни бинарни мешања на петте раствори. Следните резултати се добиени, а НР значи дека нема резултати, W бела боја на талог, а Y значи жолта боја.

	A	B	C	D	E
A		NR	Y	NR	W
B			Y	W	W
C				NR	NR
D					W

Идентификувај ги растворите A-E.

22. Познато е дека цврстиот примерок содржи приближно еднакви количества од две или повеќе од следниве растворливи соли



Цврст примерок, доволен да даде најмалку 0,04 mol од било која сол, се додава на 100 mL вода, давајќи бел талог и бистар раствор. Талогот се собира и промива со вода. Дел од талогот се раствора во разредена HNO_3 , при што се добива безбоен раствор. Вториот дел од талогот се обработува со разредена HCl, при што се добива талог и бистар раствор. И на крај, на филтратот од почетниот талог се додава вишок од NH_3 при што се добива бел талог. Прикажи која од растворливите соли мора да е присутна во растворот, која мора да биде отсутна и за кои немаме доволно информации за да донесеме заклучок.¹³

23. Две методи се предложени за анализи на сулфур во

примерок од нечист пирит, FeS_2 . Сулфурот може да се определи при директна анализа со оксидација до SO_4^{2-} и таложување како BaSO_4 . Индиректна анализа е исто така можна ако железото се исталожи како $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и се одвои како Fe_2O_3 . Која од овие методи е поосетлива за определување на сулфур? Кои други фактори треба да се земат во предвид при одлучувањето помеѓу овие две методи?

24. Примерок од нечист пирит за кој знаеме дека има приближно 90-95 % w/w FeS_2 е анализиран со оксидација на сулфур до SO_4^{2-} и исталожен како BaSO_4 . Колку грама од примерокот мора да се земат ако сакаме да добиеме минимум 1 g BaSO_4 ?
25. Серија од примероци што ги содржи сите можни комбинации од KCl, NaCl и NH_4Cl се анализираат со додавање на AgNO_3 до таложување на AgCl. Кој е минималниот волумен од 5% w/v AgNO_3 потребен за целосно таложување на хлоридот во целиот примерок од 0,5 g?
26. Кога таложувањето не резултира со „стехиметриски“ талог, сеуште е можно да се употреби гравиметриската анализа ако стехиметрискиот однос помеѓу анализот и талогот може да се воспостави експериментално. Да разгледаме, на пример, таложна гравиметриска анализа на Pb како PbCrO_4 . (а) За секој грам од Pb во примерокот, колку грама PbCrO_4 се очекува да се формираат? (б) Во студијата за оваа постапка, Grote нашол дека 1,568 g PbCrO_4 се формирани на грам Pb.¹⁴ Која е очигледната стехиометрија помеѓу Pb и PbCrO_4 ? (в) Дали грешката во определување на стехиометријата води кон позитивна или негативна грешка при определувањето за оваа анализа?
27. Определи ја несигурноста на гравиметриската анализа опишана во пример 8.1. (а) Како твојот резултат се согласува со очекуваната точност од 0,1-0,2 % за таложната гравиметрија? (б) На кои извори на грешки можат да им се припише несогласувањата помеѓу најверојатната грешка при мерењето и очекуваната точност?
28. 38-63 mg примерок од калиум озонид, KO_3 , се загрева 1 час до 70 °C, и претрпува загуби во масата од 7,10 mg. Напиши ја рамнотежната хемиска реакција опишана со оваа реакција на разложување. 29,6 mg примерок од нечист KO_3 има загуба во масата од 4,86 mg кога се подвргне на истите услови. Колкав е % w/w KO_3 во примерокот?
29. Содржина на вода во 875,4 mg примерок од сирење се определува со анализатор на влага. Колкав е % w/w H_2O во сирењето ако крајната маса е 545,8 mg?
30. Методата 8.2 опишува постапка за определување на Si во руди и легури. Во овие анализи, губитокот на масата од 0,21 g одговара на 0,1 g Si. Покажи дека оваа врска е точна.
31. Железната компонента од органометално соединение се определува со додавање на HNO_3 на 0,4873 g примерок и загревање до испарување на органскиот материјал. По жарувањето, остатокот од Fe_2O_3 има маса 0,2091 g.

(а) Колкав е %w/w Fe во соединението? Јаглеродот и водородот во вториот примерок од соединението се определуваат со согорување. Кога 0,5123 g примерок се обработува по оваа постапка, се собираат 1,2119 g CO₂ и 0,2482 g H₂O. (б) Колкав е % w/w C и % w/w H во соединението? (в) Која е емпириската формула на соединението?

32. Пепел од полимер се определува со сместување на измерен примерок во платинско лонче кое е претходно измерено. Полимерот се топи со внимателно загревање на Бунзенов брениер се додека испарливите компоненти не се изжарат. Полимерот согорува до несогорливите компоненти. Остатокот потоа се доведува до константна маса на 800 °C во муфолна печка. Следните податоци се добиени од анализата на два примероци од полимер колофониум

Полимер А	g сад	g сад + полимер	g сад+ пепел
репликација 1	19,1458	21,2287	19,7717
репликација 2	15,9193	17,9522	16,5310
репликација 3	15,6992	17,6660	16,2909

Полимер Б	g сад	g сад + полимер	g сад+ пепел
репликација 1	19,1457	21,0693	19,7187
репликација 2	15,6991	17,8271	16,3327
репликација 3	15,9196	17,9037	16,5110

(а) Определи ја средната вредност и стандардната девијација за %w/w пепел на секој примерок колофониум. (б) Има ли некој доказ на $\alpha=0,05$, за значителна разлика помеѓу двата полимери?

33. Во присуство на водна пара, површината од циркон, ZrO₂, хемиски адсорбира H₂O, формирајќи површински хидроксиди, ZrOH (додадената вода е физички адсорбирана како H₂O). Кога се загрева на 200 °C површинскиот хидроксид се преведува во H₂O (g), при што се ослободува една молекула вода за секои два површински хидроксида. Под 200 °C се губи само физички апсорбираната вода. Nawrocki и соработниците¹⁵ со термогравиметрија ја определиле густината на површинските хидроксиди на примерокот од циркон кој е загреван на 700 °C и оставен во ексикатор што содржи влажен N₂. Пронашле дека 0,006 g H₂O се губи помеѓу 200 °C и 900 °C за секој грам од дехидроксилиран ZrO₂. Со оглед на тоа што примерокот од циркон има површина од 33 m²/g и дека една молекула H₂O формира два површински хидроксиди, пресметај ја густината на

површинските хидроксиди во микромоли на квадратен метар.

34. Да претпоставиме дека имаш смеса од CaC₂O₄, MgC₂O₄ и некои инертни онечистувања и дека сакаш да определиш %w/w CaC₂O₄ во примерокот. Еден начин да се изведе оваа анализа е со гравиметрија со испарување. Следниве информации се достапни како резултати од термогравиметриска студија: CaC₂O₄ се преведува во CaCO₃ на температура од 500 °C; CaCO₃ се преведува во CaO на температура од 900 °C; и MgC₂O₄ преминува во MgO на температура од 500 °C. (а) Опиши како ќе ја изведеш оваа анализа, посветувајќи внимание на мерењата што ти треба да ги направиш. (б) Како ќе пресметаш %w/w CaC₂O₄ во примерокот?

35. Концентрацијата на честички во воздухот во индустриска работна зона се определуваат со пропуштање на воздух низ единечен семплер за воздух снабден со филтер од стаклени влакна. Воздухот е земен за време од 20 минути со брзина од 75 m³/h. На крајот од земањето на пробата, масата на филтерот со стаклени влакна е зголемена за 345,2 mg. Колкава е концентрацијата на честичките во воздухот, во милиграми на кубен метар и во милиграми на литар?

36. Масните состојки во чипс од компири може да се определат индиректно со мерење на примерокот пред и по екстракција на масите со суперкритичен CO₂. Следниве податоци се добиени за анализи од еден примерок од чипс.¹⁶

Примерок број	Почетна маса на примерок (g)	Крајна маса на примерок (g)
1	1,1661	0,9253
2	1,1723	0,9252
3	1,2525	0,9850
4	1,2280	0,9562
4	1,2837	1,0119

(а) Определи ја средната вредност од содржината на масите за овој примерок од чипс. (б) Овој примерок е познато дека содржи 22,7 %w/w масти. Има ли доказ за определена грешка во податоците, за $\alpha=0,05$?

37. Delumyea и McCleary имаат дадено податоци за определување на % w/w органски материјал во примероци од седименти, собрани на различни длабочини од заливот на реката Сент Џонс во Џексонвил, Филадельфија.¹⁷ По собирањето на седиментните профили, тие се поделени во низа поделоци од 2 cm. Секој дел е ставен во 50 mL дејонизирана вода и кашестата маса се филтрира низ измерена филтерна хартија. Филтерната хартија и делот потоа се ставаат во измерен сад за испарување и се сушат во сушарница на 110 °C. По мерењето, филтерната

хартија и седиментот сепрефрлаат во муфолна печка каде филтерната хартија и сите органски материи се согоруваат до пепел. И на крај, се мери неорганскиот остаток /пепелта. Користејќи ги следниве податоци, определи %w/w органски материјал како функција од средната вредност на длабочината за секој дел.

Длабочина (cm)	Маса на филтерна хартија (g)	Маса на садот за испарување (g)	Маса на сушењето (g)	Маса на спепелување (g)
0-2	1,590	43,21	52,10	49,49
2-4	1,745	40,62	48,83	46,00
4-6	1,619	41,23	52,86	47,84
6-8	1,611	42,10	50,59	47,13
8-10	1,658	43,62	51,88	47,53
10-12	1,628	43,24	49,45	45,31
12-14	1,633	43,08	47,92	44,20
14-16	1,630	43,96	58,31	55,53
16-18	1,636	43,36	54,37	52,75

38. Yao и соработниците опишале метода за квантитативна анализа на тиюреа базирана на реакција со I_2 .¹⁸



При постапката, се става 100 μL воден примерок на тиюреа, во 60 mL одделителна инка заедно со 10 mL пуфер pH=7 и 10 mL раствор од I_2 во CCl_4 со концентрација од 12 $\mu mol/dm^3$.

Содржината на одделителната инка се клумка и органскиот и неорганскиот слој се оставаат да се разделат. Органскиот слој, кој содржи вишок од I_2 , се префрла на површината од пиезоелектричен кристал кој е обложен со тенок слој од Au. I_2 се остава да се адсорбира на Au, CCl_4 се отстранува и се мери поместувањето на фреквенцијата. Следните податоци се за серија од стандарди на тиюреа.

[тиоуреа] (mol/dm^3)	Δf (Hz)
$3,00 \times 10^{-7}$	74,6
$5,00 \times 10^{-7}$	120
$7,00 \times 10^{-7}$	159
$9,00 \times 10^{-7}$	205
$15,00 \times 10^{-7}$	327
$25,00 \times 10^{-7}$	543
$35,00 \times 10^{-7}$	789
$50,00 \times 10^{-7}$	1089

(а) Карактеризирај ја методата во однос на работниот интервал, прикажан на слика 3.6 од поглавје 3. (б) Со примена на регресиона анализа, определи ја врската помеѓу поместувањето на фреквенцијата на кристалот и концентрацијата на тиюуреата. (в) Примерок што содржи непознато количество тиюреа е обработен по оваа постапка и дава Δf од 176 Hz. Колкава е моларната концентрација на тиюуреата во примерокот? (г) Каков е интервалот на доверба од 95%, за концентрацијата на тиюреа во овој примерок, за една паралелна проба?



83 ПРЕПОРАЧАНА ЛИТЕРАТУРА

Следните извори ја даваат историјата на гравиметријата.

Beck, C. M. "Classical Analysis: A Look at the Past, Present, and Future," Anal. Chem. 1991, 63, 993A–1003A.

Laitinen, H. A.; Ewing, G. W., eds. A History of Analytical Chemistry. The Division of Analytical Chemistry of the American Chemical Society: Washington, DC, 1977, pp. 10–24.

Во следните текстови се дадени дополнителни примери за неоргански и органски гравиметриски методи.

Bassett, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; et al. Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4th ed. Longman: London, 1981.

Erdey, L. Gravimetric Analysis, Pergamon: Oxford, 1965.

Steymark, A. Quantitative Organic Microanalysis, The Blakiston Co.: New York, 1951.

Следниот текст дава повеќе информации за термогравиметрија.

Wendlandt, W. W. Thermal Methods of Analysis, 2nd ed. Wiley: New York, 1986.

За преглед на масената спектрометрија со изотопско разредување погледни ја статијата:

Fassett, J. D.; Paulsen, P. J. "Isotope Dilution Mass Spectrometry for Accurate Elemental Analysis," Anal. Chem. 1989, 61, 643A–649A.



8S РЕФЕРЕНЦИ

1. Valcárcel, M.; Rios, A. *Analyst* **1995**, 120, 2291–2297.
2. (a) Moody, J. R.; Epstein, M. S. *Spectrochim. Acta* **1991**, 46B, 1571–1575. (b) Epstein, M. S. *Spectrochim. Acta* **1991**, 46B, 1583–1591.
3. Von Weimarn, P. P. *Chem. Revs.* **1925**, 2, 217.
4. Bassett, J.; Denney, R. C.; Jeffery, G. H.; et al. *Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 4th ed. Longman: London, 1981, p. 408.
5. Gordon, L.; Salutsky, M. L.; Willard, H. H. *Precipitation from Homogeneous Solution*, Wiley: New York, 1959.
6. Ward, R., ed. *Non-Stoichiometric Compounds (Ad. Chem. Ser. 39)*; American Chemical Society: Washington, DC, 1963.
7. Method 3500-Mg D as published in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed. American Public Health Association: Washington, DC, 1992, pp. 3–73 to 3–74.
8. Jungreis, E. *Spot Test Analysis*, 2nd ed. Wiley: New York, 1997.
9. Young, R. S. *Chemical Analysis in Extractive Metallurgy*, Griffen: London, 1971, pp. 302–304.
10. (a) Ward, M. D.; Buttry, D. A. *Science* **1990**, 249, 1000–1007; (b) Grate, J. W.; Martin, S. J.; White, R. M. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 940A–948A; (c) Grate, J. W.; Martin, S. J.; White, R. M. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 987A–996A.
11. Muratsugu, M.; Ohta, F.; Miya, Y. et al. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2933–2937.
12. Sinha, S. K.; Shome, S. C. *Anal. Chim. Acta* **1960**, 24, 33–36.
13. Adapted from Sorum, C. H.; Lagowski, J. J. *Introduction to Semimicro Qualitative Analysis*, 5th ed. Prentice-Hall: Englewood Cliffs, N. J., 1977, p. 285.
14. Grote, Z. *Anal. Chem.* **1941**, 122, 395.
15. Nawrocki, J.; Carr, P. W.; Annen, M. J.; et al. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 327, 261–266.
16. Data taken from the pamphlet *Fat Determination by SFE*, ISCO, Inc.: Lincoln, NE.
17. Delumyea, R. D.; McCleary, D. L. *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 172–173.
18. Yao, S. F.; He, F. J.; Nie, L. H. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 268, 311–314.



Поглавје 9

Титриметриски методи за анализа

Титриметријата, како аналитичка метода, каде се мери волуменот на реагенсот што стехиометриски реагира со аналитот, се појавува во почетокот на осумнаесетиот век. За разлика од гравиметрија, титриметријата како аналитичка техника, на почетокот не е широко прифатена. На крајот на деветнаесеттиот век, многу познати хемичари – аналитичари сè уште ја ставале гравиметрија на прво место во однос на титриметрија и малку од тогашните стандардни текстови вклучуваат титрациони методи. Но веќе на почетокот на дваесеттиот век, титриметријата започнува да ја заменува гравиметријата, за набрзо да стане најчесто употребуваната аналитичка метода.

Интересно е тоа што таложната гравиметрија се развила без соодветна на теоријата за талочење. Односот помеѓу исталожената маса и масата на аналитот, наречен гравиметриски фактор, експериментално се определувал користејќи позната маса на аналит (како надворешен стандард). Гравиметрискиот фактор не можел да се пресмета со користење на таложната стехиометриска реакција, бидејќи хемиските формули и атомските маси тогаш сè уште не биле достапни! За разлика од гравиметријата, развојот и прифаќањето на титриметријата се темелел на разбирањето на стехиометриската, термодинамичката и хемиската рамнотежа. На почетокот од дваесетиот век, точноста и прецизноста на титриметриските методи станале споредливи со оние на гравиметриските методи, со што титриметријата станала докажана аналитичка техника.

титриметрија

Секоја метода во која волуменот се користи како сигнал.

титрант

Реагенс додаден во растворувачот што го содржи анализот и чиј волумен претставува сигнал.

еквивалентна точка

Точка при титрацијата, во која анализот и титрантот реагираат во стехиометриски еквивалентни количества.

завршна точка

Точката при титрација, кога се престанува со додавање на титрантот.

индикатор

Обоено соединение, чија промена на обојувањето ја означува завршната точка при титрација.

титрациска грешка

Определена грешка при титрацијата, што се должи на разликата меѓу завршната точка и еквивалентната точка.

9.A Преглед на титриметријата

Титриметриските методи се класифицираат во четири групи, врз основа на типот на реакцијата каде се применуваат. Тоа се киселинско-базните титрации, во кои киселинскиот или базниот **титрант** реагира со аналит кој е база или киселина; комплексометриски титрации каде се одвива метал-лиганд реакција на образување комплекс; редокс титрации, каде што титрантот е оксидационен или редукиционен реагенс; и таложни титрации, во кои анализот и титрантот реагираа, при што се добива талог. Покрај хемиските разлики, сите титрации имаат повеќе заеднички карактеристики, што се разгледуваат во ова поглавје.

9.A.1 Еквивалентна точка и завршна точка

За титрацијата да биде точна, мора да се додаде стехиометриски еквивалентно количество на титрантот во растворот што го содржи анализот. Оваа стехиометриска смеса се нарекува **еквивалентна точка**. За разлика од таложната гравиметрија, каде што таложниот реагенс се додава во вишок, определување на точниот волумен на титрантот, потребен за да се достигне еквивалентната точка, е од суштинско значење. Производот од волуменот во еквивалентната точка, V_{eq} и концентрацијата на титрантот, C_T , ги дава моловите од титрантот кои реагираат со анализот.

$$\text{Молови на титрант} = V_{eq} \times C_T$$

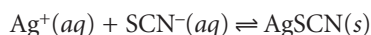
Ако е позната стехиометријата на титрациската реакција, може да се пресметаат моловите на анализот.

За жал, кај повеќето титрации, најчесто нема јасен сигнал при постигнување на еквивалентната точка. Всушност, се престанува со додавање на титрантот кога се добива **завршна точка**, по наш избор. Често оваа завршна точка е означена со промената на бојата на супстанца што е додадена во растворот што го содржи анализот. Овие супстанции се нарекуваат **индикатори**. Разликата помеѓу волуменот на завршната точка и оној на еквивалентната точка е т.н. определена грешка на методата, која најчесто се вика **титрациска грешка**. Ако волумените на завршната и еквивалентната точка се совпаѓаат, тогаш титрациската грешка е незначителна и може да се занемари. За добивање точни резултати со титрациска метода, пресуден е изборот на соодветна завршна точка.

9.A.2 Волуменот како сигнал*

Речиси сите хемиски реакции можат да послужат како титриметриски методи ако исполнуваат три услови. Првиот услов е сите реакции што го вклучуваат титрантот и анализот да се со познат стехиометриски однос. Ако не е така, тогаш моловите на титрантот потребни за добивање на завршната точка не можат да покажат колкаво количество на аналит се наоѓа во анализираниот примерок. Втор услов е титрациската реакција да се одвива брзо. Ако се додава титрант побрзо од одвивањето на реакцијата, тогаш завршната точка ќе ја надмине еквивалентната точка за значителна вредност. Конечно, мора да се достапни соодветни методи за определување на завршната точка со прифатлива мера на прецизност. Ова се важни ограничувања и затоа се применуваат неколку титрациони стратегии.

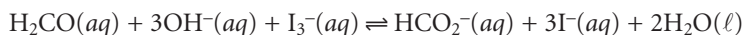
Едноставен пример на титрација е определување на Ag^+ со тиоцијанат, SCN^- како титрант.



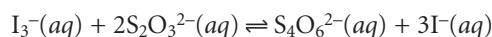
*Освен мерењето на волуменот на титрантот, може да се мери и неговата маса. Бидејќи густината на титрантот се изразува како маса врз волумен, масата на титрантот и волуменот на титрантот се пропорционални.

Овие реакции настануваат брзо и се со позната стехиометрија. Титрантот SCN^- се приготвува лесно користејќи KSCN . Во растворот што го содржи анализот се додава мало количество на Fe^{3+} , за да се забележи титрациската завршна точка. Црвено обоениот $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ комплекс ја означува завршната точка. Ова е еден пример за директна титрација бидејќи титрантот реагира со анализот.

Кога титрациската реакција е многу бавна, или нема погоден индикатор или не е можна директна титрациска реакција, тогаш се применуваат индиректни анализи. На пр. за определување на концентрацијата на формалдехид, H_2CO , во воден раствор. Реакција што се користи за оксидација на H_2CO со I_3^-

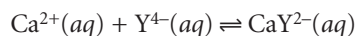


е погодна, но за директна титрација е многу бавна реакција. Затоа се додава познато количество на I_3^- во вишок и се остава реакцијата да заврши. Вишокот I_3^- потоа може да се титрира со тиосулфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

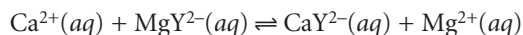


Овој тип на титрација се вика **повратна титрација**.

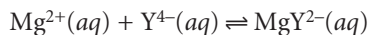
Калциумовите јони играат важна улога во повеќе важни водни еколошки системи. Директните определувања се темелат на реакција со лигандот -етилендиаминететраоцетна киселина (EDTA), означена како Y^{4-} .



Меѓутоа, често се случува да нема соодветен индикатор за оваа директна титрација. Но при реакција на Ca^{2+} со вишок од Mg^{2+} -EDTA комплекс

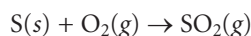


се добива еквивалентно количество од Mg^{2+} . Потоа ослободениот Mg^{2+} се титрира со EDTA

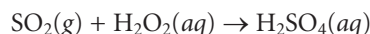


при што се добива погодна завршна точка. Преку титрираното количество на Mg^{2+} може индиректно да се пресмета количеството Ca^{2+} во примерокот. Бидејќи во овој случај се титрираат јони истиснати од анализот, овие титрации се наречени **титрации со истиснување**.

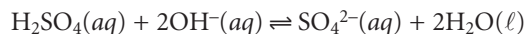
Кога не е можно да се изведе погодна реакција што го вклучува анализот, може да се генерираат друг вид хемиски видови, погодни за титрација. На пример, содржината на сулфур во јаглен може да се определи, применувајќи реакција на согорување при што сулфурот преминува во сулфур диоксид.



Издвоениот SO_2 се внесува во воден раствор на водород пероксид, H_2O_2 ,



и се добива сулфурна киселина која може да се титрира со NaOH ,



со која индиректно се определува сулфурот.

9A.3 Криви на титрација

За да се определи завршната точка, се следат некои својства на титрациската реакција, со точно позната вредност во еквивалентната точка. На пр., еквивалентната точка на титрација на HCl со NaOH се добива на $\text{pH} = 7$. Може да се најде завршната

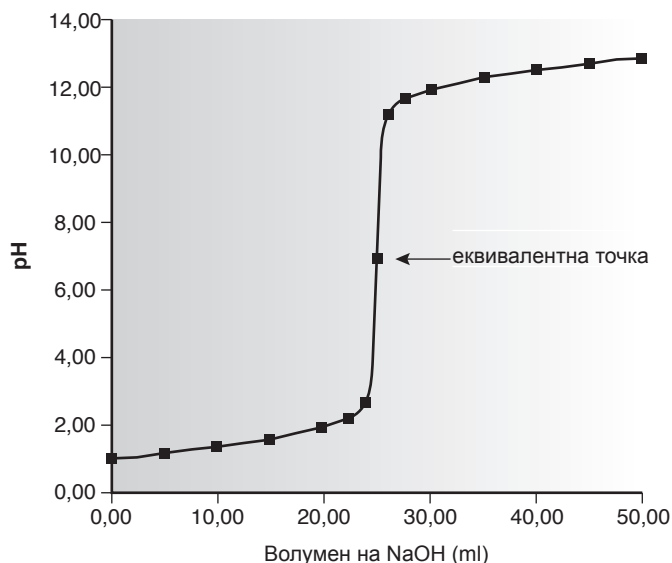
повратна титрација Титрација во која познат вишок реагенс се додава во раствор што го содржи анализот. По завршување на реакцијата со анализот, вишокот реагенс се определува со титрација.

Титрација со истиснување

Титрација во која анализот истиснува одредени видови на јони, најчесто од комплексите, а количеството на истиснатите јони се определува со титрација.

Слика 9.1

Киселинско–базна крива на титрација за 25,0 ml, 0,100 M HCl со 0,100 M NaOH.



точка следејќи го pH со стаклена електрода или со додавање на индикатор што ја менува бојата на pH = 7,0.

Да претпоставиме дека единствениот достапен индикатор ја менува бојата на pH = 6,8. Дали завршната точка е доволно блиску до еквивалентната точка, за да може титрациската грешка да се занемари? На ова прашање може да се одговори ако е познато како се менува pH во текот на титрацијата.

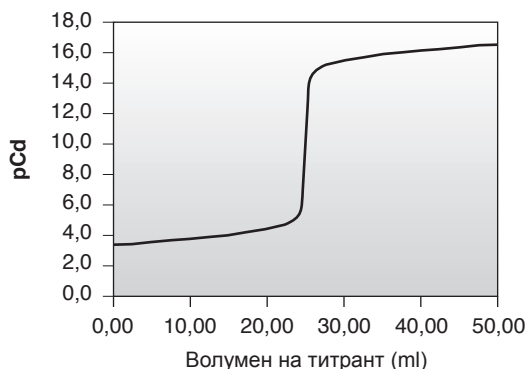
крива на титрација

График што го покажува текот на титрацијата како функција од волуменот на додадениот титрант.

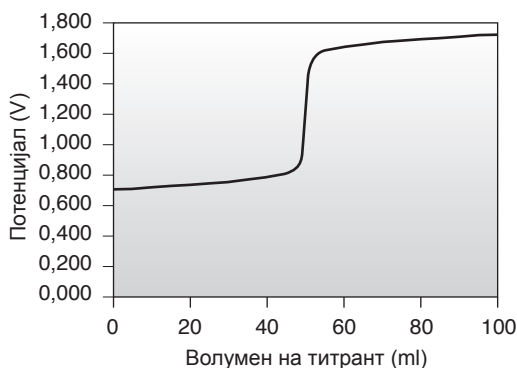
Кривата на титрација дава визуелна слика за некои својства, како што е промената на pH при додавање на титрант (слика 9.1). Можеме да ги мериме вредностите на оваа крива на титрација експериментално, вртнувајќи ја електродата во растворот што го содржи анализот, и следејќи го pH со додавање на титрант. Како што ќе биде покажано подоцна, може да се пресмета кривата, земајќи ја предвид реакцијата одговорна за промената на pH. Конструираниот крива може да се употреби за проценка на можната титрациска грешка. На пример, кривата на титрација на слика 9.1 покажува дека завршна точка на pH = 6,8 дава мала титрациска грешка. Но добивање на завршна точка при титрацијата, на pH = 11,6, од друга страна пак, дава неприфатливо голема титрациска грешка.

Кривата на титрација на слика 9.1 не се однесува единствено на киселинско–базна титрација. Секоја крива на титрација што ги следи промените на концентрацијата на хемиските видови во титрациската реакција (нанесени логаритамски) како функција од волуменот на титрантот, има сличен сигмоидален облик. Уште неколку примери се дадени на слика 9.2.

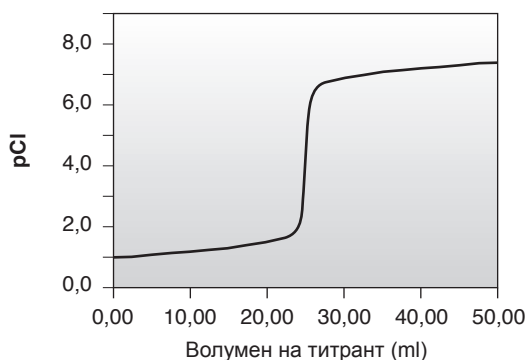
Концентрацијата не е единственото својство што може да се користи за да се конструира крива на титрација. Други параметри, како што се температурата и апсорбанцата, може да се користат ако во еквивалентната точка покажуваат значителна промена во вредноста. Многу титрациони реакции се егзотермни. Кога титрантот и анализот реагираат, температурата во системот рамномерно се зголемува. Титрацијата е завршена кога со додавање на титрант не се добива егзотермна реакција, и температурата се изедначува. Типична крива на титрација на температурата во однос на волуменот на титрантот е прикажана на слика 9.3. Кривата на титрација содржи два линеарни сегменти, чиј пресек ја определува еквивалентната точка.



а)



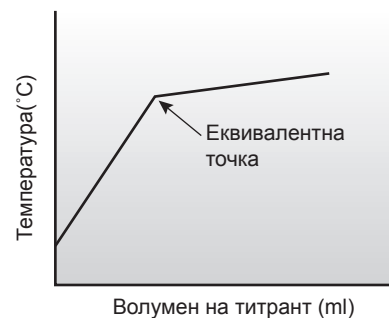
б)



в)

Слика 9.2

Пример за криви на (а) комплексометриска титрација, (б) редокс титрација и (в) таложна титрација.


Слика 9.3

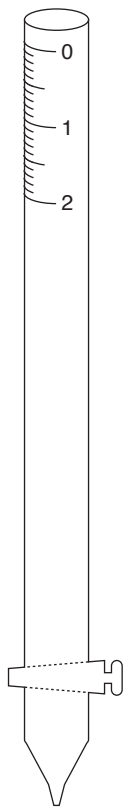
Пример за термометриска крива на титрација

9A.4 Бирети

При киселинско–базната титрација, најважен дел од приборот е оној што овозможува додавање на титрант во растворот што го содржи анализот. Најчесто користен начин за додавање на титрант е со бирета (слика 9.4). Биретата е долга, тенка, градуирана цевка, на која се наоѓа славина за додавање титрант. Кај бирети со помал дијаметар се добива подобро дефиниран менискус, со што се олеснува прецизното читање на волуменот на биретата. Биретите се достапни во повеќе големини и со различна прецизност на отчитување, (табела 9.1), при што изборот на биретата зависи од потребите на анализата што се прави. Точноста на биретата може да се подобри

бирета

Волуметриска сад што се користи за додавање на различни, но точно определени волумени на раствор.



Слика 9.4
Волуметриска бирета со градуирана скала.

Табела 9.1 Карактеристики на волуметриски бирети

Волумен (ml)	Класи*	Поделци (ml)	Толеранција (ml)
5	A	0,01	±0,01
	B	0,01	±0,02
10	A	0,02	±0,02
	B	0,02	±0,04
25	A	0,1	±0,03
	B	0,1	±0,06
50	A	0,1	±0,05
	B	0,1	±0,10
100	A	0,2	±0,10
	B	0,2	±0,20

*Карактеристики за класа А и класа В стакларија земени од Американскиот сојуз за тестирање на материјали (ASTM) E288, E542, и E694 стандарди.

со калибрирање на неколку помали волумени, користејќи слична метода како онаа опишана во поглавје 5 за калибрирање на пипети. На овој начин, додадениот волумен на титрантот може да се коригира за можните разлики во дијаметарот на биретата. Титрациите може да бидат автоматски, со користење на пумпа за додавање на титрант со константна брзина на протокот, и вентил за контрола на протокот (слика 9.5). Волуменот на додадениот титрант се определува множејќи ја брзината на протокот со поминатото време. Кај автоматската титрација, додатна предност е микрокомпјутерот што ги анализира и чува податоците од анализата.

киселинско–базна титрација
Титрација во која што реакцијата помеѓу аналитот и титрантот е киселинско – базна реакција.

9Б Титрации базирани на киселинско–базни реакции

Првите **киселинско–базни титрации** се користеле за определување на киселоста или базноста на растворот, и чистотата на карбонатите и земноалкалните оксиди. Пред 1800-та, во киселинско–базните титрации се користеле H_2SO_4 , HCl и HNO_3 , како киселински титранти, и K_2CO_3 и Na_2CO_3 како базни титранти. Завршните точки се определувале со користење на визуелни индикатори, како што е лакмус, кој е црвен за киселински раствори и син за базните раствори, или набљудувајќи до кога се ослободува CO_2 при неутрализација на CO_3^{2-} . Точноста на киселинско–базните титрации била прилично ограничена од применливоста на индикаторот и заради отсуството на јак базен титрант за анализа на слаби киселини.

Применливоста на киселинско–базната титриметрија се подобрила во 1846 кога бил употребен NaOH , како прв јак базен титрант. Развојот на синтезата на органските бои довел до повеќе нови индикатори. Првиот синтетизиран индикатор е фенолфталеин, во 1871 од Вауег и веќе од 1877 се користел како визуелен индикатор за киселинско–базни титрации. Наскоро се синтетизираат и други индикатори, како на пр. метил оранж. И покрај зголемената достапност на индикатори, тешко се правел соодветен изборот на индикатор, заради непостоење на теоријата на киселинско–базни реакции. Развивањето на теоријата за рамнотежа, кон крајот на деветнаесетиот век, довело до значителни подобрувања во разбирање на теоријата за киселинско–базната хемија, а со тоа и на киселинско–базната титриметрија.



Слика 9.5
Типичен инструмент
за изведба на
автоматизирана титрација.
Со дозвола од Fisher Scientific.

Со воведување на pH скалата од Sørensen, во 1909 се внел добар критериум за споредба на визуелните индикатори. Определувањето на киселинско-базните константи на дисоцијација овозможиле пресметување на теоретските криви на титрации, како што истакнал Вјеггум во 1914. За прв пат била предложена рационална метода за избор на визуелни индикатори, со што киселинско-базната титриметрија станала применлива алтернатива на гравиметријата.

9Б.1 Киселинско-базни криви на титрација

На почетокот на ова поглавје, беше кажано дека експериментално определената завршна точка треба да соодветствува со титрациската еквивалентна точка. За киселинско-базните титрации, еквивалентната точка се карактеризира со определено pH, што е функција од киселинско-базната јачина и од концентрацијата на аналитот и титрантот. Но, pH на завршната точка, може но не мора да одговара на pH на еквивалентната точка. За да се разбере односот помеѓу завршната точка и еквивалентната точка мора да се знае промената на pH во текот на титрацијата. Во овој дел е прикажано како се конструираат кривите на титрација, за неколку важни типови на киселинско-базни титрации.

Се користат рамнотежните пресметки дадени во поглавјето 6. Во ова поглавје ќе биде прикажано, и како да се нацрта приближна крива на титрација, користејќи мал број на едноставни пресметки.

Титрација на јака киселина и јака база Како прва крива на титрација е прикажана титрацијата на 50,0 ml на 0,100 M HCl од 0,200 M NaOH. За реакцијата на јака база со јака киселина, единствената важна рамнотежна реакција е



Првата задача при конструирање на крива на титрација е пресметувањето на волуменот на NaOH, потребен за да се добие еквивалентната точка. За еквивалентната точка, од реакцијата 9.1,

$$\text{Молови HCl} = \text{Молови NaOH}$$

или

$$c_a V_a = c_b V_b$$

каде што 'а' ја означува киселината, HCl, и 'b' ја означува базата, NaOH. Волуменот на NaOH потребен за да се добие еквивалентната точка е:

$$V_{\text{екв.точка}} = V_b = \frac{c_a V_a}{c_b} = \frac{(0,100\text{M})(50,0\text{ ml})}{(0,200\text{ M})} = 25,0\text{ ml}$$

Пред еквивалентната точка, HCl е присутна во вишок и pH е определена со концентрацијата на вишокот на HCl. На почеток, растворот е 0,100 M HCl. Бидејќи HCl е јака киселина, pH е:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] = -\log[\text{HCl}] = -\log(0,100) = 1,00$$

Рамнотежната константа за реакцијата 9.1 е $(K_w)^{-1}$, или $1,00 \times 10^{14}$. Заради нејзината голема вредност, се смета дека разгледуваната реакција 9.1 протекува до крај, на десно. По додавање на 10,0 ml NaOH, концентрацијата на вишокот од HCl изнесува

$$\begin{aligned} [\text{HCl}] &= \frac{\text{вишок молови HCl}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C V - C V}{V_a + V_b} \\ &= \frac{(0,100\text{ M})(50,0\text{ ml}) - (0,200\text{ M})(10,0\text{ ml})}{50,0\text{ ml} + 10,0\text{ ml}} = 0,050\text{ M} \end{aligned}$$

при што pH е 1,30.

Во еквивалентната точка, моловите на HCl се еднакви со моловите на NaOH. Бидејќи нема вишок ни од базата ни од киселината, pH се определува од дисоцијацијата на водата.

$$K_w = 1,00 \times 10^{-14} = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]^2$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1,00 \times 10^{-7}\text{ M}$$

Од тука, pH во еквивалентната точка е 7,00.

Конечно, за волумен на NaOH поголем од волуменот во еквивалентната точка, pH се определува од концентрацијата од вишокот на OH^- . На пример, ако се додаде 30,0 ml од титрант со концентрација на OH^-

Табела 9.2 Податоци за титрација на 50,00 ml на 0,100 M HCl со 0,0500 M NaOH

волумен (ml) на титрант	pH
0,00	1,00
5,00	1,14
10,00	1,30
15,00	1,51
20,00	1,85
22,00	2,08
24,00	2,57
25,00	7,00
26,00	11,42
28,00	11,89
30,00	12,50
35,00	12,37
40,00	12,52
45,00	12,62
50,00	12,70

$$\begin{aligned}
 [\text{OH}^-] &= \frac{\text{вишок молови NaOH}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} \\
 &= \frac{(0,200 \text{ M})(30,0 \text{ ml}) - (0,100 \text{ M})(50,0 \text{ ml})}{50,0 \text{ ml} + 30,0 \text{ ml}} = 0,0125 \text{ M}
 \end{aligned}$$

За да се најде концентрацијата на H_3O^+ , се користи изразот за K_w

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{1,00 \times 10^{-14}}{0,0125} = 8,00 \times 10^{-13}$$

при што се добива вредност за $\text{pH} = 12,10$. Во табела 9.2 и слика 9.1 се прикажани дополнителните резултати за оваа крива на титрација. При пресметување на крива за титрација на јака база со јака киселина, се постапува на ист начин, освен што вишокот на јака база е пред еквивалентната точка а јаката киселина е во вишок по еквивалентната точка.

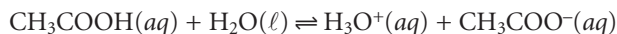
Титрација на слаба киселина со јака база Да разгледаме титрација на 50,0 ml од 0,100 M оцетна киселина, CH_3COOH , со 0,100 M NaOH. Повторно, се започнува со пресметување на волуменот на NaOH потребен за постигнување на еквивалентната точка,

$$\text{Молови } \text{CH}_3\text{COOH} = \text{Молови NaOH}$$

$$C_a V_a = C_b V_b$$

$$V_{\text{екв.точка}} = V_b = \frac{C_a V_a}{C_b} = \frac{(0,100 \text{ M})(50,0 \text{ ml})}{(0,100 \text{ M})} = 50,0 \text{ ml}$$

Пред да се додаде NaOH, треба да се пресмета pH на растворот на 0,100 M оцетната киселина. Бидејќи оцетна киселина е слаба киселина, pH се пресметува со методата објаснета во поглавје 6.

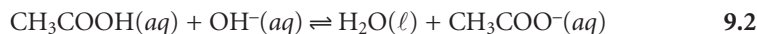


$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{(x)(x)}{0.100 - x} = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.32 \times 10^{-3}$$

На почетокот на титрацијата pH е 2,88.

Со додавање на NaOH, дел од оцетната киселина преминува во нејзината конјугирана база.



Било кој раствор што содржи споредливо количество на слаба киселина, HA, и нејзината конјугирана слаба база, е пуфер. Како што е прикажано во поглавје 6, користејќи ја Henderson – Hasselbalch-овата (Хендерсон – Хаселбалх) равенка може да се пресмета pH на пуферот.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Рамнотежната константа за реакција 9.2 е голема ($K = K_a/K_w = 1,75 \times 10^9$), затоа се смета дека оваа реакција оди до крај. Пред еквивалентната точка, концентрацијата на неизреагираната оцетна киселина е

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{\text{неизреагирани молови } \text{CH}_3\text{COOH}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

и концентрацијата на ацетатот е

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{\text{додадени молови NaOH}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

На пример, по додавање на 10,0 ml NaOH концентрациите на CH_3COOH и CH_3COO^- се

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{(0,100 \text{ M})(50,0 \text{ mL}) - (0,100 \text{ M})(10,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 10,0 \text{ mL}} = 0,0667 \text{ M}$$

$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{(0,100 \text{ M})(10,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 10,0 \text{ mL}} = 0,0167 \text{ M}$$

при што pH е

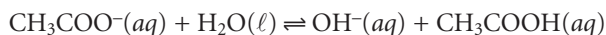
$$\text{pH} = 4,76 + \log \frac{0,0167}{0,0667} = 4,16$$

Со слична пресметка, по додавањето на 20,0 ml од NaOH, се добива pH кое изнесува 4,58.

Во еквивалентната точка, почетните моловите на оцетна киселина се еднакви со додадените молови на NaOH. Бидејќи нивната реакција протекува до крај, доминантен јон во растворот е CH_3COO^- , кој е слаба база. За да се пресмета pH, прво треба да се определи концентрацијата на CH_3COO^- .

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{\text{молови } \text{CH}_3\text{COOH}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{(0,100 \text{ M})(50,0 \text{ ml})}{50,0 \text{ ml} + 50,0 \text{ ml}} = 0,0500 \text{ M}$$

Оттука, како што е прикажано во поглавје 6, се пресметува pH за слаба база.



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{(x)(x)}{0,0500 - x} = 5,71 \times 10^{-10}$$

$$x = [\text{OH}^-] = 5,34 \times 10^{-6} \text{ M}$$

Концентрацијата на H_3O^+ , е $1,87 \times 10^{-9}$, или pH е 8,73.

По еквивалентната точка, NaOH е додаден во вишок, и pH се определува на сличен начин како и при титрација на јака киселина со јака база. На пример, по додавање на 60,0 ml од NaOH, концентрацијата на OH^- е

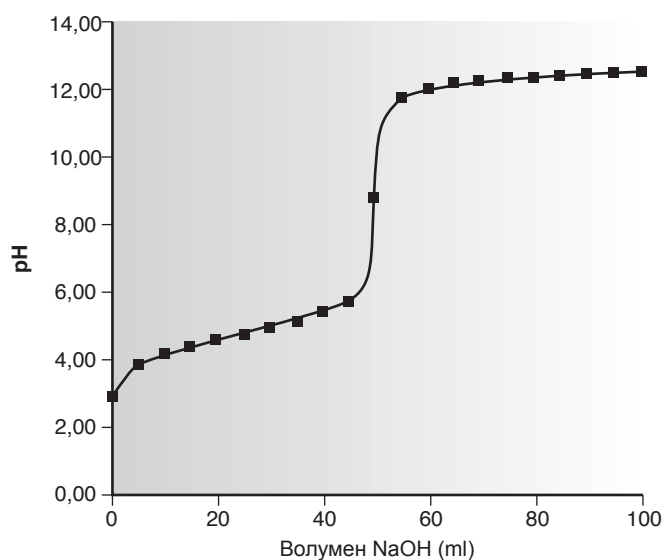
$$[\text{OH}^-] = \frac{(0,100 \text{ M})(60,0 \text{ mL}) - (0,100 \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 60,0 \text{ mL}} = 0,00909 \text{ M}$$

при што pH изнесува 11,96. Во табела 9.3 и слика 9.6 се дадени резултатите на оваа титрација. Пресметките за титрацијата на слаба база со јака киселина се слични, освен што почетната вредност за pH се определува од слабата база, pH во еквивалентната точка од конјугираната слаба киселина, и pH после еквивалентната точка од концентрацијата на вишокот од јаката киселина.

Табела 9.3

Податоци за титрација на 50,0 ml на 0,100 M оцетна киселина со 0,100 M NaOH

Волумен на NaOH (ml)	pH
0,00	2,88
5,00	3,81
10,00	4,16
15,00	4,39
20,00	4,58
25,00	4,76
30,00	4,94
35,00	5,13
40,00	5,36
45,00	5,71
48,00	6,14
50,00	8,73
52,00	11,29
55,00	11,68
60,00	11,96
65,00	12,12
70,00	12,22
75,00	12,30
80,00	12,36
85,00	12,41
90,00	12,46
95,00	12,49
100,00	12,52



Слика 9.6

Крива на титрација на 50,0 ml од 0,100 M оцетна киселина ($pK_a = 4,76$) со 0,100 M NaOH.

Ваквиот приод кон титрацијата на монопротонска слаба киселина со јака база, може да се прошири и за реакции кои вклучуваат полипротонски киселини или бази односно смеса од бази или смеси од киселини. Но со порастот на комплексноста на титрациите, потребните пресметки бараат сè повеќе време. Затоа не е за изненадување што се развиени голем број на алгебарски¹ и компјутерски² приоди, како помош при конструирањето на кривите на титрација.

Цртање на крива на киселинско–базна титрација При проценување на односот помеѓу еквивалентната и завршната точка, потребно е да се конструира приближна крива на титрација. Во ова поглавје е прикажана едноставна метода за скицирање на било која крива на титрација. Целта е да се скицира крива на титрација брзо, користејќи малку пресметки.

Брзо цртање на титрационата крива се постигнува употребувајќи го следниот приод. Со исклучок на почетната pH и pH во еквивалентната точка, pH на било која друга точка на кривата на титрација е определена било со вишокот од јака киселина или јака база, или од пуферот составен од слаба киселина или нејзината конјугирана база. Како што веќе беше прикажано, пресметувањето на pH на раствор што содржи вишок од јака киселина или јака база е едноставно.

pH на пуферот може лесно да се пресмета користејќи ја Хандерсон–Хаселбалховата равенка (Hendersonn–Hasselbalch). Ова пресметување може да се изостави, ако се направат следните претпоставки. Во поглавје 6, беше покажано дека пуферскиот pH интервал изнесува ± 1 pH од двете страни на пуферската pK_a . pH е на понискиот крај од овој опсег, $pH = pK_a - 1$, кога концентрацијата на слабата киселина е околу десет пати поголема од онаа на конјугираната слаба база. Пуферското pH на повисока граница, $pH = pK_a + 1$, е кога концентрацијата на слабата киселина е десет пати пониска од онаа на конјугираната слаба база. При титрацијата на слаба киселина или слаба база, пуферскиот регион се протега во интервал на волумени од околу 10 % од волуменот на еквивалентната точка до околу 90 % од волуменот на еквивалентната точка*.

Стратегијата за брзо скицирање на кривата на титрација е едноставна. Се започнува со цртање на оските, pH се поставува на y–оската и волуменот на титрантот на x–оската. Откако ќе се пресмета волуменот на титрантот во еквивалентната точка, се црта вертикална линија која ја сече x–оската. Потоа, се определува pH за два волумени пред еквивалентната точка и за два волумени по постигнување на еквивалентната точка. За да се заштеди време, се пресметуваат pH вредностите само кога се определени од вишокот на јаката киселина или јаката база. За слаби киселини или бази се користат граници на нивната пуферска област за да се проценат две точки. Прави линии се повлекуваат низ секоја двојка од точки, при што секоја линија ја сече вертикалната линија што го претставува волуменот на еквивалентната точка. Конечно, се поврзуваат трите линиски сегменти. Овој пристап е илустриран во пример 9.1, каде е дадена титрација на слаба киселина со јака база.

Пример

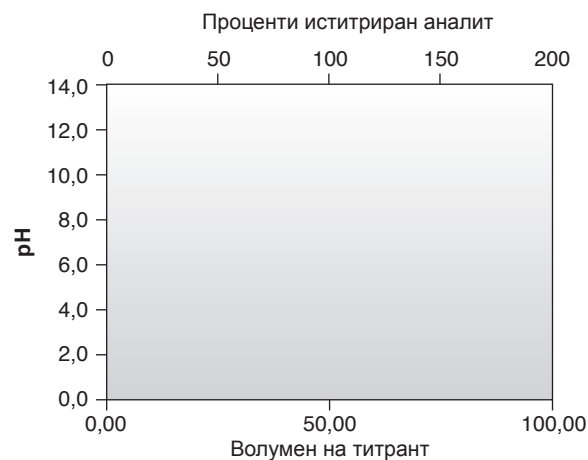
Пример 9.1

Скицирај крива на титрација за 50,0 ml на 0,100 M оцетна киселина со 0,100 M NaOH. Ова е истата титрација за која се пресметани вредностите на кривата на титрација (табела 9.3 и слика 9.6).

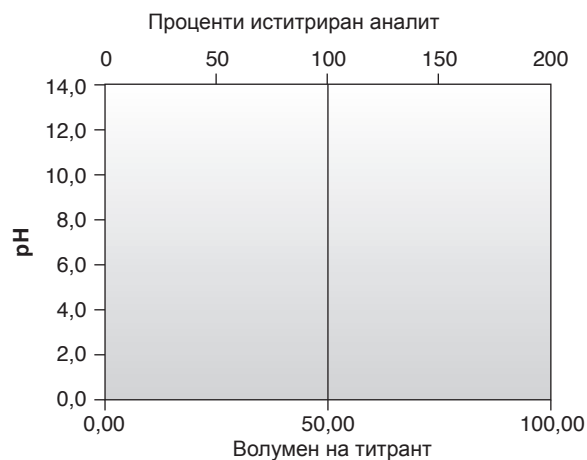
Решение

Прво се цртаат оски за кривата на титрација (слика 9.7 а). Волуменот на NaOH потребен за постигнување еквивалентната точка, како што е веќе покажано, е 50,0 ml, при што се црта вертикална линија која ја сече x–оската на тој волумен (слика 9.7 б).

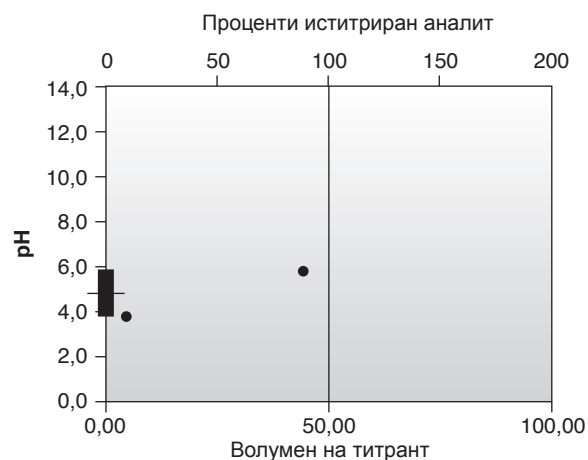
*Прашањето 4 на крајот од ова поглавје е задача која те наведува да размислиш зошто овие pH граници одговараат на околу 10 % и 90 % од волуменот на еквивалентната точка.



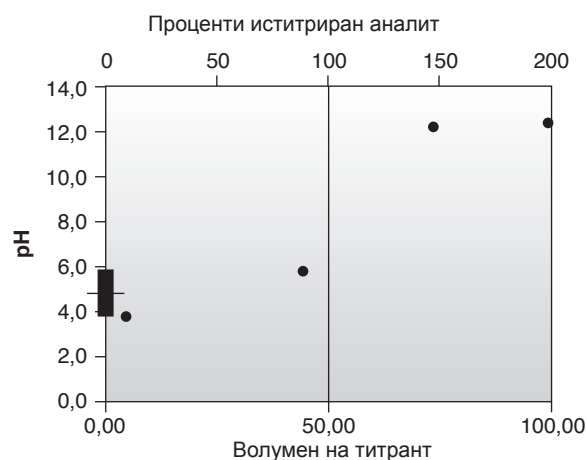
а)



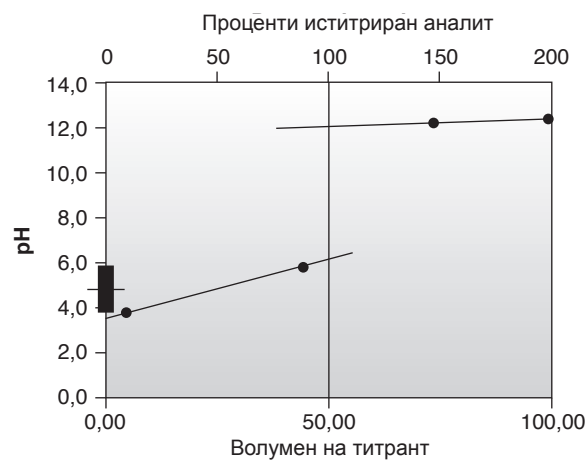
б)



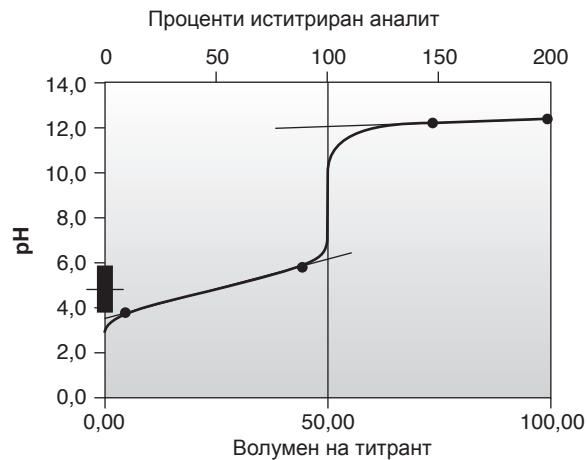
в)



г)



д)



р)

Слика 9.7

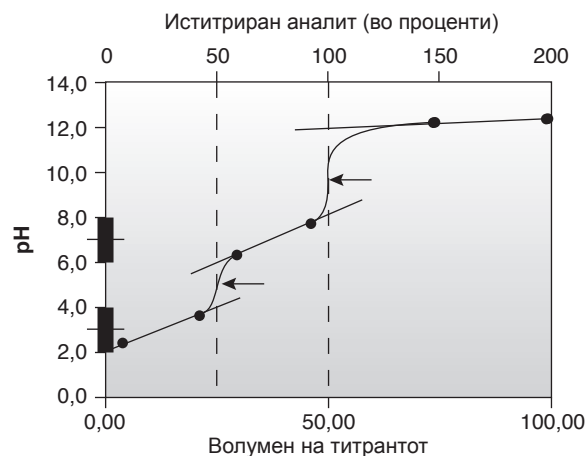
Како се црта крива на киселинско–базна титрација, види го текстот за објаснување.

Пред еквивалентната точка, титрантот е лимитирачки реагенс, а рН е контролиран од пуферот што содржи неизреагирана оцетна киселина и нејзина конјугирана база, ацетатен јон. рН границите за пуферскиот регион се добиваат нанесувајќи на скалестиот дијаграмот на оцетна киселина на у – оската (слика 9.7 в) и се нанесуваат соодветни точки на 10 % (5,0 ml) и 90 % (45,0 ml) од волуменот на еквивалентната точка.

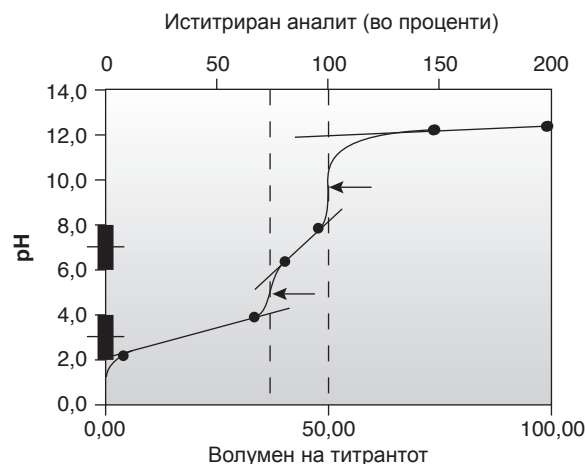
По постигнување на еквивалентната точка, рН е контролирано од концентрацијата на вишокот од NaOH. Повторно, оваа вредност веќе е пресметана. Користејќи ги вредностите од табела 9.3, се цртаат уште две точки.

Комплетно нацртана, приближната крива на титрација, се добива со цртање прави линии низ двете точки во пуферскиот регион и двете точки во регионот на вишокот од титрантот (слика 9.7 д). Конечно, три прави линии се поврзуваат во крива на титрација (слика 9.7 f).

Ова објаснување може да се искористи за да се скицира крива на титрација и за други киселинско–базни титрации, вклучувајќи ги оние што се однесуваат за повеќепротонски слаби киселини/базии или смеси од слаби киселини или базии (слика 9.8). На слика 9.8 а, како пример е дадена крива на титрација на дипротонска слаба



а)



б)

Слика 9.8

Скицирана се криви на титрација за (а) 50,00 ml од 0,0500 M дипротонска слаба киселина ($pK_{a1} = 3$, $pK_{a2} = 7$) со 0,100 M јака база; и (б) 50,00 ml на смеса од слаба киселина што содржи 0,075 M HA ($pK_{aHA} = 3$) и 0,025 M HB ($pK_{aHB} = 7$) со 0,100 M јака база. Точките кои се користат за цртање на кривата на титрација се претставени со (•). Еквивалентните точки се означени со стрелки.

киселина, H_2A , со јака база. За дипротонски аналит, се јавуваат две еквивалентни точки, за кои е потребен подеднаков волумен на титрантот. Пред првата еквивалентна точка, pH е контролиран од пуферот што содржи H_2A и HA^- , додека пуферот HA^-/A^{2-} го определува pH меѓу двете еквивалентни точки. По добивање на втората еквивалентна точка, pH е одраз на концентрацијата од вишокот на јаката база, како титрант.

На слика 9.8 б е дадена кривата на титрација на смеса од две слаби киселини: HA и HB. Повторно, се јавуваат две еквивалентни точки. Во овој случај, за еквивалентните точки не е потребен ист волумен на титрантот, бидејќи концентрацијата на HA е повисока од HB. Бидејќи HA е појака од двете слаби киселини, реагира прва, така што, пред да се добие првата еквивалентна точка, pH е контролирана од HA/A^- пуферот. Меѓу двете еквивалентни точки, pH е одраз на титрацијата на HB и е определена од HB/B^- пуферот. Конечно, после втората еквивалентна точка, вредноста на pH е определена од вишокот на јака база како титрант.

9Б.2 Избор и проценка на завршната точка

Во претходната секција беше потенцирана битната разлика помеѓу завршната и еквивалентната точка. Разликата меѓу овие два термини е особено важна и заслужува повторување. Еквивалентната точка се јавува кога реагираат стехиометриски еквивалентни количества од аналитот и титрантот. На пример, кога аналитот е трипротонска слаба киселина, при титрација со NaOH ќе се добијат три еквивалентни точки кои одговараат на додадените еден, два и три мола од OH^- , за секој мол на слабата киселина. Затоа, еквивалентната точка е теоретска вредност а не експериментална.

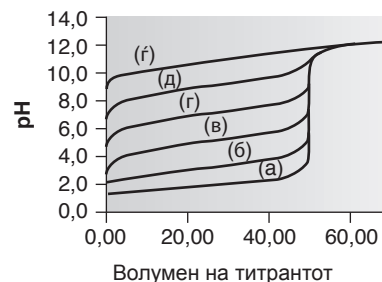
Завршната точка на титрација се определува експериментално и претставува најдобра проценка на соодветната еквивалентна точка. Било која разлика помеѓу еквивалентната и завршната точка е извор на определена грешка. Како што ќе биде покажано, можно е еквивалентната точка да нема соодветна завршна точка.

Каде е еквивалентната точка? Беше покажано како се пресметува еквивалентната точка за титрација на јака киселина со јака база, и за титрација на слаба киселина со јака база. Покажано беше и како се скицира крива на титрација со малку пресметки. Може ли да се определи еквивалентната точка без да се врши пресметувања? Одговорот, како што може да се претпостави, често е да!

Беше покажана,³ за повеќето киселинско-базни титрации, дека превојот, што лежи на најстрмиот дел на кривата на титрација, е многу блиску до еквивалентната точка. Превојот, всушност и претходи на еквивалентната точка, со грешка од приближно 0,1 % за слаби киселини или слаби бази, чии константи на дисоцијација се помали од 10^{-9} , или за многу разредени раствори. Еквивалентни точки, определени на овај начин се прикажани на кривите на титрација на слика 9.8.

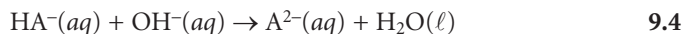
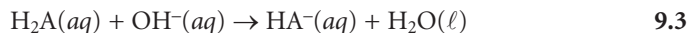
Основното ограничување, при користењето на кривата на титрација за определување на еквивалентната точка е тоа што превој мора да постои. Понекогаш не се јавува превој или пак е потешко да се забележи. На слика 9.9 е прикажано влијанието на константата на дисоцијација, K_a , на киселината, на изгледот на кривата на титрација, за слаба киселина со јака база како титрант. Превојот се забележува, кога константата на дисоцијација е поголема од 10^{-9} , но не и кога K_a е 10^{-11} .

Поинаква ситуација е кога превојот не е присутен или кога е тешко да се најде кога аналитот е полипротонска слаба киселина или база, чии што последователни константи на дисоцијација имаат слични вредности. Како пример, да го разгледаме примерот за титрација на дипротонска слаба киселина, H_2A , со NaOH. За време на титрацијата, се јавуваат две реакции.



Слика 9.9

Крива на титрација на 50,00 ml на 0,100 M слаба киселина со 0,100 M јака база. pK_a s на слабите киселини се (a) 1, (б) 3, (в) 5, (г) 7, (д) 9, (е) 11.

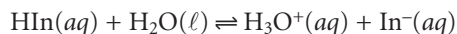


Ако реакцијата 9.3 заврши пред да започне реакцијата 9.4 се забележуваат два јасни превоја.

На слика 9.10 се прикажани кривите на титрација за три, дипротонски, слаби киселини. Кривата на титрација на малеинската киселина, со K_{a1} приближно 20000 пати поголема од K_{a2} , прикажува два јасни превоја. Малонската киселина, од друга страна, има константи на дисоцијација кои се разликуваат за фактор од околу 690. Иако на кривата на титрација на малонската киселина се забележуваат два превоја, првата не е толку јасна како кај малеинската киселина. Последната крива на титрација, за килибарната киселина, за која двете вредности за K_a се разликуваат со фактор 27, покажува еден превој што одговара на неутрализацијата на $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_4^-$ во $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$. Во општ случај, одвоени превои се забележуваат кога последователните константи на дисоцијација на киселината се разликуваат за фактор од околу 500 (ΔpK_a да е најмалку 2,7).

Определување на завршната точка со визуелен индикатор Една интересна група од слаби киселини и бази се деривати на органски бои. Бидејќи ваквите соединенија имаат најмалку една конјугирана киселинско – базна двојка, што е силно обоена, нивните титрации водат до промена и на pH и на бојата. Оваа промена на бојата може да служи како применлив начин за определување на завршната точка при титрација, под услов дека се јавува на еквивалентната точка на титрацијата.

pH на кој настанува промената на бојата на киселинско – базниот индикатор е определен со константа на дисоцијација на киселината. За било кој индикатор кој е монопротонска слаба киселина, HIn , настанува следната реакција на дисоцијација



за која што константата на рамнотежа е

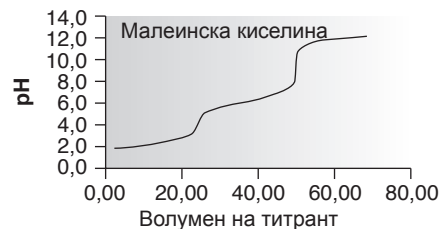
$$K_a = \frac{[\text{In}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HIn}]} \quad 9.5$$

Со користење на негативен декаден логаритам на левата и десна страна на равенката 9.5, и со преуредување, се добива познатата равенка за pH

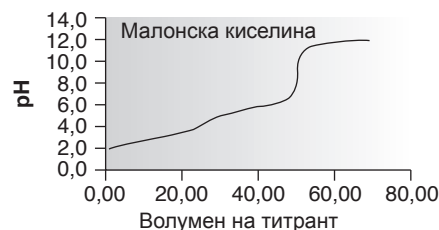
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad 9.6$$

Двете форми на индикаторот, HIn и In^- , имаат различно обојување. Бојата на растворот што го содржи индикаторот континуирано се менува, со намалување на концентрацијата на HIn , и со зголемување на концентрацијата на In^- . Под претпоставка дека и HIn и In^- може еднакво лесно да се определат, тогаш преминот помеѓу двете бои, е на средина кога нивните концентрации се идентични или кога pH е еднаква со $\text{p}K_a$ на индикаторот. Еквивалентната и завршната точка се совпаѓаат, ако се одбере индикатор, со $\text{p}K_a$ еднаква со pH на еквивалентната точка, и титрацијата се одвива токму додека бојата на индикаторот не се најде на половина пат помеѓу HIn и In^- . За жал, ретко е познат точниот pH на еквивалентната точка. Освен тоа, определувањето на местото кога концентрацијата на HIn и In^- е еднаква, може да биде тешко, ако промената на бојата не е многу изразена.

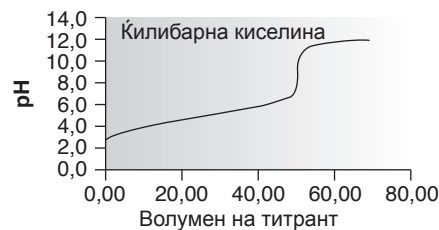
Можно е да се следи промената на бојата во даден интервал на pH, што еден просечен аналитичар може да ја забележи, ако се претпостави дека растворот од индикаторот е со боја на HIn секогаш кога неговата концентрацијата е за



а)



б)



в)

Слика 9.10

Криви на титрација за (а) малеинска киселина $\text{p}K_{a1} = 1,91$, $\text{p}K_{a2} = 6,33$; (б) малонска киселина $\text{p}K_{a1} = 2,85$, $\text{p}K_{a2} = 5,70$; (в) килибарна киселина $\text{p}K_{a1} = 4,21$, $\text{p}K_{a2} = 5,64$. Кривите на титрација се за 50,00 mL на 0,0500 M киселина со 0,100 M јака база. Еквивалентните точки за сите три титрации се добиваат со додаден 25,00 и 50,00 mL од титрантот.

десет пати поголема од онаа на In^- , а бојата од In^- ќе преовладува ако концентрацијата на HIn е за десет пати помала од In^- .

Ако овие неравенства се заменат во равенка 9.6

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{1}{10} = \text{p}K_a - 1$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{10}{1} = \text{p}K_a + 1$$

се добива дека индикаторот ја менува бојата во интервал од ± 1 pH единица на секоја страна од $\text{p}K_a$ (слика 9.11). Индикаторот ќе биде со боја од HIn кога pH е помала од $\text{p}K_a - 1$, а од In^- кога pH е поголема од $\text{p}K_a + 1$.

pH интервалот на индикаторот не мора да е рамномерно распределен на двете страни од индикаторската $\text{p}K_a$. Кај некои индикатори, само слабите киселини или слабите бази се обоени. За други пак индикатори, и слабите киселини и слабите бази се обоени, а едната форма може полесно да се види. Во двата случаи, pH интервалот е поместен кон pH нивото каде помалку обоената форма од индикаторот е застапена со повисока концентрација.

Некои чести киселинско – базни индикатори, заедно со нивните $\text{p}K_a$, промените на боите, и pH интервалите се дадени во табела 9.4.



Слика 9.11

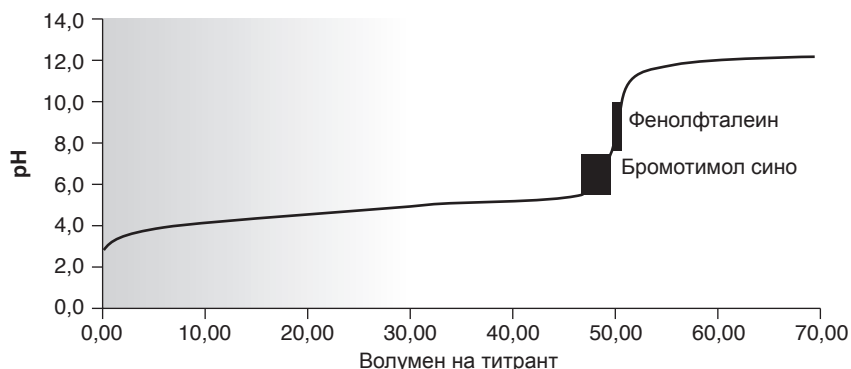
Скалест дијаграм во кој е прикажан pH интервал на типичен киселинско – базен индикатор и промените во боите.

Табела 9.4 Својства на некои индикатори, смеса на индикатори и фонски индикатори за киселинско – базни титрации

Индикатор	Боја на киселина	Боја на база	pH вредност	$\text{p}K_a$
крезол црвен	црвена	жолта	0,2 – 1,8	–
тимол сино	црвена	жолта	1,2 – 2,8	1,7
бромовенол сино	жолта	сина	3,0 – 4,6	4,1
метил оранж	црвена	портокалова	3,1 – 4,4	3,7
Конго црвено	плава	црвена	3,0 – 5,0	–
бромокрезол зелено	жолта	сина	3,8 – 5,4	4,7
метил црвено	црвена	жолта	4,2 – 6,3	5,0
бромокрезол виолетово	жолта	виолетова	5,2 – 6,8	6,1
литмус	црвена	сина	5,0 – 8,0	–
бромотимол сино	жолта	сина	6,0 – 7,6	7,1
фенол црвено	жолта	црвена	6,8 – 8,4	7,8
крезол црвено	жолта	црвена	7,2 – 8,8	8,2
тимол сино	жолта	сина	8,0 – 9,6	8,9
фенолфталеин	безбојна	црвена	8,3 – 10,0	9,6
ализарин жолто R	жолта	портокалово/ црвена	10,1 – 12,0	–
Смеса на индикатори		Боја на киселина	Боја на база	pH вредност
бромокрезол зелен и метил оранж		портокалова	сина – зелена	3,5 – 4,3
бромокрезол зелен и хлорофенол црвен		жолто – зелена	сина – виолетова	5,4 – 6,2
бромокрезол плава и фенол црвен		жолта	виолетова	7,2 – 7,6
Фонски индикатори		Боја на киселина	Боја на база	pH вредност
диметил жолто и метил син		сина – виолетова	зелена	3,2 – 3,4
метил црвено и метил син		црвено – виолетова	зелена	5,2 – 5,6
метил црвено и метил син		виолетово – син	зелена	6,8 – 7,3

Слика 9.12

Крива на титрација за 50,00 ml на 0,100 M CH_3COOH со 0,100 M NaOH , со даден pH интервал и волумените на титрантот, каде се очекува индикаторите бромотимол сино и фенолфталеин да ја променат бојата.



Во некои случаи, смеса на индикатори, што претставува смеса од два или повеќе киселинско – базни индикатори, обезбедува потесно подрачје за pH каде што се појавува промената на бојата. Неколку примери за смеси од индикатори се прикажани во средината од табела 9.4. Додавајќи неутрална фонска боја, како што е метиленско сино, може да се добие потесен интервал на pH, каде што индикаторот ја менува бојата (почеток на табела 9.4). Во овој случај, неутралната боја дава сиво обојување во средната точка на промената на бојата на индикаторот.

Релативно широкиот интервал на pH во кој индикаторот ја менува бојата дава дополнителни ограничувања на применливоста на титрацијата. За да се намали определената титрациска грешка, промената на бојата на индикаторот мора да настанува во интервалот на острата промена на pH, што се јавува блиску до еквивалентната точка. На слика 9.12 може да се види дека фенолфталеин е соодветен индикатор за титрација на 0,1 M оцетна киселина со 0,1 M NaOH . Бромотиол сино, од друга страна, не е соодветен индикатор бидејќи неговата промена на бојата започнува пред да се забележи остар скок на pH, што доведува до релативно голем волуменски интервал на промена. Раната промена на бојата ја зголемува можноста за добивање на погрешни резултати а интервалот за можните волумени за завршната точка ја зголемува можноста за добивање на непрецизни резултати.

Нужноста, индикаторот да ја менува бојата во најстримиот дел од кривата на титрација соодветствува со тврдењето дека не секоја еквивалентна точка има завршна точка. На пример, барањето на визуелен индикатор за првата еквивалентна точка при титрација на килибарната киселина (слика 9.10 в) е бесцелно, бидејќи разликата помеѓу еквивалентната и завршната точка води кон голема грешка на титрацијата.

Определување на завршна точка со следење на pH Поинаков приод во определувањето на титрациската завршна точка е преку следење на титрациската реакција со соодветен сензор кој го менува сигналот како функција од концентрацијата на анализот. Со цртање на графикот се добиваат податоците на титрациската крива. Потоа, завршната точка може да се определи од кривата на титрација со многу мала грешка.

Очигледен сензор за киселинско–базни титрации е pH електродата.* На пример, во табела 9.5 се дадени вредностите за pH и потрошениот волуменот на титрантот при титрација на слаба киселина со NaOH . Добиената крива на титрација, која уште се вика и потенциометриска крива на титрација, е прикажана на слика 9.13 а. Едноставна метода за наоѓање на завршната точка е со визуелно определување на местото на превојот од кривата на титрација. Но, ова е најмалку точната метода, особено ако наклонот на кривата на титрација во еквивалентната точка е мал.

* Види во поглавје 11 за повеќе детали околу pH електродите

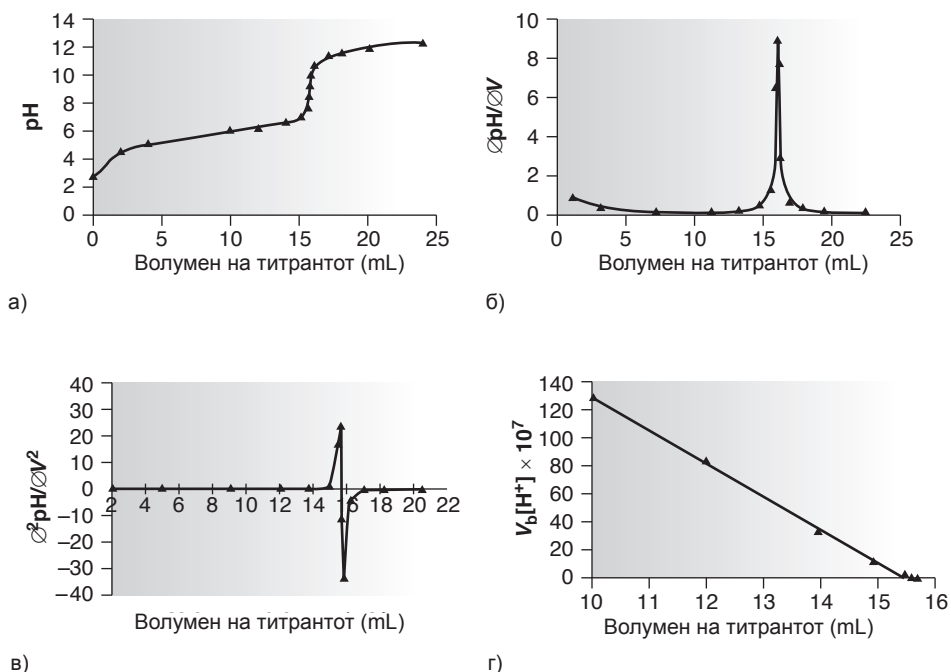
Табела 9.5 Податоци за титрација на слаба киселина со 0,100 M NaOH

Нормална титрација		Прв извод		Втор извод	
волумен (mL)	pH	волумен (mL)	$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V}$	волумен (mL)	$\frac{\Delta^2 \text{pH}}{\Delta V^2}$
0,00	2,89				
		1,00	0,815		
2,00	4,52			2,00	-0,273
		3,00	0,270		
4,00	5,06			5,00	-0,033
		7,00	0,138		
10,00	5,89			9,00	-0,002
		11,00	0,130		
12,00	6,15			12,00	0,055
		13,00	0,240		
14,00	6,63			13,75	0,140
		14,50	0,450		
15,00	7,08			14,88	1,19
		15,25	1,34		
15,50	7,75			15,40	17,2
		15,55	6,50		
15,60	8,40			15,60	24,0
		15,65	8,90		
15,70	9,29			15,70	-11,0
		15,75	7,80		
15,80	10,07			15,83	-32,8
		15,90	2,90		
16,00	10,65			16,20	-3,68
		16,50	0,690		
17,00	11,34			17,00	-0,400
		17,50	0,290		
18,00	11,63			18,25	-0,070
		19,00	0,185		
20,00	12,00			20,50	-0,027
		22,00	0,103		
24,00	12,41				

Друга метода за определување на завршната точка е од графикот на првиот или вториот извод од кривата на титрација. Наклонот на кривата на титрација добива максимална вредност на превојната точка. Значи, првиот извод на титрациската крива дава издвоен пик за секоја завршна точка. Првиот извод е приближно $\Delta \text{pH} / \Delta V$, каде ΔpH е промената на pH меѓу поединечните додавања на титрантот. На пример, почетната точка во првиот извод на титрациската крива за податоците од табела 9.5 е

$$\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta V} = \frac{4,52 - 2,89}{2,00 - 0,00} = 0,815$$

и е графички претставен како средна вредност од двата волумени (1,00 mL). Другите податоци за првиот извод на титрациската крива дадени во табела 9.5, графички се претставени на слика 9.13 б.

**Слика 9.13**

Криви на титрација на слаба киселина со 0,100 M NaOH – (а) нормална крива на титрација; (б) прв извод на крива на титрација; (в) втор извод на крива на титрација; (г) Гран график

Вториот извод на кривата на титрација е поприменлив од првиот извод, бидејќи завршната точка ја сече оската на волуменот на титрантот. Вториот извод е приближно $\Delta(\Delta\text{pH}/\Delta V)/\Delta V$, или $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$. За титрационите податоци дадени во табела 9.5, почетната точка во вториот извод на кривата на титрација е

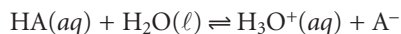
$$\frac{\Delta^2\text{pH}}{\Delta V^2} = \frac{0,270 - 0,815}{3,00 - 1,00} = -0,273$$

и е графички претставен како средна вредност од два волумени (2,00 mL). Податоците за вториот извод на кривата на титрација се дадени во табела 9.5 и графички на слика 9.13 в.

Методите со изводи се особено погодни за определување на завршните точки во мултипротонски и мултикомпонентни системи, каде што не е можна употребата на одделни визуелни индикатори за определување на завршната точка. Прецизноста на определувањето на завршната точка ги прави овие методи применливи во анализите на примероци со слабо дефинирани криви на титрација.

Методите со изводи се применливи само кога се обезбедени доволен број на податоци во текот на наглата промена на pH, блиску до еквивалентната точка. Обично, ова не е проблем кога титрацијата е пратена со автоматски титратор, особено кога се контролира компјутерски. Но, при рачното титрирање, во регионот на еквивалентната точка, често се добиваат само неколку точки заради ограничниот интервал на волуменот во кој настанува pH промената. Рачните титрации, од друга страна, обезбедуваат мноштво информации за малите промени во деловите од кривата на титрација пред и по еквивалентната точка.

Да ја разгледаме повторно титрацијата на монопротонска слаба киселина, HA, со јака база. Во секоја точка во текот на титрацијата, слабата киселина е во рамнотежа со H_3O^+ и A^-



при што се добива

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Пред еквивалентната точка, за волумените на титрантот во пуферскиот регион на кривата на титрација, концентрациите на HA и A⁻ се дадени со следните равенки

$$[HA] = \frac{\text{молови HA} - \text{додадени молови OH}^-}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b}$$

$$[A^-] = \frac{\text{додадени молови OH}^-}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_b V_b}{V_a + V_b}$$

Заменувајќи ја оваа равенка во K_a за HA, со преуредување се добива

$$K_a = \frac{[H_3O^+](C_b V_b)/(V_a + V_b)}{(C_a V_a - C_b V_b)/(V_a + V_b)}$$

$$= \frac{[H_3O^+] C_b V_b}{C_a V_a - C_b V_b}$$

$$K_a C_a V_a - K_a C_b V_b = [H_3O^+] C_b V_b$$

$$\frac{K_a C_a V_a}{C_b} - K_a V_b = [H_3O^+] V_b$$

Конечно, волуменот во еквивалентната точка е

$$V_{eq} = \frac{C_a V_a}{C_b}$$

при што се добива следната равенка

$$V_b \times [H_3O^+] = K_a \times V_{eq} - K_a \times V_b$$

За волумените од титрантот пред еквивалентната точка, графикот на V_b x [H₃O⁺] во однос на V_b е права линија, вредноста на отсечокот на ординатата е еднаков на волуменот на титрантот во завршната точка а коефициентот на правец е еднаква на -K_a^{*}. Резултатите за податоците од табела 9.5 се прикажани во табела 9.6 и графички на слика 9.13 г. Графиците како што се овие, што трансформираат дел од кривата на титрација во права линија, се викаат Гран (Gran) графици.

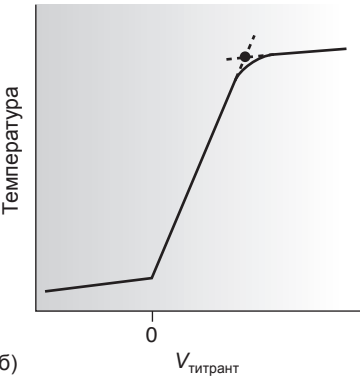
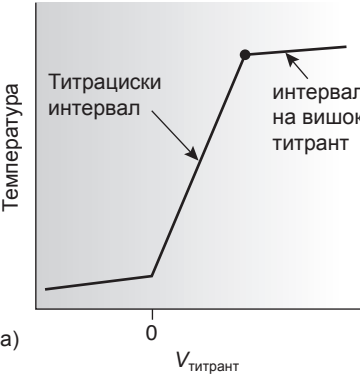
Определување на завршната точка со следење на температурата Реакцијата помеѓу киселина и база е егзотермна. Топлината предизвикана од реакцијата ја зголемува температурата на титрациската смеса. Текот на титрацијата, може да се следи следејќи ја промената на температурата.

Идеална термометриска крива на титрација (слика 9.14a) се состои од три јасни линеарни региони. Пред да се додаде титрант, било која промена на температурата се должи на ладењето или вриењето на растворот кој го содржи анализот. Додавајќи титрант се иницира егзотермна киселинско-базна реакција, при што доаѓа до зголемување на температурата. Овој дел од термометриската крива на титрација се вика титрациски интервал.

*Вредностите на K_a определени со оваа метода може да се со значителни грешки, ако влијанието на активитетот не е земен предвид.

Гран графици

Линеарни форми на титрациони криви.



Слика 9.14
Термометриски криви на титрација (а) идеална; (б) закривување на пресекот на интервалот на титрантот со интервал на вишок титрант. Еквивалентните точки се претставени со (•)

Табела 9.6 **Обработка на податоците од табела 9.5 во форма на Гран график**

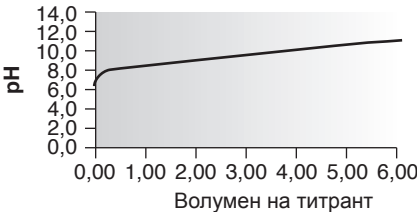
волумен (mL)	$V_b \times [\text{H}_3\text{O}^+] \times 10^7$
2,00	604
4,00	348
10,00	129
12,00	85,0
14,00	33,8
15,00	12,5
15,55	2,76
15,60	0,621
15,70	0,0805
15,80	0,0135

Температурата продолжува да расте со додавање на титрант до еквивалентната точка. По еквивалентната точка, било која промена на температурата се должи на разликата во температурата на растворот и на титрантот, и на енталпијата на разредување за вишокот титрант. Вистинските термометриски криви на титрација (слика 9.14 б) често покажуваат закривување во пресекот на титрацискиот интервал и интервалот за вишокот на титрантот, заради некомплетноста на неутрализацијата, или заради прекумерно разредување на анализот во текот на титрацијата. Вториот проблемот се намалува со употреба на титрант кој е од 10 до 100 пати поконцентриран од анализот, иако ова доведува до многу мали волумени на завршната точка и поголема релативна грешка.

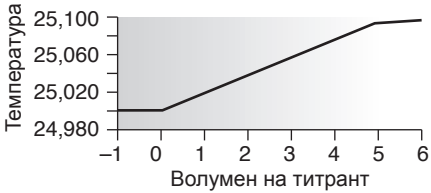
Завршната точка е прикажана во пресекот на титрацискиот интервал и интервалот од вишокот на титрант. Во идеализирана термометриска крива на титрација (види слика 9.14 а) лесно е да се најде завршната точка. Кога пресекот меѓу двете гранки е искривен, завршната точка се определува со екстраполација (слика 9.14 б).

Иако помалку користени, термометриските титрации имаат една очигледна предност над методите базирани на директни и индиректни следења на рН. Како што веќе е кажано, визуелните индикатори и потенциометриските криви на титрација се лимитирани од големините на соодветните рамнотежни константи. На пример, при титрација на борна киселина, H_3BO_3 , за која што K_a е $5,8 \times 10^{-10}$, се добива слабо дефинирана еквивалентна точка (слика 9.15а). Од друга страна, енталпијата на неутрализација за борната киселина со NaOH , е само за 23 % помала од таа за

Слика 9.15
Криви на титрација на 50,00 mL од 0,0100 M H_3BO_3 со 0,100 M NaOH добиени со следење на (а) рН и (б) температура.



а)



б)

јака киселина ($-42,7 \text{ kJ/mol}$ за H_3BO_3 во однос на $-55,6$ за HCl), резултирајќи со поволна термометриска крива на титрација (слика 9.15 б).

9Б.3 Титрации во неводни растворувачи

Досега, беа разгледувани киселини и бази во водни раствори. Водата, секако, е најчестиот растворувач во киселинско–базната титриметрија. Но, при разгледување на применливоста на титрацијатата, мора да се земе предвид и влијанието од растворувачот.

Константата на дисоцијација, (или автопротолиза) за растворувачот, SH , ја поврзува концентрацијата на протонираниот растворувач, SH_2^+ , со таа на депротонираниот растворувач, S^- . За амфотерни растворувачи, кои може да се однесуваат и како протон донори и како протон акцептори, реакцијата на автопротолиза е



каде равенката за рамнотежната константа е

$$K_s = [\text{SH}_2^+][\text{S}^-]$$

Се гледа дека K_w е само специфична форма на K_s за вода. pH на растворот претставува одраз на релативната застапеност на протонираниот растворувач

$$\text{pH} = -\log[\text{SH}_2^+]$$

каде pH на неутралниот растворувач е претставен како

$$\text{pH}_{\text{неут}} = \frac{1}{2} \text{p}K_s$$

Можеби, најочигледното ограничување што потекнува од K_s е промената на pH во текот на титрацијата. На пример, да разгледаме титрација на 50 mL раствор од 10^{-4} M јака киселина со еквимоларна концентрација на јака база. Пред еквивалентната точка, pH е определено со неиститрираната јака киселина, додека после еквивалентната точка, pH е определено од концентрацијата на вишокот од јака база. Во водни раствори, кога 90% од титрацијата е завршена, концентрацијата на H_3O^+ е

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_a + V_b} \\ &= \frac{(1 \times 10^{-4} \text{ M})(50 \text{ mL}) - (1 \times 10^{-4} \text{ M})(45 \text{ mL})}{50 + 45} = 5.3 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

што одговара на $\text{pH} = 5,3$. Кога титрацијата е 110% завршена, концентрацијата на OH^- е

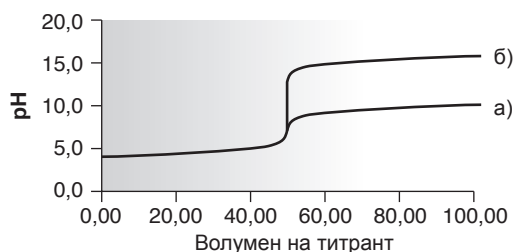
$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_a + V_b} \\ &= \frac{(1 \times 10^{-4} \text{ M})(55 \text{ mL}) - (1 \times 10^{-4} \text{ M})(50 \text{ mL})}{50 + 55} = 4,8 \times 10^{-6} \text{ M} \end{aligned}$$

или $\text{pOH} = 5,3$. Значи pH е

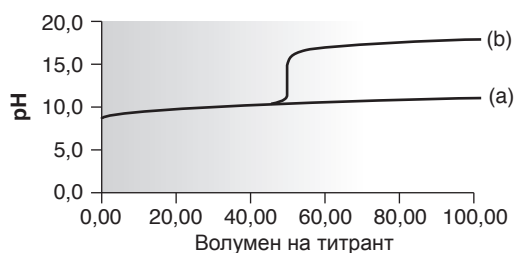
$$\text{pH} = \text{p}K_w - \text{pOH} = 14,0 - 5,3 = 8,7$$

Промената на pH , кога титрацијата протекува од 90% на 110% , е

$$\Delta \text{pH} = 8,7 - 5,3 = 3,4$$

**Слика 9.16**

Крива на титрација на 50,00 mL на 10^{-4} M HCl со 10^{-4} M NaOH во (а) вода, $K_w = 1 \times 10^{-14}$ и (б) неводен раствор, $K_s = 1 \times 10^{-20}$.

**Слика 9.17**

Криви на титрација за 50,00 mL на 0,100 M слаба киселина ($pK_a = 11$) со 0,100 M NaOH во (а) вода, $K_w = 1 \times 10^{-14}$; и (б) неводен раствор, $K_s = 1 \times 10^{-20}$. Кај кривата на титрација под (б), претпоставка е дека промената на растворувач не доведува до промената во константата на дисоцијација на слабата киселина.

Издначување

Киселините што се подобри протон донори од растворувачот се издначуваат со киселинската јачината на протонирањот растворувач; базите што се подобри протон акцептори од растворувачот се издначува со базната јачина на депротонирањот растворувач.

Ако истата титрација се одвива во неводен раствор со $K_s = 1 \times 10^{-20}$, pH за 90 % завршена титрацијата е сеуште 5,3. Но, кога е изведено 110 % од титрацијата, pH е

$$pH = pK_s - pOH = 20.0 - 5.3 = 14.7$$

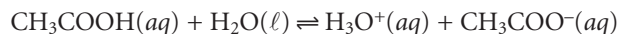
Во овој случај, промената на pH е

$$\Delta pH = 14.7 - 5.3 = 9.4$$

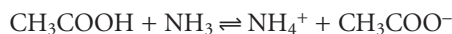
значително поголема од онаа кога титрацијата се одвива во вода. На слика 9.16 се дадени кривите на титрација во водни и во неводни растворувачи. Неводните растворувачи може да се користат и за да се зголеми промената на pH кога се титрираат слаби киселини или бази (слика 9.17).

Друг параметар што влијае на применливоста на титрацијата е константата на дисоцијација на киселините или базите што се титрираат. Повторно, растворувачот игра важна улога. Според Бренштед-Лориевото гледање на киселинско-базното однесување, јачината на било која киселина или база е мерка за способноста за пренесување на протонот од киселината на растворувачот, или од растворувачот на базата. На пример, најсилната киселина што постои во вода е H_3O^+ . Киселините HCl и HNO_3 се сметаат за јаки, бидејќи се подобри протон донори од H_3O^+ . Јаките киселини, во суштина, ги оддаваат сите нивни протони на водата, „издначувајќи ја“ својата јачините со онаа на H_3O^+ . Во друг растворувач, HCl и HNO_3 може да не се однесуваат како јаки киселини.

Кога оцетна киселина, која е слаба киселина, се стави во вода, реакцијата на дисоцијација



не се одвива во голема мерка, бидејќи ацетатниот анјон е појака база од водата а хидрониум јонот е појака киселина од оцетна киселина. Ако оцетната киселина се стави во растворувач кој е појака база од водата, како што е амонијакот, тогаш реакцијата



се одвива во значајна мерка. Всушност, во амонијак, и HCl и CH_3COOH се јаки киселини.

Ако сите други компоненти се еднакви, јачината на слабата киселина расте во растворувач што е побазен од водата, односно јачината на слабата база расте ако се користи растворувач со поголема киселост од водата. Во некои случаи се забележуваат и спротивни ефекти. На пример, pK_b за амонијак е 4,76 во вода и 6,40 во покиселата глацијална оцетна киселина. Спротивно на нашите очекувања, амонијакот е послаба база во покиселите растворувачи. Целосен опис за влијанието на растворувачот на pK_a на слаба киселина или на pK_b на слаба база, е надвор од ова поглавје. Но треба да се има предвид дека титрациите што не се изводливи во вода, може да бидат изводливи во поинаков растворувач.

9Б.4 Репрезентативна метода

Иако секоја киселинско-базна титриметриска метода има свои особености, определувањето на протеини во леб дава нагледен пример за типична постапка.

Метода 9.1

 Определување на протеин во леб⁴

Објаснување на методата. Квантитативните методи за анализа на протеини се темелат на определување на %w/w N во примерокот. Различните житни протеини содржат слични количества на азот па затоа експериментално определениот % w/w N се множи со фактор од 5,7 при што се добива %w/w протеин во примерокот (во просек има 5,7 g од житниот протеин за секој грам на азот). Азотот се определува со Келдаловата метода. Протеинот во примерокот од леб се оксидира во жешка концентрирана H_2SO_4 , при што азотот поминува во NH_4^+ . После алкализирање на растворот, NH_4^+ поминува во NH_3 , а амонијакот се дестилира во колба која содржи познато количество на стандардна јака киселина. На крај, вишокот на јаката киселина се определува со повратна титрација со титрант од стандардна јака база.

Постапка. 2,0 g примерок од леб, претходно исушен на воздух и иситнет до прав, се става во погодна колба за разложување, заедно со 0,7 g на HgO како катализатор, 10 g од K_2SO_4 и 25 ml концентрирана H_2SO_4 . Растворот се загрева до вриење а потоа се остава да врие на тивко сè додака течноста не се избистри а потоа се продолжува со загревање најмалку уште 30 мин. После ладење на температура пониска од собна температура, се додава 200 ml H_2O и 25 ml 4 % w/v K_2S за да се отстрани катализаторот Hg^{2+} . Се додава мало количество Zn гранули што служат како перли за рамномерно вриење и 25 g $NaOH$. Колбата брзо се поврзува со апаратурата за дестилација и NH_3 се дестирира во конусна колба со познато количество на стандардна HCl . Долниот крај на ладилото треба да е вронет во јаката киселина. После завршувањето на дестилацијата, се титрира вишокот на јаката киселина со стандарден раствор на $NaOH$ и притоа се користи метил црвено како визуелен индикатор.

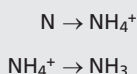
Прашања

1. Оксидирањето на протеинот го претвора азотот во NH_4^+ . Зошто количеството на азот не се определува со титрирање на NH_4^+ со јака база?

Постојат две причини поради кои не треба да се титрира амониум јонот. Прво, NH_4^+ е многу слаба киселина ($K_a = 5,7 \times 10^{-10}$) која при титрација со јака база дава слабо дефинирана завршна точка. Второ, и во случај завршната точка да може да се определи со прифатлива точност и прецизност, самата постапка бара додавање на значително количество H_2SO_4 . По завршувањето на оксидацијата, вишокот на H_2SO_4 ќе биде многу поголемо од добиено количеството NH_4^+ . Присуството на две киселини кои што многу се разликуваат во концентрацијата, води кон комплицирана анализа. Ако концентрацијата на титрантот е слична со онаа на H_2SO_4 , тогаш волуменот во еквивалентната точка за титрацијата на NH_4^+ може да е многу мал, за да се измери со голема точност. Но, ако концентрацијата на титрантот е слична со таа на NH_4^+ , потребниот волумен за неутрализирање на H_2SO_4 ќе биде несоодветно голем.

2. Амонијакот е испарливо соединение, што се докажува со неговиот јак мирис дури и во разредени раствори. Оваа испарливост може да е извор на грешка. Дали таа определена грешка е негативна или позитивна?

Претворањето на N во NH_3 се одвива во следните фази



Секое губење од NH_3 е губење од аналитот и тоа е негативно определена грешка.

- продолжува

продолжува од стр. 297

Дискусија за постапките кои се преземаат во постапката за минимизирање на оваа определена грешка.

Се преземаат три специфични постапки за да се намали губитокот на амонијакот: (1) растворот се лади на температура пониска од собната, пред додавањето на NaOH; (2) колбата за разложување брзо се поврзува со апаратурата за дестилација, по додавање на NaOH; и (3) крајот на кондензаторот од апаратурата за дестилација се вронува во HCl за да се овозможи реакција на амонијакот со HCl пред да се изгуби преку испарување.

3. Како K_2S го отстранува Hg^{2+} и зошто е тоа важно?

Додавањето на сулфиди таложи Hg^{2+} како HgS . Ова е битно затоа што NH_3 формира стабилни комплекси со голем број на метални јони, влучувајќи го и Hg^{2+} . NH_3 што е комплексиран со Hg^{2+} нема да дестилира, давајќи нов извор на определена грешка.

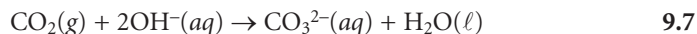
9Б.5 Квантитативни примени

Иако многу од квантитативни примени на киселинско–базната титриметрија се заменети со други аналитички методи, неколку важни примени продолжуваат да бидат на списокот на стандардни методи. Во овој дел ќе бидат разгледани општите примени на киселинско–базната титриметрија за анализа на неоргански и органски соединенија, со акцент на примената во еколошките и клиничките анализи. Но на почетокот, ќе биде разгледан изборот и стандардизацијата на киселинските и базни титранти.

Избор и стандардизирање на титрант Најчестите киселинско–базни титранти не се достапни како примарни стандарди и треба да се стандардизираат пред примената во квантитативните анализи. Стандардизирањето се постигнува титрирајќи ги со познато количество од киселински или базен примарен стандард.

Кај најголемиот број титрации на базни аналити, во водни и неводни растворовачи, како титранти се користат HCl, $HClO_4$ или H_2SO_4 . Растворите на овие титранти најчесто се приготвуваат со разредување на комерцијално достапните концентрирани раствори и се стабилни за подолг временски период. Концентрацијата на концентрираните киселини е само приближно позната*, па затоа концентрацијата на титрантот се определува преку титрација со еден од примарните стандардни слаби бази, дадени во табела 9.7.

Најчестата силна база за титирање на киселински аналити во водни раствори е NaOH. Натриум хидроксидот е достапен во цврста состојба, но и како приближно 50 % w/v раствор. Растворите на NaOH може да се стандардизираат со било кој од примарените стандарди на слаби киселини дадени во табела 9.7. Но, стандардизирањето на NaOH, може да биде усложнето заради онечистување, резултат на следната реакција меѓу CO_2 и OH^-



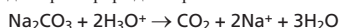
Во присуство на CO_2 , волуменот на употребениот NaOH при титрацијата е поголем од оној потребен за неутрализација на примарениот стандард, бидејќи дел од OH^- реагира со CO_2 .

*Минималните концентрации се 12,1 M HCl; 11,7 M $HClO_4$, и 18,0 M H_2SO_4 .

Табела 9.7 Избрани примарни стандарди за стандардизирање на јака киселина и јака база како титранти

Стандардизирање на киселински титранти, Титрациска реакција		
Примарен стандард		Коментар
Na ₂ CO ₃	Na ₂ CO ₃ + 2H ₃ O ⁺ → H ₂ CO ₃ + 2Na ⁺ + 2H ₂ O	a
TRIS	(HOCH ₂) ₃ CNH ₂ + H ₃ O ⁺ → (HOCH ₂) ₃ CNH ₃ ⁺ + H ₂ O	b
Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇ + 2H ₃ O ⁺ + 3H ₂ O → 2Na ⁺ + 4H ₃ BO ₃	
Стандардизирање на базни титранти Титрациска реакција		
Примарен стандард		Коментар
KHC ₈ H ₄ O ₄	KHC ₈ H ₄ O ₄ + OH ⁻ → K ⁺ + C ₈ H ₄ O ₄ ²⁻ + H ₂ O	c
C ₆ H ₅ COOH	C ₆ H ₅ COOH + OH ⁻ → C ₆ H ₅ COO ⁻ + H ₂ O	d
KH(IO ₃) ₂	KH(IO ₃) ₂ + OH ⁻ → K ⁺ + 2IO ₃ ⁻ + H ₂ O	

^a се добива подобра завршната точка за оваа титрација, ако се титрира до втората еквивалентна точка; растворот да се провери за да се отстрани CO₂; и да се ретитрира до втората еквивалентна точка. Во овој случај, реакцијата е



^b TRIS стандард за *tris*-(хидроксиметил)аминометан.

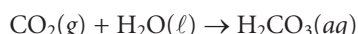
^c KHC₈H₄O₄ е исто позната како калиум хидроген фталат, КНП.

^d Заради слабата растворливост во вода, бензоевата киселина се раствора во мала количина на етанол пред да се разреди со вода.

Затоа, пресметаната концентрација на OH⁻ е прениска. Ова не претставува проблем за титрациите со NaOH ако завршната точка е ограничена на pH помало од 6. Под оваа вредност за pH, CO₃²⁻ што се добива во реакција 9.7, реагира со H₃O⁺ и се добива јаглеродна киселина.

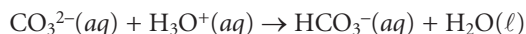


Реакциите 9.7 и 9.8 даваат вкупна реакција

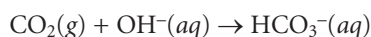


која не вклучува OH⁻. Под овие услови, присуството на CO₂ не влијае на количеството на OH⁻ што се користи во титрацијата и не претставува извор на определена грешка.

На pH помеѓу 6 и 10, за неутрализација на CO₃²⁻ е потребен само еден протон



и вкупната реакција меѓу CO₂ и OH⁻ е



Во овие услови, дел од OH⁻ се троши за неутрализација со CO₂. Резултатот на ова е определена грешка во концентрацијата на титрантот. Ако се користи титрантот за анализа на аналит, што има иста pH вредност на завршната точка како и примарниот стандард што се користел во текот на стандардизација, тогаш определените грешки при стандардизација, се поништуваат со грешката на анализата, и резултатите може сеуште да бидат прецизни.

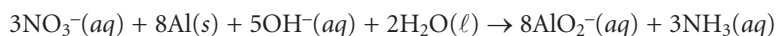
Цврстиот NaOH е секогаш онечистен со карбонати, заради контакт со атмосферата и не може да се употреби за приготвување на раствори на NaOH, што не содржат карбонати. Растворите на NaOH што не содржат карбонати се подготвуваат од 50 % w/v NaOH, бидејќи Na₂CO₃ е нерастворлив во концентриран NaOH. Кога CO₂ е апсорбиран, Na₂CO₃ се таложи на дното од садот, ослободувајќи бескарбонатен

NaOH. Разредувањето мора да се прави со вода, од која е отстранет CO_2 . Со кратко вриење на водата се ослободува CO_2 и по ладењето, може да се користи за приготвување на бескарбонатен раствор на NaOH. Ако се води сметка да се иабегнува контакт со атмосферата, растворот на бескарбонатен NaOH е релативно стабилен кога се чува во полиетиленски шишиња. Стандардните раствори на натриум хидроксид не треба да се чуваат во стаклени шишиња, бидејќи NaOH реагира со стаклото и образува силикати.

Неорганска анализа Киселинско–базната титриметрија е стандардна метода за квантитативни анализи за повеќе неоргански киселини и бази. Стандардните раствори на NaOH може да се користат во анализи за неоргански киселини, како што се H_3PO_4 или H_3AsO_4 , додека стандардни раствори на HCl може да се користат за анализа на неоргански бази како што е Na_2CO_3 .

Неорганските киселини и бази што се преслаби за анализа со водни киселинско–базни титрации, може да се анализираат користејќи поинаков растворувач или со индиректна анализа. На пример, прецизноста при титрирање на борна киселина, H_3BO_3 , со NaOH е намалена заради малата константа на дисоцијација на борна киселина, $5,8 \times 10^{-10}$. Но јачината на борна киселина се наголемува со додавање на манитол во растворот, бидејќи се формира комплекс со боратниот јон. Зголемувањето на K_a до приближно $1,5 \times 10^{-4}$ води до остра завршна точка и попрецизна титрација. Слично, анализата на амониум солите е комплицирана заради малата константа на дисоцијација од $5,7 \times 10^{-10}$ за NH_4^+ . Во овој случај, NH_4^+ може да се претвори во NH_3 при неутрализација со јака база. NH_3 , за кој K_b е $1,8 \times 10^{-5}$, потоа се отстранува со дестилација и се титрира со стандардна јака киселина како титрант.

Неорганските аналити што се неутрални во водни раствори, може сеуште да се анализираат, ако се претворат во киселина или база. На пример, NO_3^- може квантитативно да се анализира ако се редуцира до NH_3 во силно алкални раствори, користејќи Дјуардова легура (Devarda's), која претставува смеса на 50 % w/w Cu, 45 % w/w Al, 5 % w/w Zn.



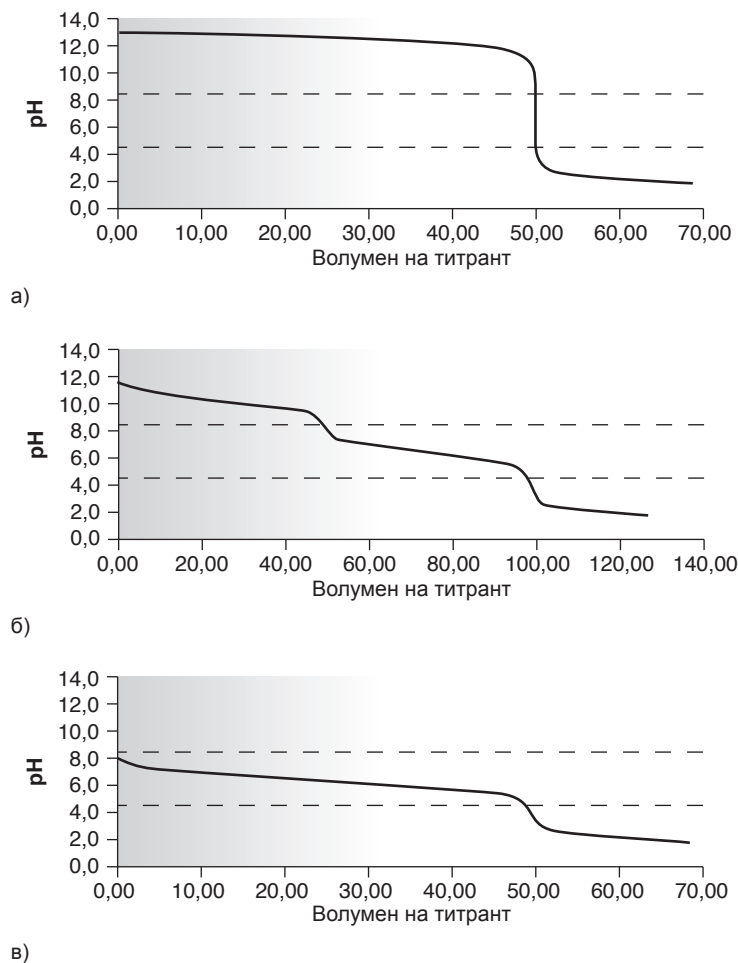
NH_3 се отстранува со дестилација и се титрира со HCl. Алтернативно, NO_3^- може да се титрира како слаба база во киселински неводен растворувач, како што е анхидрид на оцетната киселина, користејќи HClO_4 како титрант.

Киселинско–базната титриметрија продолжува да биде на списокот на стандардни методи за определување на **алкалноста**, киселоста, и слободен CO_2 во вода и анализата на отпадни води. **Алкалноста** е мерка за капацитетот на примерок од вода за неутрализација на киселини и се должи пред сè на OH^- ; HCO_3^- и CO_3^{2-} формите, иако и други слаби бази, како што се фосфати, може да придонесат во вкупната алкалност. Вкупната алкалност се определува со титрација со стандарден раствор од HCl или H_2SO_4 до определена завршна точка, на $\text{pH} = 4,5$, или до завршна точка со бромокрезол зелено. Алкалноста се пресметува како милиграми CaCO_3 на литар.

Кога изворот на алкалноста е ограничен на OH^- ; HCO_3^- и CO_3^{2-} , обете титрации, на $\text{pH} = 4,5$ (завршната точка со бромокрезол зелено) и $\text{pH} = 8,3$ (завршна точка со фенолфталеин или метакрезол пурпур) може да се користат за определување на присутните хемиски видови, како и нивните одделни концентрации. Кривите на титрација за OH^- ; HCO_3^- и CO_3^{2-} , се дадени на слика 9.18. За раствори што содржат само OH^- , волумените на јаки киселини, потребни за постигнување на двете завршни точки се идентични. Ако растворот содржи само HCO_3^- , волуменот на јаката киселина потребен за добивање на завршната точка на $\text{pH} = 8,3$ е нула, додека пак за завршната точка на $\text{pH} = 4,5$ волуменот е повеќе од нула. Кога единствен извор на алкалност е CO_3^{2-} , волуменот на јаката киселина потребен за да се добие завршната точка на $\text{pH} = 4,5$ е два пати поголем од оној потрошен за добивање на завршната точка на $\text{pH} = 8,3$.

алкалност

Мерка на способноста на водата за неутрализирање на киселина.


Слика 9.18

Крива на титрација на (а) 50,00 mL на 0,100 M NaOH со 0,100 M HCl; (б) 50,00 mL од 0,100 M Na₂CO₃ со 0,100 M HCl; и (в) 50,00 mL на 0,100 M NaHCO₃ со HCl. Испрекинатите линии ги покажуваат завршните точки на pH = 8,3 и pH = 4,5.

Анализи на смеси на алкалните OH⁻ и CO₃²⁻, или HCO₃⁻ и CO₃²⁻, се исто така, можни. Да го разгледаме примерот на смеса од OH⁻ и CO₃²⁻. Волуменот на јака киселина потребен за титрација на OH⁻ ќе биде ист, независно дали завршната точка е на pH = 8,3 или pH = 4,5. CO₃²⁻ се титрира до завршна точка pH = 4,5, со двапати повеќе јака киселина споредена со волуменот за титрација на pH = 8,3. Оттука, за смеса на овие два јони, потребниот волумен од јаката киселина за завршна точка на pH = 4,5 е помалку од два пати од оној потребен за завршната точка на pH = 8,3. За смеса од HCO₃⁻ и CO₃²⁻, со слично размислување се заклучува дека потребниот волумен од јаката киселина, за завршна точка на pH = 4,5 е повеќе од два пати од оној потребен за завршната точка на pH = 8,3. Во растворите кои содржат OH⁻ и HCO₃⁻, алкалноста не е стабилна заради образувањето на CO₃²⁻ и не постои. Во табела 9.8 е даден преглед на релациите помеѓу потеклото на алкалноста и волуменот на титрантот потребен за да постигнување на двете завршни точки.

Ацидитет е мерка на капацитетот на водата за неутрализирање на база и пригодно е раздвоен на ацидитет на јака киселина и ацидитет на слаба киселина. Ацидитетот на јаки киселини се должи на присуството на неоргански киселини, како што се HCl, HNO₃, H₂SO₄, и често се сретнува во индустриски отпадни материи и главните одводи во рудниците. Ацидитет на слаби киселина најчесто потекнува од образувањето на H₂CO₃ од растворениот CO₂, но вклучува и дел од хидролизирани

ацидитет

Мерка на способноста на водата за неутрализирање на база.

Табела 9.8 Врска меѓу волумените на завршната точка и потеклото на алкалност

потекло на алкалност	Врска помеѓу волумените во завршната точка
OH ⁻	$V_{pH\ 4.5} = V_{pH\ 8.3}$
CO ₃ ²⁻	$V_{pH\ 4.5} = 2 \times V_{pH\ 8.3}$
HCO ₃ ⁻	$V_{pH\ 8.3} = 0; V_{pH\ 4.5} > 0$
OH ⁻ и CO ₃ ²⁻	$V_{pH\ 4.5} < 2 \times V_{pH\ 8.3}$
CO ₃ ²⁻ и HCO ₃ ⁻	$V_{pH\ 4.5} > 2 \times V_{pH\ 8.3}$

метални јони како што се Fe³⁺, Al³⁺ и Mn²⁺. Оваа киселост, додатно, може да вклучува и органски киселини.

Ацидитетот се определува, титрирајќи со стандарден раствор од NaOH до определени завршни точки на pH = 3,7 и pH = 8,3. Овие завршни точки се определуваат потенциометриски со pH метар или користејќи соодветен индикатор (бромофенол сино за pH = 3,7, и метакрезол пурпур или фенолфталеин за pH = 8,3). Титрирајќи до pH = 3,7 се обезбедува мерка за ацидитетот * за јаки киселини а титрирајќи до pH = 8,3 се добива мерка за вкупниот и ацидитетот. Ацидитетот на слабите киселини се добива како индиректна разлика од вкупниот и ацидитет на јаките киселини. Резултатите се прикажуваат како милиграми на CaCO₃ на литар, што може да се неутрализираат од ацидитетот на еден примерок вода. Алтернативно, за определување за јак и слаб ацидитет, се користи потенциометриска крива на титрација и се применува методологијата на користење на Gran график за определување на двете еквивалентни точки. Овај пристап се користи на пример, за определување на ацидитетот во атмосферски аеросоли.⁵

Водата, во контакт со атмосферата или карбонатни седименти, содржи растворен или слободен CO₂ кој е во рамнотежа со гасовит CO₂ и со растворените карбонатни видови H₂CO₃, HCO₃⁻ и CO₃²⁻. Концентрацијата на слободниот CO₂ се определува со титрирање со стандарден раствор на NaOH, користејќи фенолфталеин за определување на завршната точка на титрацијата, на pH = 8,3. Резултатите се пресметуваат како милиграми CO₂ на литар. Оваа анализа, во основа, е иста како за определување на вкупен ацидитет, и може да се примени само во водни раствори кои не содржат јаки киселини.

Органска анализа Користењето на киселинско–базна титриметрија за анализа на органски соединенија, има важна улога во фармацевтската, биохемиската лабораторија, во лабораторијата за агрокултурата и во лабораторијата за екологија. Најшироко употребувана киселинско–базна титрација е **Келдаловата анализа** за органски азот, опишана во методата 9.1. Оваа метода се користи и во анализи на кофеин и сахарин во фармацевтски продукти, како и за анализа на протеини, вештачки ѓубрива, отпади и седименти. Секој азот во оксидациона состојба –3, може квантитативно да се оксидира до NH₄⁺. Некои ароматични хетероциклични соединенија, како што е пиридин, тешки се оксидираат. За да обезбеди комплетна оксидација, се користи HgO како катализатор. Азот во поинаква оксидациона состојба од –3, како што е нитро– и азо– азотите, често се оксидираат до N₂, при што се добива негативна определена грешка. Со додавање на редуccionен реагенс, како на пример салицилна киселина, се постигнува редукија на азотот до оксидациона состојба, –3 елиминирајќи ги овие извори на грешки. Други примери за елементарни

келдалови анализи
Киселинско–базна титриметриска метода за определување на количество на азот во органски соединенија.

*Ова понекогаш се нарекува „метил оранж ацидитет“, бидејќи порано, метил оранж се употребувал како индикатор.

Табела 9.9 Примери на елементарна анализа што се темелат на киселинско–базна титриметрија

Елемент	Ослободен гас	Реакција, чии продукт е киселина или база што се титрира	Титрација
N	$\text{NH}_3(g)$	$\text{NH}_3(g) + \text{H}_3\text{O}^+(aq) \rightarrow \text{NH}_4^+(aq) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	Вишокот на H_3O^+ со јака база
S	$\text{SO}_2(g)$	$\text{SO}_2(g) + \text{H}_2\text{O}_2(aq) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4(aq)$	H_2SO_4 со јака база
C	$\text{CO}_2(g)$	$\text{CO}_2(g) + \text{Ba}(\text{OH})_2(aq) \rightarrow \text{BaCO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	вишок на $\text{Ba}(\text{OH})_2$ со јака киселина
Cl	$\text{HCl}(g)$	$\text{HCl}(g) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$	H_3O^+ со јака база
F	$\text{SiF}_4(g)$	$3\text{SiF}_4(g) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow 2\text{H}_2\text{SiF}_6(aq) + \text{SiO}_2(s)$	H_2SiF_6 со јака база

^aКиселината или базата што се титрира е означена со **црни** **задебелени** букви

Табела 9.10 Примери на киселинско–базни титриметриски постапки за органски функционални групи, што се темелат на добиена или потрошена киселина или база

Функционална група	Реакција, чии продукт е киселина или база што се титрира	Титрација
естер	$\text{RCOOR}'(aq) + \text{OH}^-(aq) \rightarrow \text{RCOO}^-(aq) + \text{HOR}'(aq)$	Вишок на OH^- со јака киселина
карбонил	$\text{R}_2\text{C} = \text{O}(aq) + \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}(aq) \rightarrow$ $\text{R}_2\text{C} = \text{NOH}(aq) + \text{HCl}(aq) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	HCl со јака база
алкохол ⁶	[1] $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{ROH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOR} + \text{CH}_3\text{COOH}$ [2] $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOH}$	CH_3COOH со јака база; ROH се определува од разликата на количество потребен титрант за реакција со слепата проба што содржи само ацетатен анхидрид, и количеството што реагира со примерокот.

^aКиселината или базата што се титрира е означена со **црни** **задебелени** букви

⁶ Реакција на ацетилирање [1], се изведува во пиридин за да се избегне хидролизата на анхидриден ацетат во вода. По завршување на ацетилирањето, се додава вода за да го претвори анхидридоот во оцетна киселина [2].

анализи, што се темелат на претворање на елементот во некоја киселина или база се дадени во табела 9.9.

Некои органски функционални групи имаат својства на слаба киселина или слаба база, и можат да се определуваат директно со киселинско–базна титрација. Карбоксилната ($-\text{COOH}$), сулфонатната ($-\text{SO}_3\text{H}$) и фенолната ($-\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) функционална група се слаби киселини кои можат успешно да се титрираат во водни или неводни растворувачи. Натриум хидроксид е титрантот за водни растворувачи. Неводните титрации често започнуваат во базен растворувач, како што е етилендиамин, користејќи тетрабутиламониум хидроксид (C_4H_9)₄NOH, како титрант. Алифатичните и ароматичните амини се слаби бази кои може да се титрираат со HCl во водна средина или HClO₄ во глацијална оцетна киселина. Други функционални групи може индиректно да се определуваат, преку реакција на функционалната група што троши или создава киселина или база. Такви примери се прикажани во табелата 9.10.

Повеќе фармацевтски компоненти се слаби киселини или бази и може да се анализираат во водни или неводни киселинско–базни титрации; на пример, салицилната киселина, фенобарбитол, кафеин и сулфаниламид. Амино киселините и протеините може да се анализираат во глацијална оцетна киселина, користејќи HClO₄ како титрант. На пример, постапката за определување на количеството на достапен хранлив протеин се темели на киселинско–базна титрација на остатокот на лизин.⁶

Квантитативни пресметки Во киселинско–базната титриметрија, квантитативната релација меѓу аналитот и титрантот се определува од соодветните стехиометриски реакции. Како што е истакнато во секцијата 2В, стехиометриските пресметки може да се упростат ако се применат соодветните принципи за еднаквост. Во било која киселинско–базна реакција, бројот на пренесени протони помеѓу киселината и базата е еднаков, така што

$$\frac{\text{оддадени молови на } \text{H}^+}{\text{молови на киселина}} \times \text{молови на киселина} = \frac{\text{примени молови на } \text{H}^+}{\text{молови на база}} \times \text{молови на база}$$

Следниот пример ја покажува примената на овој пристап при директна анализа на еден аналит.

Пример

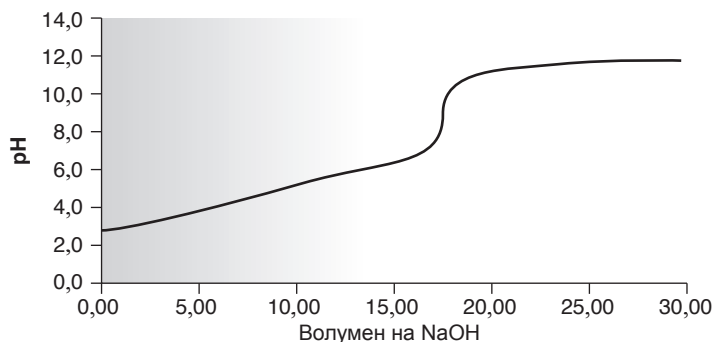
Пример 9.2

50,00 mL примерок на сок од цитрон трошат 17,62 mL на 0,04166 M NaOH, до завршна точка на титрација со фенолфталеин (слика 9.19a). Изрази го ацидитетот на примерокот како грами лимонска киселина, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, во 100 mL примерок.

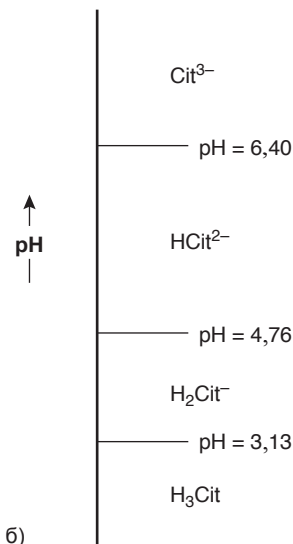
РЕШЕНИЕ

Лимонската киселина е трипротонска слаба киселина, и затоа прво треба да се определи до која еквивалентна точка ќе се одвива титрацијата. Трите киселински константи на дисоцијација се

$$\text{p}K_{a1} = 3,13 \quad \text{p}K_{a2} = 4,76 \quad \text{p}K_{a3} = 6,40$$



a)



b)

Слика 9.19

(а) Крива на титрација на 50,00 mL на 0,00489 M раствор на лимонска киселина, со 0,04166 M NaOH како титрант; (б) скалест дијаграм за лимонска киселина

Завршна точка на титрација со фенолфталеин е на базно рН, околу 8,3 и се постигнува само ако титрацијата се одвива до третата еквивалентна точка (слика 9.19 б); така што



Со соодветна замена за моловите на лимонска киселина и моловите на NaOH се добива следната равенка

$$\frac{3 \times g \text{ лимонска киселина}}{M \text{ лимонска киселина}} = C_b \times V_b$$

Масата на лимонска киселина во грами.

$$\frac{C_b \times V_b \times M \text{ лимонска киселина}}{3} = \frac{(0.04166 \text{ M})(0.01762 \text{ L})(192.13 \text{ g/mol})}{3}$$

$$= 0.04701 \text{ g лимонска киселина}$$

Бидејќи оваа маса на лимонска киселина е пресметана во 50,00 mL, концентрацијата на лимонска киселина во сокот од цитрон е 0,09402 g/100 mL.

Пример

Пример 9.3

Чистотата на фармацевтскиот препарат сулфаниламид, $C_6H_4N_2O_2S$, се определува со оксидација на сулфурот до SO_2 и пропуштање на SO_2 низ H_2O_2 при што се добива H_2SO_4 . Киселината, потоа, се титрира со стандарден раствор на NaOH во присуство на бромотимол сино до завршната точка на титрација, при што обата протони од киселината се неутрализираат. Пресметајте ја чистотата на препаратот, ако 0,5136 g примерок трошат 48,13 mL од 0,1252 M NaOH.

РЕШЕНИЕ

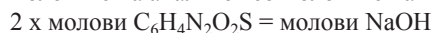
Од еднаквост на протоните во титрациската реакција,



Бидејќи целиот сулфур во H_2SO_4 потекнува од сулфаниламидот, се поставува следната стехиометриска релација.



Комбинирајќи ги двете равенките, се добива една равенка која ги поврзува моловите на анализот со моловите на титрантот.



Правејќи соодветни замени за моловите на сулфаниламид и моловите на NaOH се добива

$$\frac{2 \times g \text{ сулфаниламид}}{M \text{ сулфаниламид}} = C_b \times V_b$$

Од овде може да се пресмета масата на сулфаниламид во грами

$$\frac{C_b \times V_b \times M_{\text{сулфаниламид}}}{2} = \frac{(0,1251 \text{ M})(0,04813 \text{ L})(168,18 \text{ g/mol})}{2}$$

$$= 0,5063 \text{ g сулфаниламид}$$

Оттука, чистотата на препаратот е

$$\frac{\text{g сулфаниламид}}{\text{g примерок}} \times 100 = \frac{0,5063 \text{ g}}{0,5136 \text{ g}} \times 100 = 98,58\% \text{ w/w сулфаниламид}$$

Овој пристап може лесно да се прошири и за повратни титрации, како што е покажано во следниот пример.

Пример

Пример 9.4

Со Келдалова анализа за азот, определено е количеството на протеин во примерок од сирење. По загревањето на 0,9814 g примерок од сирењето, азотот е оксидиран до NH_4^+ , претворен во NH_3 со NaOH , и дестилиран во колба што содржи 50,00 mL од 0,1047 M HCl . Со повратна титрација, вишокот на HCl е титриран со 22,84 mL 0,1183 M NaOH , во присуство на бромтимол сино за да се добие завршна точка на титрација. Да се пресмета резултатот % w/w за протеини во сирењето, ако се има предвид дека во повеќе млечни производи, на секој грам азот одговараат 6,38 g од протеин.

РЕШЕНИЕ

Во овој случај, HCl реагира со две различни бази, така што

$$\text{Молови на HCl} = \text{молови на HCl со NH}_3 + \text{молови на HCl со NaOH}$$

За протоните се пресметува:

$$\text{Молови HCl што реагираат со NH}_3 = \text{молови NH}_3$$

$$\text{Молови HCl што реагираат со NaOH} = \text{молови NaOH}$$

Според законот за одржување на масите, за масата на азот се добива следната равенка

$$\text{Молови NH}_3 = \text{молови N}$$

Комбинирајќи ги овие четири равенки се добива конечната стехиометриска равенка

$$\text{Молови HCl} = \text{молови N} + \text{молови NaOH}$$

Со соодветните замени за молови на HCl , N и NaOH се добива

$$C_a \times V_a = \frac{\text{g N}}{A_N} + C_b \times V_b$$

каде што се добива масата на азот, во грами

$$\text{g N} = (C_a \times V_a - C_b \times V_b) \times A_N$$

$$(0,1047 \text{ M} \times 0,05000 \text{ L} - 0,1183 \text{ M} \times 0,02284 \text{ L}) \times 14,01 \text{ g/mol} = 0,03549 \text{ g N}$$

Од овде, масата на протеинот е

$$\frac{6,38 \text{ g протеин}}{\text{g N}} \times 0,03549 \text{ g N} = 0,2264 \text{ g протеин}$$

и % w/w протеин е

$$\frac{\text{g протеин}}{\text{g примерок}} \times 100 = \frac{0,2264 \text{ g}}{0,9814 \text{ g}} \times 100 = 23,1 \% \text{ w/w протеин}$$

Веќе беше кажано дека киселинско-базните титрации може да се користат за анализа на смеси од киселини или бази при што се постигнуваат повеќе еквивалентни точки. Концентрацијата на секој аналит е определена преку волуменот на титрантот потребен за да се постигнат поединечни еквивалентни точки.

Пример

Пример 9.5

Алкалноста на природната вода најчесто потекнува од OH^- , CO_3^{2-} и HCO_3^- , кои може да се рагледуваат поединечно или во комбинација. За титрирање на 100,0 mL примерок до $\text{pH} = 8,3$, потребни се 18,76 mL 0,02812 M раствор на HCl. За вториот 100,0 mL аликвот е потребно 48,12 mL од истиот титрант, за да се постигне $\text{pH} = 4,5$. Да се определи потеклото на алкалноста и нивните концентрации во делови од милион.

РЕШЕНИЕ

Бидејќи волуменот на титрантот потребен за да се постигне $\text{pH} = 4,5$ е два пати поголем, од потребниот за постигнување на $\text{pH} = 8,3$, според табела 9.8, алкалноста на примерок потекнува од присуството на CO_3^{2-} и HCO_3^- . Титрирајќи до $\text{pH} = 8,3$, CO_3^{2-} се неутрализира до HCO_3^- , но реакцијата на титрантот не продолжува со HCO_3^- (види слика 9.146). Така што,

$$\text{Молови HCl на pH } 8,3 = \text{молови CO}_3^{2-}$$

или

$$C_a \times V_{a, \text{pH } 8,3} = \frac{\text{g CO}_3^{2-}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}}$$

За определување на масата на карбонати во грами

$$\text{g CO}_3^{2-} = C_a \times V_{a, \text{pH } 8,3} \times M_{\text{CO}_3^{2-}}$$

$$0,02812 \text{ M} \times 0,01867 \text{ L} \times 60,01 \text{ g/mol} = 0,03151 \text{ g CO}_3^{2-}$$

Концентрацијата на CO_3^{2-} е

$$\frac{\text{mg CO}_3^{2-}}{\text{литар}} = \frac{31,51 \text{ mg}}{0,1000 \text{ L}} = 315,1 \text{ ppm CO}_3^{2-}$$

Со титрација до втората завршна точка на $\text{pH} = 4,5$ се неутрализира CO_3^{2-} до HCO_3^- , и HCO_3^- до H_2CO_3 , (види слика 9.18 б,в). Оттука, Молови HCl на $\text{pH } 4,5 = 2 \times \text{молови CO}_3^{2-} + \text{молови HCO}_3^-$

или

$$\text{молови HCl до pH } 4,5 = 2 \times \text{молови CO}_3^{2-} + \text{молови HCO}_3^-$$

$$C_a \times V_{a, \text{pH } 4.5} = \frac{2 \times g \text{ CO}_3^{2-}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} + \frac{g \text{ HCO}_3^-}{M_{\text{HCO}_3^-}}$$

Масата на бикарбонатите изразена во грами е

$$g \text{ HCO}_3^- = \left(C_a \times V_{a, \text{pH } 4.5} - \frac{2 \times g \text{ CO}_3^{2-}}{M_{\text{CO}_3^{2-}}} \right) \times M_{\text{HCO}_3^-}$$

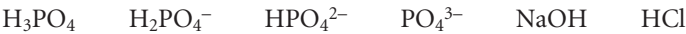
$$\left(0.02812 \text{ M} \times 0.04812 \text{ L} - \frac{2 \times 0.03151 \text{ g}}{60.01 \text{ g/mol}} \right) \times 61.02 \text{ g/mol} = 0.01849 \text{ g HCO}_3^-$$

Концентрацијата на HCO_3^- е

$$\frac{\text{mg HCO}_3^-}{\text{литар}} = \frac{18.49 \text{ mg}}{0.1000 \text{ L}} = 184.9 \text{ ppm HCO}_3^-$$

9Б.6 Квалитативни примени

Покажани беа примери за квалитативната примена на киселинско–базната титриметрија при определување на хемиските видови што влијаат на алкалноста на водата (види пример 9.5). Ова се применува и за други системи. На пример, за определување на составот раствори кои содржат една или две од следните видови:



може да се определи со титрирање со некоја јака киселина или јака база во присуство на метил оранж и фенолфталейн до завршната точка на титрација. Како што е прикажано во табела 9.11, секој вид, или смеса од видови имаат карактеристичен однос помеѓу волумените на титрантот потребени за постигнување на двете завршни точки на титрацијата.

Табела 9.11 Волуменски односи до завршната точка при титрација на раствори од фосфатни видови, со HCl и NaOH

Состав на растворот	Волуменски односи до завршните точки, при титрација со јака база како титрант ^a	Волуменски односи до завршните точки, при титрација со јака киселина како титрант ^b
H_3PO_4	$V_{\text{PH}} = 2 \times V_{\text{MO}}$	— ^b
H_2PO_4^-	$V_{\text{PH}} > 0; V_{\text{MO}} = 0$	—
HPO_4^{2-}	—	$V_{\text{MO}} > 0; V_{\text{PH}} = 0$
PO_4^{3-}	—	$V_{\text{MO}} = 2 \times V_{\text{PH}}$
HCl	$V_{\text{PH}} = V_{\text{MO}}$	—
NaOH	—	$V_{\text{MO}} = V_{\text{PH}}$
HCl и H_3PO_4	$V_{\text{PH}} < 2 \times V_{\text{MO}}$	—
H_3PO_4 и H_2PO_4^-	$V_{\text{PH}} > 2 \times V_{\text{MO}}$	—
H_2PO_4^- и HPO_4^{2-}	$V_{\text{PH}} > 0; V_{\text{MO}} = 0$	$V_{\text{MO}} > 0; V_{\text{PH}} = 0$
HPO_4^{2-} и PO_4^{3-}	—	$V_{\text{MO}} > 2 \times V_{\text{PH}}$
PO_4^{3-} и NaOH	—	$V_{\text{MO}} < 2 \times V_{\text{PH}}$

^a V_{MO} и V_{PH} се, волуменот на титрантот потребен за постигнување на завршните точки со метил оранж и фенолфталейн соодветно.

^bКога не е дадена информација, волуменот на титрантот потребен за да се добие завршната точка е нула

9Б.7 Карактеристични определувања

Определувањето на еквивалентна маса и определувањето на киселинско–базната константа на дисоцијација ја покажува примената на киселинско–базната титриметрија за карактеристични определувања.

Еквивалентни маси Киселинско–базните титрации може да се користат за карактеризација на хемиските и на физичките својства на супстанциите. Еден едноставен пример е определувањето на еквивалентната маса на киселините и базите. Во оваа метода, маса на примерок од чиста киселина или база, измерена со доволна точност, се титрира до добро дефинирана еквивалентна точка користејќи монопротонска јака киселина или јака база. При претпоставка дека титрацијата вклучува пренос на n протони, тогаш бројот на моловите на титрантот потребни за да се добие еквивалентна точка е

$$\text{Молови титрант} = n \times \text{молови аналит}$$

и формулата за масата е

$$M = \frac{\text{g аналит}}{\text{молови аналит}} = n \times \frac{\text{g аналит}}{\text{молови титрант}}$$

Бидејќи вистинскиот број протони разменети помеѓу аналитот и титрантот не е утврден, еквивалентната маса на аналитот (E) се дефинира како формулска маса кога $n = 1$. Вистинската формулска маса е целоброен производ од пресметаната еквивалентна маса.

$$M = n \times E$$

Ако се титрира монопротска слаба киселина со јака база, E и M се идентични. Ако слабата киселина е двопротонска, се титрира до втората еквивалентна точка, и тогаш M ќе биде двапати поголема од E .

Пример 9.6

0,2521 g примерок на непозната слаба киселина се титрира со 0,1005 M раствор на NaOH. До завршната точка со фенолфталеин се потребни 42,68 mL. Да се определи еквивалентната маса на соединението. Кое од следните соединенија е најверојатниот кандидат за непознатата слаба киселина?

аскорбинска киселина	$C_6H_8O_6$	$E = 176,1$	монопротонска
малонска киселина	$C_3H_4O_4$	$E = 104,1$	дипротонска
ќилибарна киселина	$C_4H_6O_4$	$E = 118,1$	дипротонска
лимонска киселина	$C_6H_8O_7$	$E = 192,1$	трипротонска

РЕШЕНИЕ

Моловите на NaOH кои се потребни за да се добие завршната точка е

$$C_b \times V_b = 0,1005 \text{ M} \times 0,04268 \text{ L} = 4,289 \times 10^{-3} \text{ mol NaOH}$$

а еквивалентната маса изнесува

$$E = \frac{\text{g аналит}}{\text{молови аналит}} = \frac{0,2521 \text{ g}}{4,289 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 58,78 \text{ g/mol}$$

*види ја секција 2Б.2 во врска со хемиска еквивалентност и еквивалентна маса.

Можните формули за масите за непозната слаба киселина се

$$\text{за } n = 1: M = E = 58,78 \text{ g/mol}$$

$$\text{за } n = 2: M = 2 \times E = 117,6 \text{ g/mol}$$

$$\text{за } n = 3: M = 3 \times E = 176,3 \text{ g/mol}$$

Ако слабата киселина е монопротонска, M мора да биде 58,78 g/mol, со што се елиминира аскорбинската киселина. Ако слабата киселина е двопротонска, M може да биде или 58,78 g/mol или 117,6 g/mol, зависно од тоа дали титрацијата се одвива до првата или до втората еквивалентна точка. Ќилибарната киселина, со маса 118,1 g/mol е можното решение, но не и малонската киселина. Ако анализот е трипротонска слаба киселина, тогаш M мора да биде 58,78 g/mol, 117,6 g/mol или 176,3 g/mol. Ниту една од овие вредности не е блиска до формулската маса за лимонска киселина, со што оваа киселина се елиминира како можно решение. Само ќилибарната киселина одговара на условите на задачата.

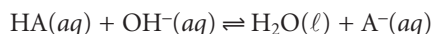
Константи на рамнотежа Друга примена на киселинско-базните титрации е определувањето константи на рамнотежа. На пример, при титрација на слаба киселина, HA , со јака база, константата на дисоцијација, за слаба киселина е

$$K_a = \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]} \quad 9.9$$

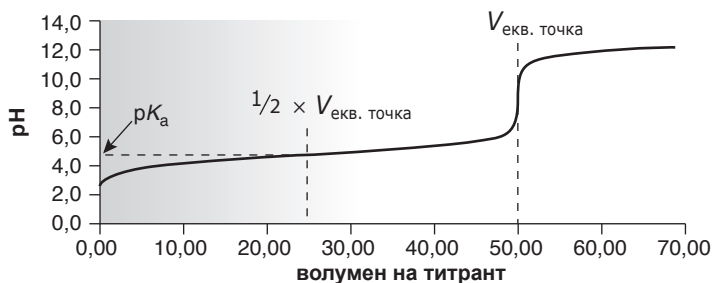
Кога концентрациите на HA и A^- се еднакви, равенката 9.9 се упрости до $K_a = [\text{H}_3\text{O}^+]$ или $\text{pH} = \text{p}K_a$. Така, $\text{p}K_a$ за слаба киселина може да се определи со мерење на pH на раствор во кој токму половина од слабата киселина е неутрализирана. На кривата на титрација, положбата до половина титрација се изведува од половината волумен на титрантот потребен за постигнување на еквивалентната точка. Како што е прикажано на слика 9.20, проценка на вредноста на $\text{p}K_a$ за слабата киселина може да се добие директно од кривата на титрација.

Оваа метода дава прифатлива проценка за $\text{p}K_a$ под услов слабата киселина да не е ни премногу слаба или премногу јака. Прикажани се овие два гранични случаи: во првиот случај, за доволно јака киселината, пред отпочнувањето на титрацијата таа е дисоцирана повеќе од 50 %. Како резултат на тоа, концентрацијата на HA пред еквивалентната точка е секогаш помала од концентрацијата на A^- , и затоа нема точка долж кривата на титрација во која $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$.

Во вториот случај, ако киселината е многу слаба, константата на рамнотежа за реакцијата на титрација



може да биде толку мала, што до еквивалентната точка да реагира помалку од 50 % HA . Во овој случај, концентрацијата на HA пред еквивалентната точка е секогаш поголема од A^- . Значи, ако $\text{p}K_a$ е определена со титрација до половина од еквива-



Слика 9.20

Проценка на $\text{p}K_a$ за слаба киселина од кривата на титрација со јака база.

лентната точка, за случаи на појаки слаби киселини е со превисока вредности додека е со прениски вредности за случаи на многу слаби киселини.

Вториот пристап за определување на pK_a на некоја киселина е претставување на кривата на титрација во линеарна форма како Гранов график. На пример, беше кажано дека титрацијата на слаба киселина со јака база може да биде графички претставена во линеарна форма користејќи ја следната равенка

$$V_b \times [H_3O^+] = K_a \times V_{eq} - K_a \times V_b$$

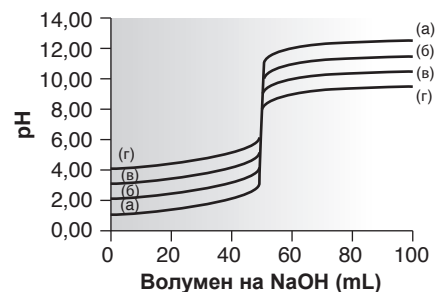
Претставувајќи ја графички зависноста $V_b \times [H_3O^+]$ во однос на V_b , за волумени помали од волуменот во еквивалентната точка, се добива права линија со коефициент на правец $-K_a$. Разработени се и други линеаризации, при што се користат сите точки од кривата на титрација⁷ или не се применуваат претпоставки⁸. Ваков пристап за определување на константите на киселини бил користен за проучување на киселинско–базните својства на хуминските киселини, кои се јавуваат во природата и претставуваат органски киселини со големи молекулски маси и со повеќекратни киселински места. При едно испитување било најдено дека примерок од хуминска киселина има шест места што може да се титрираат, од кои три биле идентификувани како карбоксилни киселини, две како секундарни или терциерни амини, и една била идентификувана како фенолна група.

9Б.8 Оценка на киселинско–базната титриметрија

Област на примена Кај киселинско–базната титрација, волуменот на титрантот потребен за постигнување еквивалентна точка е пропорционален со апсолутното количество на анализитот што се наоѓа во аналитичкиот раствор. И покрај тоа, промената на pH во еквивалентната точка, а со тоа и применливоста на киселинско–базната титрација, е функција од концентрација на анализитот во растворот што се титрира.

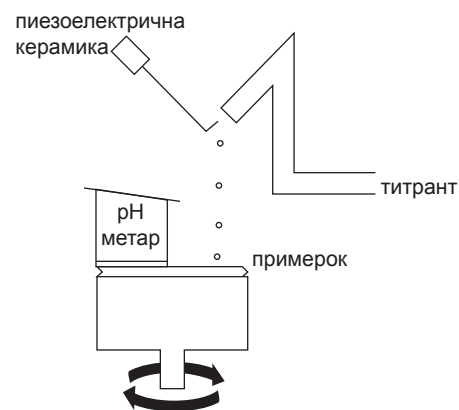
Кога примерокот е достапен како раствор, најниската концентрација на анализитот што може лесно да се анализира изнесува приближно до 10^{-3} M (слика 9.21). Ако на пример, анализитот има молекуларска маса 120 g/mol, долна концентрациона граница е 120 ppm. Кога анализитот е во цврста состојба, прво треба да се преведе во раствор со доволно голем волумен за да може да се следи завршната точка на титрацијата со визуелен индикатор или со соодветна сонда. Под претпоставка дека минималниот волумен е 25 mL, а долната концентрациона граница изнесува 120 ppm, тогаш примерокот треба да содржи најмалку 3 mg од анализитот. Киселинско–базните титрации на цврсти или на растворени примероци, според тоа, се ограничени на макро и семимикро анализитите (в. слика 3.6, поглавје 3). Кај анализата на гасови, може да се достигне ниво на анализи во траги, со внесување на големи волумени на гас низ соодветен колекторски раствор.

Направени се обиди да се развијат методи за изведување киселинско–базни титрации на многу пониска концентрациска скала. Во еден таков експеримент, што се темели на капиларен ефект, примероци од 20 – 100 μ L преку биле поставени меѓу pH електрода со рамна површина и електрода од челик што не кородира.¹⁰ Титрантот бил додаван со помош на осцилаторен пиезоелектричен керамички уред кој вовлекува и извлекува стаклено стапче, свиткано под агол, во цевче поврзано со резервоарот со титрант (слика 9.22). При секое извлекување на стакленото стапче, од цевката истекува микрокапка од титрантот со волумен од приближно 2 nL. Микрокапките паѓаат на челична прачка на која се наоѓа примерокот. Мешањето се врши со ротирање на прачката со 120 вртежи/мин. Помеѓу секое последователно мерење на pH се испуштаат вкупно 450 микрокапки, со вкупен волумен од 0,81 – 0,84 μ L. Потоа се конструира крива



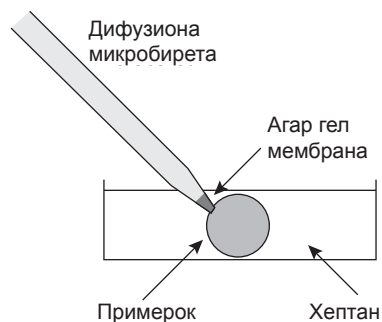
Слика 9.21

Крива на титрација за (а) 10^{-1} M HCl, (б) 10^{-2} M HCl, (в) 10^{-3} M HCl, (г) 10^{-4} M HCl. Во сите случаи титрантот е еквивалентен раствор на NaOH.

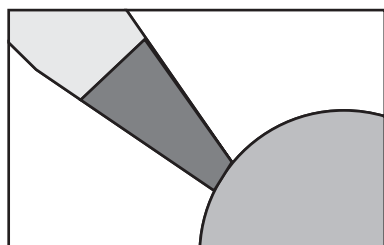


Слика 9.22

Шематски приказ за апаратура за титрација со микрокапка.



а)



б)

Слика 9.23

(а) Систем за дифузиона микротитрација;
(б) на зголемениот цртеж се гледа врвот на дифузиона микробирета во контакт со капка од примерокот.

на титрација. Оваа метода е употребена за титирање на раствори на 0,1 М HCl и 0,1 М CH₃COOH со 0,1 М NaOH. Апсолутните грешки се во граници од +0,1 % до -4,1 %, со релативна стандардна девијација од 0,15 % до 4,7 %. Најмалиот, успешно иститриран волумен на примерок, изнесувал 20 µL.

Во поново време е опишана метода во која киселинско-базната титрација се изведува во една капка од растворот.¹¹ Титрантот се додава со микробирета направена од стаклена капиларна микропипета (слика 9.23). Врвот на микропипетата е со димензии 1–2 µm, и е исполнет со мембрана од агарен гел. Врвот на микробиретата се внесува во капка од раствор на примерокот, суспендиран во хептан, и се остава титрантот да дифундира во примерокот. Титрацијата се следи визуелно со обоен индикатор и се мери времето потребно за постигнување на завршната точка. Брзината на дифузијата на титрантот од микробиретата мора да се определи со калибрација. Откако е извршена калибрација, времето до завршната точка на титрацијата може да се преведе во волумен. Примероците често се со волумен од редот на пиколитри (10⁻¹² L), при што најмалиот примерок изнесувал 0,7 pL. Прецизноста на титрациите обично е околу 2 %.

За титрации изведени со микролитарски или пиколитарски волумени на примерокот потребни се помали апсолутни количества аналит. На пример, дифузионите титрации биле успешно изведени со количество на азотна киселина од 29 фемтомолови (10⁻¹⁵ mol). Сепак, аналитот мора да биде присутен во примерокот во макро или микро концентрации, за титрацијата да биде извршена точно и прецизно.

Точност Кога се работи со макро или семимикро количества од примероците, киселинско-базните титрации може да се извршат со релативни грешки од 0,1–0,2 %. Главниот ограничувачки фактор на точноста е разликата помеѓу завршната точка и еквивалентната точка на титрација.

Прецизност Релативната прецизност на киселинско-базните титрации зависи, пред сè, од прецизноста со која може да се измери волуменот во завршната точка и сигналот на завршната точка. При оптимални услови, киселинско-базните титрации може да се изведат со релативна прецизност од 0,1–0,2 %. Релативната прецизност може да се подобри ако се користи бирета со што е можно поголем волумен, при што треба да се настојува да се искористи што е можно поголем дел од нејзиниот волумен за постигнување на завршната точка. Бирети со помали волумени се употребуваат кога се работи со скапи титриметриски реагенси, или за да се намали загадувањето од употребените отровни реагенси, или, пак, ако титрацијата треба да се изведе брзо, за да се избегнат конкурентните хемиски реакции. Автоматските титратори особено се погодни при титрации за кои се потребни мали волумени титрант, бидејќи прецизноста со која може да се измери волуменот е значително подобра (обично околу ± 0,05 % од волуменот на биретата).

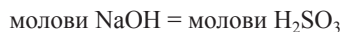
Прецизноста на сигналот во завршната точка зависи од методата којашто се користи за определување на завршната точка и од обликот на кривата на титрација. Со визуелен индикатор, прецизноста на сигналот на завршната точка обично е меѓу ± 0,03 mL и 0,10 mL. Завршните точки определени со директно следење често може да се определат со поголема прецизност.

Осетливост Во општ случај, за киселинско-базна титрација може да се напише следната општа аналитичка равенка

$$\text{волумен на титрант} = k \times \text{молови на аналит}$$

каде k , осетливоста, е одредена со стехиометрискиот однос меѓу аналитот и титрантот. При тоа, за оваа равенка, претпоставка е дека е анализирана слепа проба, за да се изврши корекција на сигналот за волуменот потрошен за реакција на титрантот со реагенсите.

На пр., разгледано е определување на сулфуреста киселина, H₂SO₃, со титирање со NaOH до првата еквивалентна точка. Од законот за зачувување на протоните, може да се напише



Заменувајќи ја моларноста и волуменот на титрантот за молови и со преуредување се добива

$$V_b = \frac{1}{C_b} \times \text{молови } H_2SO_3 \quad 9.10$$

каде што k е еквивалентно со

$$k = \frac{1}{C_b}$$

Постојат два начини со кои може да се зголеми осетливоста. Првиот и најочигледниот е да се намали концентрацијата на титрантот, бидејќи таа е обратно пропорционална со осетливоста k . Вториот начин, кој може да се употреби само ако аналитот е мултипротонски, е да се титрира до подоцнежната еквивалентна точка. На пр., кога H_2SO_3 се титрира до втората еквивалентна точка, равенката 9.10 станува

$$V_b = 2 \times \frac{1}{C_b} \times \text{молови } H_2SO_3$$

при што k е еднакво на

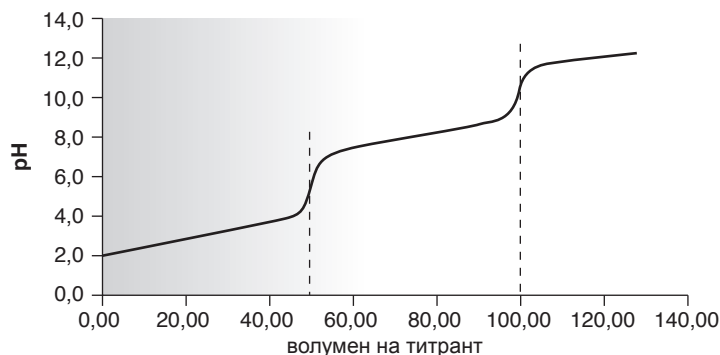
$$k = \frac{2}{C_b}$$

Меѓутоа, во практика, секое подобрување на осетливоста на некоја киселинско–базна титрација што е резултат на зголемување на вредноста на k , резултира со намалувањето на прецизноста на мерењето на волуменот во еквивалентната точка, ако биретата треба повторно да се наполни. Затоа, стандардните аналитички постапки за киселинско–базна титриметрија најчесто се пропишани така што предвидуваат 60–100 % искористување на волуменот на биретата.

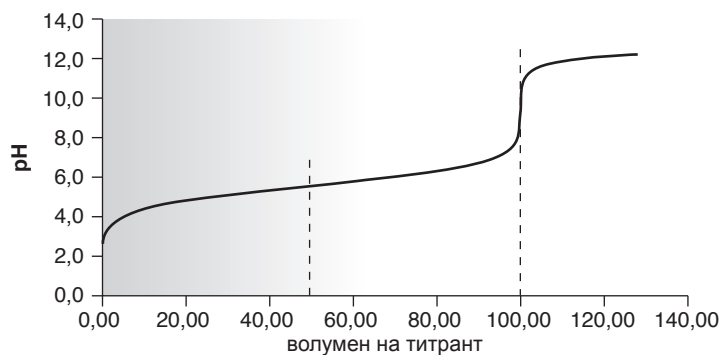
Селективност Киселинско–базните титранти не се селективни. Пример, јака база како титрант се неутрализира со секоја киселина, без оглед на нејзината јачина. Затоа, селективноста е условена со релативната киселинска или базна јачина на аналитот и на интерферентот. Треба да се земат предвид два гранични случаи. Прво, ако аналитот е појаката киселина или база, тогаш титрантот ќе започне да реагира со аналитот пред да почне да реагира со интерферентот. Изводливоста на ваквата анализа зависи од тоа дали реакцијата на титрантот со интерферентот влијае врз точното определување на еквивалентната точка на аналитот. Ако константите на дисоцијација на киселините се значително различни, завршната точка на аналитот може точно да се определи (слика 9.24 а). Обратно, ако константите на дисоцијација на аналитот и на интерферентот се слични, тогаш не може да се очекува точност во определувањето на завршната точка на аналитот (слика 9.24 б). Во последниот случај, квантитативна анализа на аналитот не е можна.

Во вториот граничен случај, аналитот е послаба киселина или база од интерферентот. Во тој случај, волуменот потребен за да се постигне еквивалентната точка на аналитот е одреден од концентрациите и на аналитот и на интерферентот. За да се земе предвид влијанието на интерферентот, неговата еквивалентната точка мора да биде воочлива. И тука, ако константите на дисоцијација за аналитот и на интерферентот се значајно различни, тогаш определувањето на аналитот е можно. Ако, пак, константите на дисоцијација се слични, може да се одреди само една еквивалентна точка, така што волуменот на еквивалентната точка не може да се раздвои на удел на аналитот и на интерферентот.

Време, цена и опрема Во споредба со повеќето гравиметриски методи, за киселинско–базните титрации е потребно пократко време. Сепак, тоа е подолго од повеќето инструментални методи за анализи, особено кога се анализираат повеќе примероци. Со достапноста на инструменти за автоматска титрација, долгото време на анализа



а)



б)

Слика 9.24

Криви на титрација за 50,00 mL смеша од 0.100 M HA и 0.100 M HB со 0.100 M NaOH, каде (а) $pK_{a,HA} = 3$ и $pK_{a,HB} = 8$; и (б) $pK_{a,HA} = 5$ и $pK_{a,HB} = 6$. Испрекинатите линии покажуваат каде се наоѓаат двете еквивалентни точки.

станува помал проблем. Кога титрацијата се изведува рачно, потребна е скроман прибор (бирета и, по можност, pH метар), кој е ефтин, достапен во повеќето лаборатории и лесен за одржување. Прибор за автоматска титрација може да се набави за околу \$3000.

9В Титрации базирани на реакции на комплексирање

Првите титриметриските примени што се темелат на образување метал–лиганд комплекс се однесувале на определување на цијаниди и хлориди со Ag^+ и Hg^{2+} , соодветно, како титранти. И двете методи биле развиени од Либиг [Justus Liebig (1803 – 1873)] во 1850 година. Користењето монодентатни лиганди, како што се Cl^- и CN^- , ја ограничувало примената на **комплексометриските титрации** за анализа на метали што формираат само еден стабилен комплекс, како што се $Ag(CN)_2^-$ и $HgCl_2$. Други потенцијални метал–лигандни комплекси, како што е CdI_4^{2-} , не се аналитички применливи поради последователно формирање серија метални комплекси (CdI^+ , CdI_2 , CdI_3^- и CdI_4^{2-}), што доведува со слабо дефинирана завршна точка.

Применливоста на комплексометриските титрации се зголемува со воведувањето, од страна на Шварценбах (Schwarzenbach) во 1946, на аминокарбоксилните киселини како повеќедентатни лиганди што формираат стабилен 1:1 комплекс со метален јон. Најшироко применуван, од овие нови лиганди е етилендиаминететраоцетна киселина, EDTA, која формира стабилен комплекс 1:1 со повеќе метални јони. Првата примена на EDTA како титрант датира од 1946 година, кога Шварценбах вовел

комплексометриска титрација

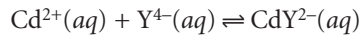
Титрација при која реакцијата помеѓу аналитот и титрантот е реакција на комплексирање.

металохромни бои како визуелни индикатори за означување на завршната точка во комплексометриската титрација.

9В.1 Хемиски својства на EDTA

Етилендиаминететраоцетна киселина или EDTA, е аминокарбоксилна киселина. Структурата на EDTA е прикажана на слика 9.25 а. EDTA, којашто е Луисова киселина, има шест сврзувачки места (четири карбоксилни групи и две amino групи), кои даваат вкупно шест двојки електрони. Формираниот метал–лиганден комплекс, во кој EDTA формира структура на „кафез“ околу металниот јон (слика 9.25 б), е мошне стабилен. Конкретниот број искористени координатни места зависи од металниот јон; сите метал–EDTA комплекси имаат стехиометриски однос 1:1.

Константи на образување метал–EDTA комплекси Како илустрација на образувањето метал–EDTA комплекс, прикажана е реакцијата меѓу Cd^{2+} и EDTA



каде Y^{4-} е скратено обележување на хемиската форма на EDTA прикажана на слика 9.25. Константата на образување на комплексот со оваа реакција

$$K_f = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{[\text{Cd}^{2+}][\text{Y}^{4-}]} = 2.9 \times 10^{16} \quad 9.11$$

е прилично голема, што укажува дека положбата на рамнотежата на реакцијата лежи далеку на десната стана. Константи на образување на други метал–EDTA комплекси се дадени во додатокот 3В.

EDTA е слаба киселина Освен што има својства на лиганд, EDTA е и слаба киселина. Целосно протонираната форма на EDTA, H_6Y^{2+} , е хексапротонска слаба киселина со последователни pK_a вредности:

$$pK_{a1} = 0,0 \quad pK_{a2} = 1,5 \quad pK_{a3} = 2,0 \quad pK_{a4} = 2,68 \quad pK_{a5} = 6,11 \quad pK_{a6} = 10,17$$

Првите четири вредности се однесуваат на карбоксилни протони, а преостанатите две вредности се однесуваат на амонии протоните. Скалестиот дијаграмот за EDTA е прикажан на слика 9.26. Групите Y^{4-} стануваат доминантна форма на EDTA при pH вредности повисоки од 10,17. За pH вредности поголеми од 12, Y^{4-} станува единствена значајна форма на EDTA.

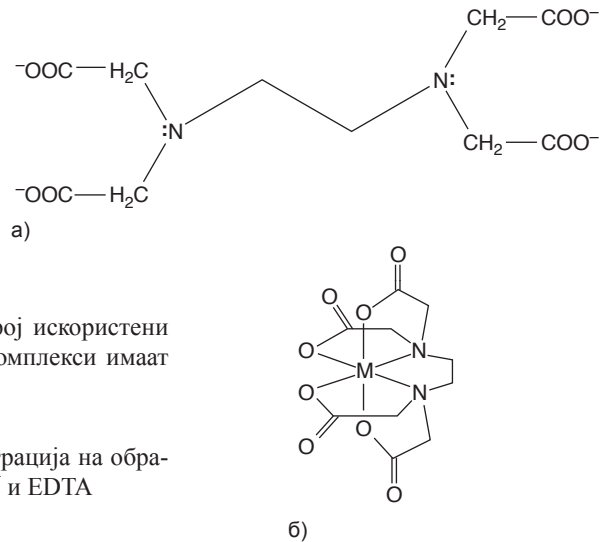
Условни константи при образување метал–лиганд комплекс Киселинско–базните својства на EDTA се мошне важни. За константата на образување на CdY^{2-} , според равенка 9.11, претпоставка е дека EDTA е присутна како Y^{4-} . Ако се ограничи pH на вредности повисоки од 12, тогаш равенката 9.11 дава соодветен опис за образувањето на CdY^{2-} . Меѓутоа, за вредности на pH помали од 12, K_f ја преценува стабилноста на CdY^{2-} комплексот.

При секоја вредност на pH, од еднаквост на масите произлегува дека вкупната концентрација на несврзаната EDTA треба да е еднаква на сумата од концентрации на сите други нејзини форми.

$$C_{\text{EDTA}} = [\text{H}_6\text{Y}^{2+}] + [\text{H}_5\text{Y}^{+}] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^{-}] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}]$$

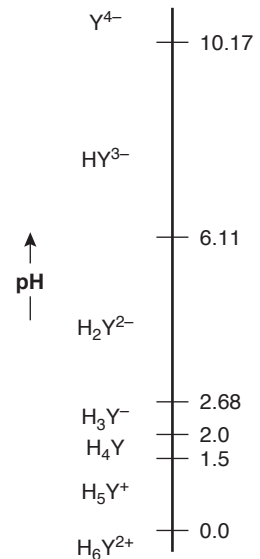
За да се коригира константата на образување, земајќи ги предвид киселинско–базните својства на EDTA, мора да се земе предвид уделот, $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$, за EDTA присутна како Y^{4-}

$$\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{C_{\text{EDTA}}} \quad 9.12$$



Слика 9.25

Структура на (а) EDTA и (б) метал – EDTA комплекс.



Слика 9.26

Скалест дијаграм, за EDTA

Табела 9.12 Вредности на $\alpha_{Y^{4-}}$ за дадени вредности на pH

pH	$\alpha_{Y^{4-}}$	pH	$\alpha_{Y^{4-}}$
2	$3,7 \times 10^{-14}$	8	$5,4 \times 10^{-3}$
3	$2,5 \times 10^{-11}$	9	$5,2 \times 10^{-2}$
4	$3,6 \times 10^{-9}$	10	0,35
5	$3,5 \times 10^{-7}$	11	0,85
6	$2,2 \times 10^{-5}$	12	0,98
7	$4,8 \times 10^{-4}$	13	1,00

Табела 9.13 Условни константи на образување CdY^{2-}

pH	K'_f	pH	K'_f
2	$1,1 \times 10^3$	8	$1,6 \times 10^{14}$
3	$7,3 \times 10^5$	9	$1,5 \times 10^{15}$
4	$1,0 \times 10^8$	10	$1,0 \times 10^{16}$
5	$1,0 \times 10^{10}$	11	$2,5 \times 10^{16}$
6	$6,4 \times 10^{11}$	12	$2,8 \times 10^{16}$
7	$1,4 \times 10^{13}$	13	$2,9 \times 10^{16}$

Вредностите за $\alpha_{Y^{4-}}$ се дадени во табела 9.12. Со решавање на равенката 9.12 по $[Y^{4-}]$ и со замена во равенката за константа на образување, се добива

$$K_f = \frac{[CdY^{2-}]}{[Cd^{2+}]\alpha_{Y^{4-}}C_{EDTA}}$$

Ако се фиксира вредноста на pH со помош на пуфер, $\alpha_{Y^{4-}}$ е константна. Со комбинирање на $\alpha_{Y^{4-}}$ со K_f се добива

$$K'_f = \alpha_{Y^{4-}} \times K_f = \frac{[CdY^{2-}]}{[Cd^{2+}]C_{EDTA}} \quad 9.13$$

условни константи на образување
Рамнотежна константа на реакција на образување метал – лиганд комплекс за конкретни услови на растворот, како што е pH.

каде што K'_f е **условна константа на образување**, чии вредности зависат од pH. Како што е прикажано во табела 9.13 за CdY^{2-} , условната константа на образување се намалува а комплексот станува понестабилан на пониски вредности за pH.

EDTA мора да се натпреварува со други лиганди За pH да се одржува константно, мора да се додаде пуфер. Ако една од компонентите на пуферот формира метал–лиганден комплекс со Cd^{2+} , тогаш EDTA мора да се натпреварува со лигандот за Cd^{2+} . На пр., NH_4^+/NH_3 пуферот содржи лиганд NH_3 кој формира неколку стабилни Cd^{2+} – NH_3 комплекси. EDTA формира посилен комплекс со Cd^{2+} и го истиснува NH_3 . Меѓутоа, присуството на NH_3 ја намалува стабилноста на Cd^{2+} –EDTA комплексот.

Мора да се води сметка за влијанието на **помошниот комплексирачки реагенс**, каков што е NH_3 , на ист начин на кој се води сметка за влијанието на pH. Пред додавање на EDTA, заради еднаквост на масите за Cd^{2+} , вкупната концентрација на Cd^{2+} , C_{Cd} , е

$$C_{Cd} = [Cd^{2+}] + [Cd(NH_3)^{2+}] + [Cd(NH_3)_2^{2+}] + [Cd(NH_3)_3^{2+}] + [Cd(NH_3)_4^{2+}]$$

помошен реагенс за комплексирање
Втор лиганд во комплексометриската титрација, првично врзан со аналитот, но потоа заменет со титрантот.

Табела 9.14 Вредности на $\alpha_{Y^{4-}}$ за дадени концентрации на амонијак

[NH ₃] (M)	α_{Ag^+}	$\alpha_{Ca^{2+}}$	$\alpha_{Cd^{2+}}$	$\alpha_{Co^{2+}}$	$\alpha_{Cu^{2+}}$	$\alpha_{Mg^{2+}}$	$\alpha_{Ni^{2+}}$	$\alpha_{Zn^{2+}}$
1	$1,00 \times 10^{-7}$	$5,50 \times 10^{-1}$	$6,09 \times 10^{-8}$	$1,00 \times 10^{-6}$	$3,79 \times 10^{-14}$	$1,76 \times 10^{-1}$	$9,20 \times 10^{-10}$	$3,95 \times 10^{-10}$
0,5	$4,00 \times 10^{-7}$	$7,36 \times 10^{-1}$	$1,05 \times 10^{-6}$	$2,22 \times 10^{-5}$	$6,86 \times 10^{-13}$	$4,13 \times 10^{-1}$	$3,44 \times 10^{-8}$	$6,27 \times 10^{-9}$
0,1	$9,98 \times 10^{-6}$	$9,39 \times 10^{-1}$	$3,51 \times 10^{-4}$	$6,64 \times 10^{-3}$	$4,63 \times 10^{-10}$	$8,48 \times 10^{-1}$	$5,12 \times 10^{-5}$	$3,68 \times 10^{-6}$
0,05	$3,99 \times 10^{-5}$	$9,69 \times 10^{-1}$	$2,72 \times 10^{-3}$	$3,54 \times 10^{-2}$	$7,17 \times 10^{-9}$	$9,22 \times 10^{-1}$	$6,37 \times 10^{-4}$	$5,45 \times 10^{-5}$
0,01	$9,83 \times 10^{-4}$	$9,94 \times 10^{-1}$	$8,81 \times 10^{-2}$	$3,55 \times 10^{-1}$	$3,22 \times 10^{-6}$	$9,84 \times 10^{-1}$	$4,32 \times 10^{-2}$	$1,82 \times 10^{-2}$
0,005	$3,86 \times 10^{-3}$	$9,97 \times 10^{-1}$	$2,27 \times 10^{-1}$	$5,68 \times 10^{-1}$	$3,62 \times 10^{-5}$	$9,92 \times 10^{-1}$	$1,36 \times 10^{-1}$	$1,27 \times 10^{-1}$
0,001	$7,95 \times 10^{-2}$	$9,99 \times 10^{-1}$	$6,90 \times 10^{-1}$	$8,84 \times 10^{-1}$	$4,15 \times 10^{-3}$	$9,98 \times 10^{-1}$	$5,76 \times 10^{-1}$	$7,48 \times 10^{-1}$

Делот $\alpha_{Cd^{2+}}$, присутен како некомплексирани Cd^{2+} е

$$\alpha_{Cd^{2+}} = \frac{[Cd^{2+}]}{C_{Cd}} \quad 9.14$$

Со решавањето на равенката 9.14 за $[Cd^{2+}]$ и со замена во равенката 9.13 се добива

$$K_f' = \alpha_{Y^{4-}} \times K_f = \frac{[CdY^{2-}]}{\alpha_{Cd^{2+}} C_{Cd} C_{EDTA}}$$

Ако концентрацијата на NH₃ се одржува константна, како што вообичаено е случај кога се додава пуфер, равенката може да се напише како

$$K_f'' = \alpha_{Cd^{2+}} \times \alpha_{Y^{4-}} \times K_f = \frac{[CdY^{2-}]}{C_{Cd} C_{EDTA}} \quad 9.15$$

каде што K_f'' е нова условна константа на образување, којашто води сметка и за pH и за присуството на помошен комплексирачки реагенс. Вредности на $\alpha_{M^{n+}}$ за неколку метални јони се дадени во табела 9.14.

9B.2 Криви на комплексометриски титрации со EDTA

Сега, кога се познати некои од хемиските својства на EDTA, може да се оценува применливоста на EDTA како титрант за анализа на метални јони. За да може тоа да се прави, треба да е познат обликот на кривата на комплексометриската титрација со EDTA. Во делот 9B беше покажано дека кривата на киселинско-базната титрација покажува промената на pH при додавање на титрант. Слично на тоа, титрацијата со EDTA ја покажува промената на pM, каде што M е метален јон, како функција од волуменот на EDTA. Во оваа секција ќе биде покажано како се прават пресметки за крива на титрација, и како брзо да се скицира кривата на титрација со минимален број пресметки.

Пресметки за крива на титрација Како пример, да се пресмета кривата на титрација на 50,00 mL од $5,00 \times 10^{-3}$ M Cd^{2+} со 0,0100 M EDTA при pH = 10 и во присуство на 0,0100 M NH₃. Константата на образување на Cd^{2+} -EDTA е $2,9 \times 10^{16}$.

Бидејќи титрацијата започнува при pH = 10, извесно количество EDTA е присутно во форми различни од Y^{4-} . Освен тоа, присуството на NH₃ покажува дека EDTA мора да се избори за Cd^{2+} . Затоа, за оценка на кривата на титрација, мора да се користи соодветна условна константа на образување. Во табелите 9.12 и 9.14 може да се види дека $\alpha_{Y^{4-}}$ е 0,35 при pH = 10, и $\alpha_{Cd^{2+}}$ е 0,0881 кога концентрацијата

на NH_3 е $0,0100 \text{ M}$. Користејќи ги овие вредности, може да се пресмета условната константа на образување

$$K_f'' = \alpha_{Y^{4-}} \times \alpha_{\text{Cd}^{2+}} \times K_f = (0.35)(0.0881)(2.9 \times 10^{16}) = 8.9 \times 10^{14}$$

Бидејќи K_f'' е толку голема, може да се смета дека реакцијата на титрација оди до крај.

Првиот чекор при пресметување на кривата на титрација е да се одреди волуменот на EDTA потребен за постигнување на еквивалентна точка. Познато е дека во еквивалентната точка

$$\text{молови EDTA} = \text{молови Cd}^{2+}$$

или

$$C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} = C_{\text{Cd}} V_{\text{Cd}}$$

Решавајќи по волуменот на EDTA

$$V_{\text{EDTA}} = \frac{C_{\text{Cd}} V_{\text{Cd}}}{C_{\text{EDTA}}} = \frac{(5,00 \times 10^{-3} \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{0,0100 \text{ M}} = 25,0 \text{ mL}$$

за постигнување еквивалентна точка се потребни $25,00 \text{ mL}$ EDTA.

Пред еквивалентната точка, Cd^{2+} е во вишок и pCd се условен со концентрацијата на преостанатите слободните Cd^{2+} во растворот. Не се сите неиститирани Cd^{2+} слободни (некои се комплексирани со NH_3), така што ќе треба да се земе предвид присуството на NH_3 . На пр., по додавање $5,0 \text{ mL}$ EDTA, вкупната концентрација на Cd^{2+} е

$$\begin{aligned} C_{\text{Cd}} &= \frac{\text{вишок молови Cd}^{2+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Cd}} V_{\text{Cd}} - C_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Cd}} + V_{\text{EDTA}}} \\ &= \frac{(5,00 \times 10^{-3} \text{ M})(50,0 \text{ mL}) - (0,0100 \text{ M})(5,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 5,0 \text{ mL}} = 3,64 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

За пресметување на концентрација на слободните Cd^{2+} се користи равенката 9.14.

$$[\text{Cd}^{2+}] = \alpha_{\text{Cd}^{2+}} \times C_{\text{Cd}} = (0.0881)(3.64 \times 10^{-3} \text{ M}) = 3.21 \times 10^{-4} \text{ M}$$

Оттука, за pCd се добива

$$\text{pCd} = -\log[\text{Cd}^{2+}] = -\log(3.21 \times 10^{-4}) = 3.49$$

Во еквивалентната точка, сите Cd^{2+} присутни на почетокот сега се присутни во форма на CdY^{2-} . Затоа, концентрацијата на Cd^{2+} е одредена со дисоцијацијата на CdY^{2-} комплексот. За да се најде pCd мора прво да се пресмета концентрацијата на комплексот.

$$\begin{aligned} [\text{CdY}^{2-}] &= \frac{\text{почетни молови Cd}^{2+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Cd}} V_{\text{Cd}}}{V_{\text{Cd}} + V_{\text{EDTA}}} \\ &= \frac{(5,00 \times 10^{-3} \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 25,0 \text{ mL}} = 3,33 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Ако со променливата x се претстави концентрацијата на Cd^{2+} којашто потекнува од дисоцијација на CdY^{2-} комплексот, се добива

$$K_f'' = \frac{[\text{CdY}^{2-}]}{C_{\text{Cd}} C_{\text{EDTA}}} = \frac{3.33 \times 10^{-3} - x}{(x)(x)} = 8.94 \times 10^{14}$$

$$x = C_{\text{Cd}} = 1.93 \times 10^{-9} \text{ M}$$

Повторно, за да се пресмета $[Cd^{2+}]$ мора да се земе предвид присуството на NH_3 ; така

$$[Cd^{2+}] = \alpha_{Cd^{2+}} \times C_{Cd} = (0.0881)(1.93 \times 10^{-9} M) = 1.70 \times 10^{-10} M$$

дава за pCd вредност 9,77.

По еквивалентната точка, EDTA е во вишок, и концентрацијата на Cd^{2+} зависи од дисоцијација на CdY^{2-} комплекс. Ако се користи равенката за условна константа на образување (равенка 9.15), потребно е, за пресметување на C_{Cd} мора прво да се пресмета $[CdY^{2-}]$ и C_{EDTA} . По додавање на 30,0 mL на EDTA, овие концентрации се

$$[CdY^{2-}] = \frac{\text{почетни молови } Cd^{2+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{Cd}V_{Cd}}{V_{Cd} + V_{EDTA}}$$

$$= \frac{(5,00 \times 10^{-3} M)(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 30,0 \text{ mL}} = 3,13 \times 10^{-3} M$$

$$C_{EDTA} = \frac{\text{вишок молови EDTA}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{EDTA}V_{EDTA}}{V_{Cd} + V_{EDTA}}$$

$$= \frac{(0,0100 M)(30,0 \text{ mL}) - (5,00 \times 10^{-3} M)(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 30,0 \text{ mL}} = 6,25 \times 10^{-4} M$$

Со замена на овие концентрации во равенка 9.15 и со решавање по C_{Cd} , се добива

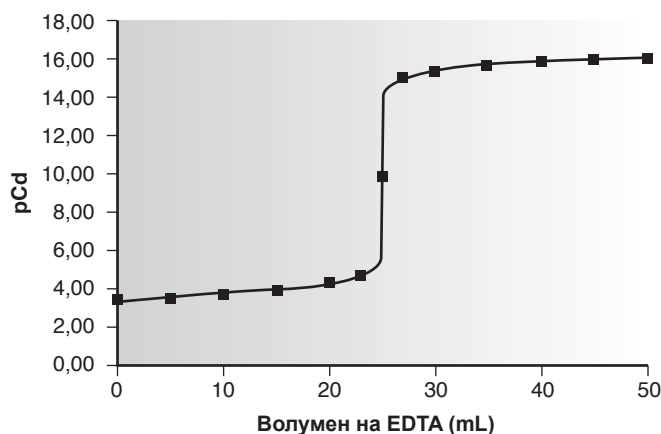
$$\frac{[CdY^{2-}]}{C_{Cd}C_{EDTA}} = \frac{3,13 \times 10^{-3} M}{C_{Cd}(6,25 \times 10^{-4})} = 8,94 \times 10^{14}$$

$$C_{Cd} = 5,60 \times 10^{-15} M$$

Така,

$$[Cd^{2+}] = \alpha_{Cd^{2+}} \times C_{Cd} = (0.0881)(5,60 \times 10^{-15} M) = 4,93 \times 10^{-16} M$$

и pCd е 15,31. На слика 9.27 и во табела 9.15 се дадени дополнителни резултати за таа титрација.



Слика 9.27

Крива на комплексометриска титрација на 50,0 mL $5,00 \times 10^{-3} M Cd^{2+}$ со 0,0100 M EDTA при $pH = 10$ во присуство на 0,0100 M NH_3 .

Табела 9.15 Податоци од титрацијата на $5,00 \times 10^{-3}$ M Cd^{2+} со 0,0100 M EDTA при pH = 10 во присуство на 0,0100 M NH_3 .

Волумен на EDTA (mL)	pCd
0,00	3,36
5,00	3,49
10,00	3,66
15,00	3,87
20,00	4,20
23,00	4,62
25,00	9,77
27,00	14,91
30,00	15,31
35,00	15,61
40,00	15,78
45,00	15,91
50,00	16,01

Цртање крива на титрација на EDTA Постапката за цртање на крива на титрација на EDTA е слична како кај киселинско–базната крива на титрација. Се започнува со цртање на оските, на y–оската се нанесува pM, а на x–оската се нанесува волуменот на EDTA. По пресметувањето на волуменот на EDTA потребен за постигнување на еквивалентната точка, се додава вертикална линија, која ја сече x–оската во таа вредност на волуменот. Потоа се пресметува и се претставуваат на графикот двете вредности на pM за волумени на EDTA пред еквивалентната точка и две вредности на pM за волумени по еквивалентната точка. Низ секоја двојка точки се повлекуваат две прави линии. На крајот, се скицира кривата поврзувајќи ги сегментите меѓу трите прави линии.

Пример

Пример 9.7

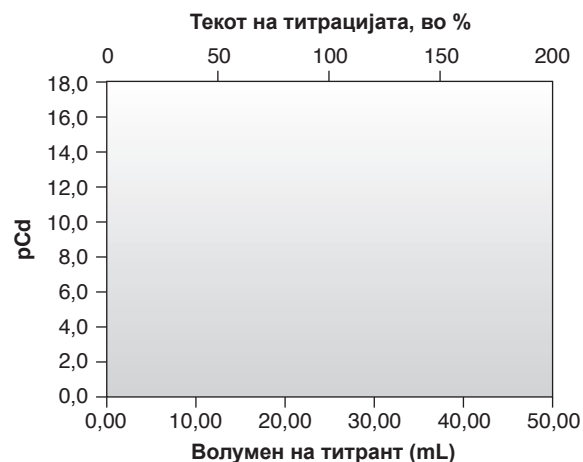
Нацртајте ја кривата на титрација за 50,0 mL од $5,00 \times 10^{-3}$ M Cd^{2+} со 0,0100 M EDTA при pH = 10, во присуство на амонијак со концентрација 0,010 M, којашто се одржува константна во текот на титрацијата. Се работи за истата титрација за која претходно е пресметана кривата на титрација (табела 9.15 и слика 9.27).

РЕШЕНИЕ

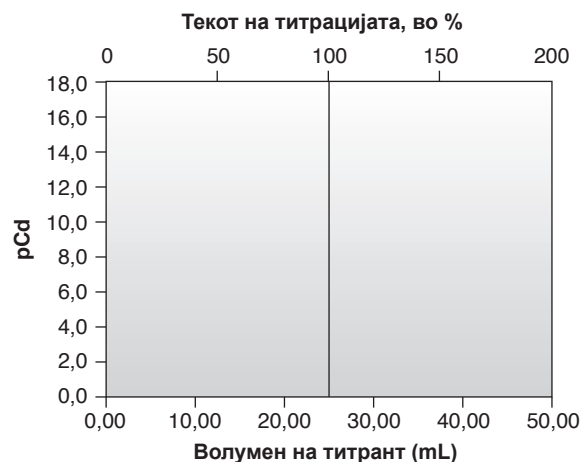
Прво се цртаат оските на кривата на титрација (слика 9.28 а). Веќе беше показано дека еквивалентната точка се наоѓа на 25,0 mL, па затоа се црта вертикална линија која ја сече x–оската во оваа точка (слика 9.28 б).

Пред еквивалентната точка, pCd е одредена со вишокот од концентрацијата на слободен Cd^{2+} . Користејќи ги вредностите од табела 9.15, се црта pCd за 5,0 mL и 10,0 mL EDTA (слика 9.28 в).

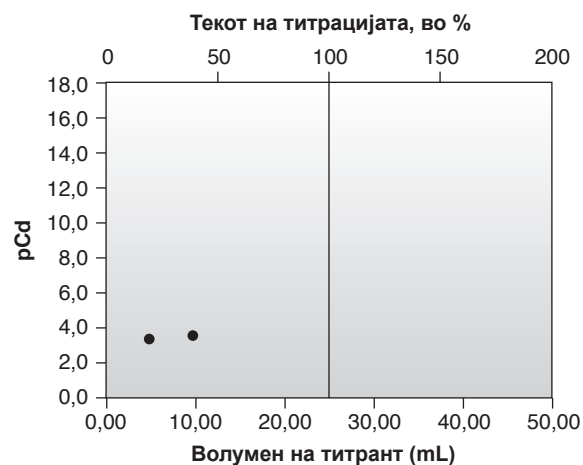
По еквивалентната точка, pCd е условена од дисоцијацијата на Cd^{2+} –EDTA комплексот. Користејќи ги вредностите од табелата 9.15, се претставуваат на графикот pCd за 30,0 mL и 40,0 mL на EDTA (слика 28 г).



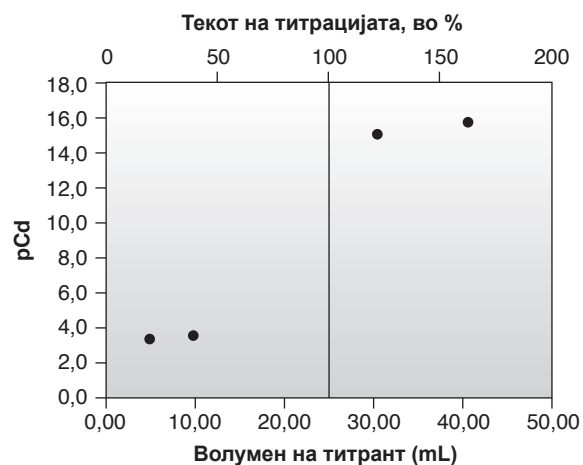
а)



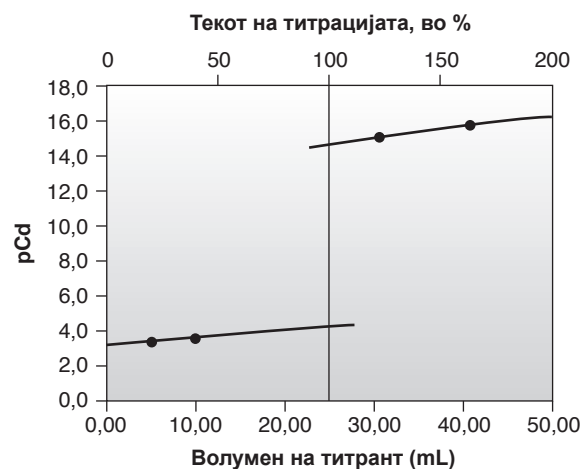
б)



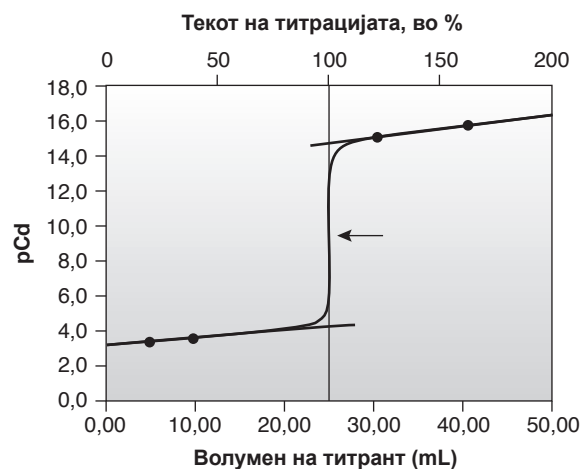
в)



г)



д)

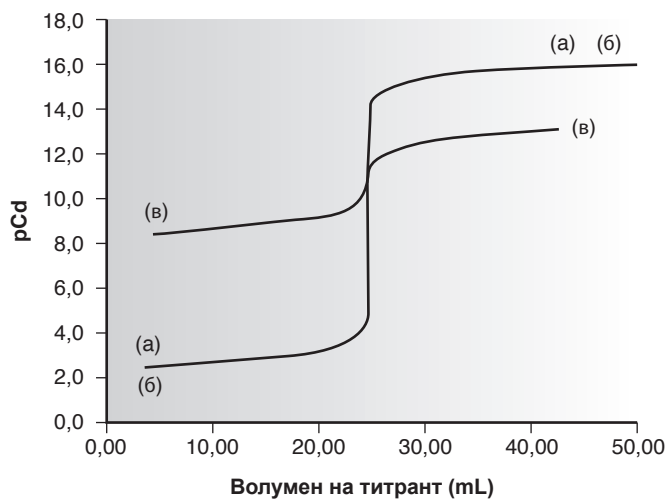


е)

Слика 9.28

Како да се нацрта крива на комплексометриска титрација со EDTA; видете го текстот погоре, за појаснување.

Приближната скица на кривата на титрација се комплетира со повлекување на одделни линии низ двете точки пред и по еквивалентната точка (слика 9.28 д). На крај, самата линија се црта со поврзување на трите сегменти меѓу правите линии (слика 9.28 f). Дополнителни примери за Cd^{2+} –EDTA криви на титрација, се дадени на слика 9.29. Треба да се нагласи дека промената на pCd блиску до еквивалентната точка не е толку голема кога титрацијата се одвива при низок pH или во присуство на високи концентрации на NH_3 .



Слика 9.29

Влијание на pH и $[\text{NH}_3]$ врз кривата на титрација за 50,0 mL $5,00 \times 10^{-3}$ M Cd^{2+} со 0,0100 M EDTA при (а) $\text{pH} = 10$, $[\text{NH}_3] = 0$; (б) $\text{pH} = 7$, $[\text{NH}_3] = 0$; (в) $\text{pH} = 10$, $[\text{NH}_3] = 0,5$ M;

9В.3 Избор и проценка на завршната точка

Кај комплексометриските титрации, еквивалентната точка настапува откако ќе изреагираат стехиометриски еквивалентни количества на аналитот и на титрантот. За титрации во кои учествува метален јон и EDTA, еквивалентната точка настапува кога C_M и C_{EDTA} се еднакви и визуелно се регистрира со превојната точка на титрационата крива.

Како и кај киселинско–базните титрации, еквивалентната точка на комплексометриската титрација се проценува со помош на, експериментално добиената, завршна точка. За наоѓање на завршната точка се користат најразлични методи, меѓу кои и визуелни индикатори и сензори коишто реагираат на одредена промена на условите во растворот. Употребата на сензори се темели на потенциометриската крива на титрација со помош на јон–селективна електрода (аналогно на мерењето на pH со pH електрода),* со следење ја температурата на титрациската смеша, и со следење на апсорбанцата на електромагнетното зрачење од титрациската смеша.

*Види поглавје 11 за повеќе детали за јон–селективни електроди.

Првите два вида сензори се разгледани во секцијата 9В.3 кај киселинско- базните титрации и нема да се разгледуваат понатаму во оваа секција.

Определување на завршна точка со визуелен индикатор Повеќето индикатори за комплексометриски титрации се органски бои кои формираат стабилни комплекси со метални јони. Овие бои се познати како **металохромни индикатори**. За да служи како индикатор за титрација со EDTA, метал–индикаторниот комплекс мора да има различна боја од самиот индикатор. Освен тоа, константата на образување на метал–индикатор комплексот мора да биде помала од константата на метал–EDTA комплексот.

Индикаторот In^{m-} се додава во растворот на аналитот, при што се формира метал–индикатор обоен комплекс, Min^{n-m} . Со додавање на EDTA, титрантот прво реагира со слободниот аналит, а потоа го истиснува аналитот од метал–индикатор комплексот, предизвикувајќи со тоа промена на бојата на растворот. Точноста на одредувањето на завршната точка зависи од јачината на метал–индикатор комплексот во однос на метал–EDTA комплексот. Ако метал–индикатор комплексот е премногу силен, промената на бојата се јавува по постигнувањето на еквивалентната точка. Ако метал–индикатор комплексот е премногу слаб, завршната точка се регистрира пред да се постигне еквивалентната точка.

Повеќе металохромни индикатори се слаби киселини или слаби бази. Затоа, условната константа на образување на метал–индикатор комплексот зависи од pH на растворот. Ова овозможува извесна контрола на индикаторската титрациона грешка. Јачината на метал–индикатор комплексот може да се подеси со контролиран pH на кој се одвива титрацијата. За жал, металохромните индикатори истовремено се и киселинско–базни индикатори, па бојата на некомплексираниот индикатор се менува со промена на pH. На пр., калмагит, кој може да се претстави како H_3In , ја менува бојата од црвена на H_2In^- до сина на HIn^{2-} на pH од приближно 8,1, и од сина на HIn^{2-} до црвено–портокалова на In^{3-} при pH од приближно 12,4. Бидејќи бојата на металните комплекси на калмагитот е црвена, тој може да се користи како металохромен индикатор само во pH интервал 9–11, во кој речиси целиот индикатор е присутен како HIn^{2-} .

Делумна листа на металохромни индикатори, метални јони и pH услови во кои се користат, се дадени во табела 9.16. Дури и кога не постои соодветен индикатор, често е можно да се изведе титрација со EDTA со додавање мало количество секундарен метал–EDTA комплекс, под услов секундарниот метален јон да формира посилен комплекс со индикаторот и послаб комплекс со EDTA во споредба со аналитот. На пр., калмагит може да се користи за определување на Ca^{2+} ако во растворот на

металохромен индикатор

Визуелен индикатор кој се користи за означување на завршна точка при комплексометриска титрација.

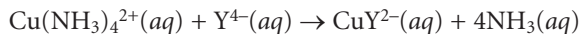
Табела 9.16 Примери на металохромски индикатори

Индикатор	pH интервал на примена	Се користат за
Калмагит	9–11	Ba, Ca, Mg, Zn
Ериохром црно Т	7,5–10,5	Ba, Ca, Mg, Zn
Ериохром сино црно R	8–12	Ca, Mg, Zn, Cu
Мурексид	6–13	Ca, Ni, Cu
PAN	2–11	Cd, Cu, Zn
Салицилна киселина	2–3	Fe

аналитот се додаде мало количество на Mg^{2+} -EDTA. Mg^{2+} се истиснува од EDTA со Ca^{2+} , при што ослободениот Mg^{2+} формира Mg^{2+} -индикаторски комплекс со црвена боја. По целосната титрација на Ca^{2+} , Mg^{2+} се ослободува од Mg^{2+} -индикаторскиот комплекс со EDTA, а завршната точка е означена со сината боја на слободниот индикатор.

Определување на завршната точка со следење на апсорбанцата Едно од ограничувањата при користењето визуелен индикатор е потребата да се следи промената на бојата која ја означува завршната точка. Ова предизвикува тешкотија кога самиот растворот е обоен. На пр., амонијакот се користи за подесување на pH на раствори што содржат Cu^{2+} пред титрацијата со EDTA. Присуството на интензивно обоениот $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ комплекс ја препокрива бојата на индикаторот, отежнувајќи го точното определување на завршната точка. И други апсорпциони хемиски видови, присутни во матрицата на примерокот, можат да пречат на сличен начин. Ова е чест проблем кога се анализираат клинички примероци, како, на пр., крв, или примероци од животната средина, како, на пр., природни води.

Ако некој од хемиските видови што учествуваат во комплексометриската титрација апсорбира електромагнетно зрачење, еквивалентната точка може да се најде со следење на апсорбанцата на аналитичкиот раствор, на внимателно избрана бранова должина.* На пр., еквивалентната точка за титрација на Cu^{2+} со EDTA, во присуство на NH_3 , може да се одреди со следење на апсорбанцата на бранова должина од 745 nm, на која $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ комплексот силно апсорбира. На почетокот на титрацијата апсорбанцата е максимална. Со додавање на раствор на EDTA, започнува реакцијата



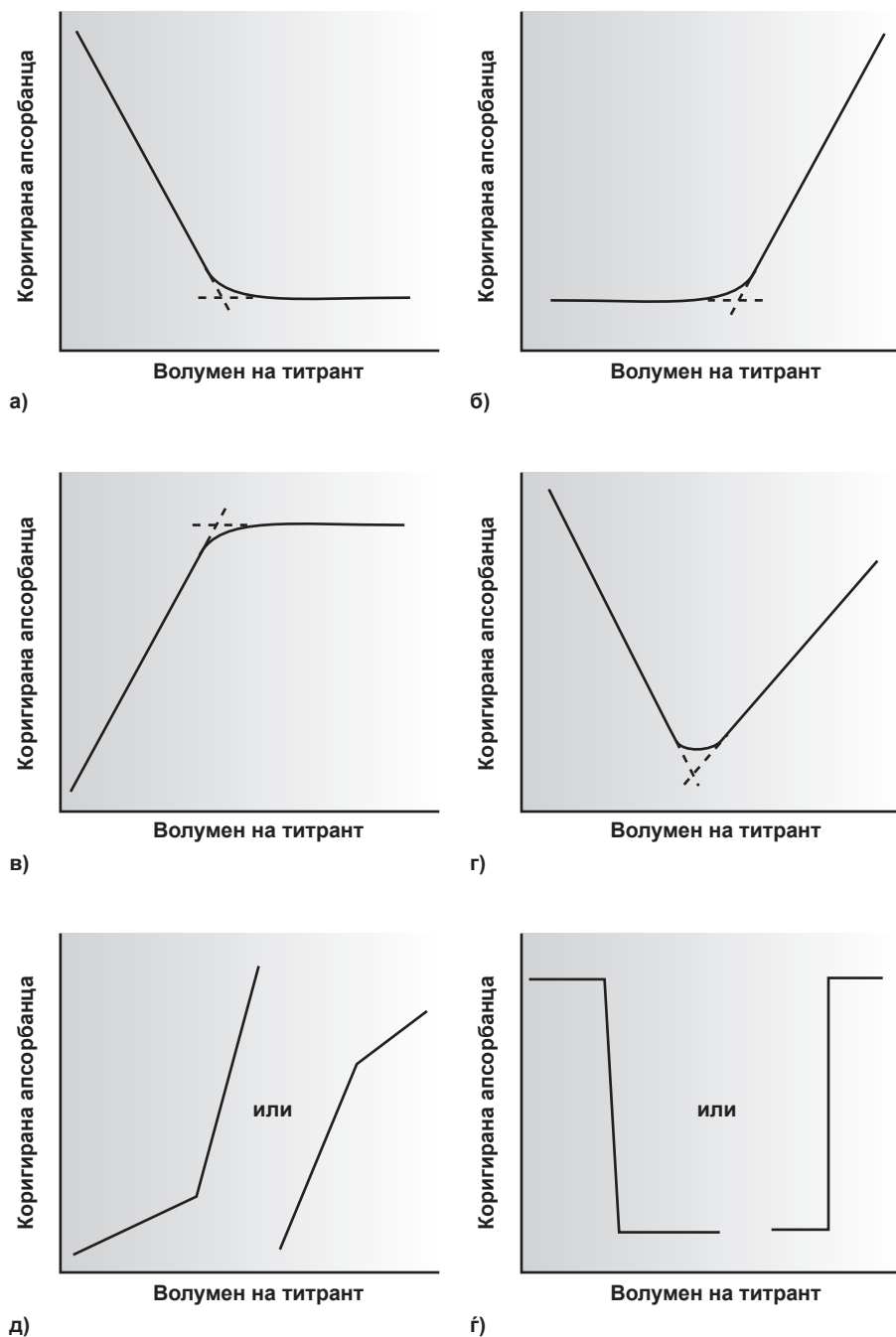
при што опаѓа концентрацијата на $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, а со тоа и апсорбанцата. Апсорбанцата достигнува минимум во еквивалентната точка и останува непроменета со додавање на EDTA во вишок. Добиената спектрофотометриската крива на титрација е прикажана на слика 9.30 а. За да се запази линеарноста на одделните сегменти на титрационата крива, измерената апсорбанца, $A_{\text{измерена}}$, треба да се коригира за разредувањето

$$A_{\text{коригирана}} = A_{\text{измерена}} \times \frac{V_{\text{EDTA}} + V_{\text{Cu}}}{V_{\text{Cu}}}$$

каде $A_{\text{коригирана}}$ е коригираната апсорбанца, и V_{EDTA} и V_{Cu} се соодветно волумените на EDTA и на Cu. Еквивалентната точка е дадена со пресекот на линеарните сегменти, што се екстраполираат доколку е потребна корекција за закривеност во кривата на титрација. Други спектрофотометриски криви на титрација се прикажани на слика 9.30 б-г.

9B.4 Репрезентативна метода

Макар што секоја комплексометриска титриметриска метода има свои карактеристични услови за изведба, определувањето тврдина на вода дава поучен пример за една типична постапка.


Слика 9.30

Спектрофотометриски титрациони криви за титрација на аналит А, со титрант Т, при што се формира производ Р, во присуство на визуелен индикатор. Кривите на титрација се дадени за случаи кога (а) апсорбира само А; (б) апсорбира само Т; (в) апсорбира само Р; (г) апсорбираат А и Т; (д) апсорбираат Р и Т; (е) апсорбира само визуелниот индикатор.

Метода 9.2**Определување тврдина на вода и отпадна вода¹²**

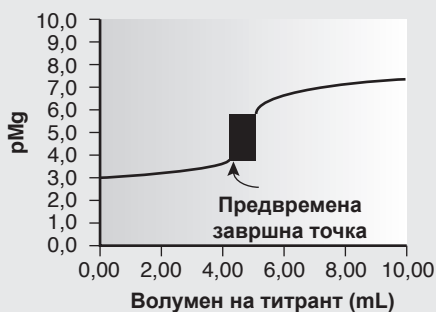
Опис на методата. Тврдината на вода е дефинирана како вкупна концентрација на катјоните во примерокот коишто формираат нерастворливи комплекси со сапун. Иако повеќето двовалентни и тривалентни метални јони придонесуваат за тврдината на водата, најважни се Ca^{2+} и Mg^{2+} . Тврдината се определува со титрирање со EDTA во пуферирана средина на $\text{pH} = 10$. Како визуелен индикатор се користи Ериохром црно Т или калмагит. Тврдината се изразува во ppm CaCO_3 .

Постапка. Се избира волумен на примерок за кој е потребно помалку од 15 mL титрант, за да се задржи времето на анализата под 5 минути и, доколку е потребно, примерокот се разрежува до 50 mL со дестилирана вода. Вредноста на pH се подесува со додавање на 1 – 2 mL пуфер со $\text{pH} = 10$ кој содржи мало количество на Mg^{2+} -EDTA. Се додаваат 1 – 2 капки од индикаторот и се титрира со стандарден раствор на EDTA додека не се постигне завршната точка (промена на бојата од црвена во сина).

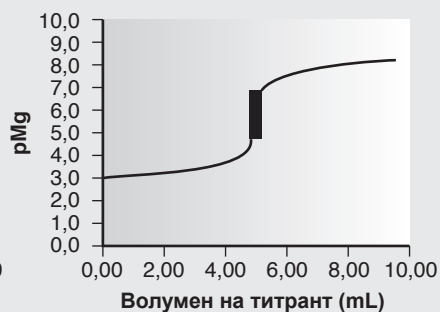
Прашања

1. Зошто примерокот се пуферира со пуфер со $\text{pH} = 10$? Какви проблеми може да се очекуваат при повисоки или пониски pH ?

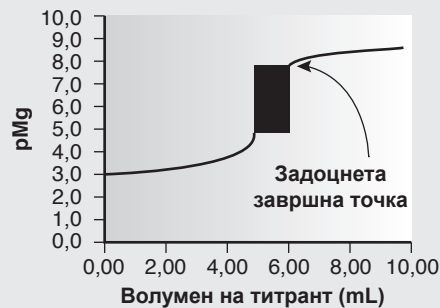
Од катјоните што учествуваат во образување на тврдината на водата, Mg^{2+} гради најслаб комплекс со EDTA и е последниот катјон што се титрира. Калмагит е избран како индикатор бидејќи се добива јасна завршна точка со Mg^{2+} . Поради киселинско-базните својства, калмагитот може да се користи како индикатор само при $\text{pH} 9 - 11$ (табела 9.16). На слика 9.31 е прикажана кривата на титрација за раствор на 10^{-3} M Mg^{2+} со 10^{-2} M EDTA при pH од 9, 10 и 11. На секоја крива на титрација е нацртан интервалот на услови при кои просечен аналитичар може да ја одреди завршната точка. При $\text{pH} = 9$ е можно предвремено регистрирање на завршната точка, со што се добива негативно одредена грешка, а при $\text{pH} = 11$ може задоцнето да се регистрира завршната точка што води до позитивна одредена грешка.



(a)



(б)



(в)

Слика 9.31

Криви на титрација на 10^{-3} M раствор од Mg^{2+} со 10^{-2} M раствор на EDTA, со калмагит како индикатор на (а) $\text{pH} = 9$, (б) $\text{pH} = 10$, (в) $\text{pH} = 11$. За секоја титрациона крива се дадени интервалот на pMg и волуменот на титрантот во кои се очекува индикаторот да покаже промена на бојата.

- продолжува

2. Зошто се додава мало количеството на Mg^{2+} -EDTA комплекс во пуферот?

Завршната точка на титрацијата е означена од индикаторот калмагит, кој дава добра завршна точка со магнезиум, но слаба завршна точка со другите катјони, како на пример со калциумот. Ако примерокот не содржи Mg^{2+} како извор на тврдина, тогаш титрацијата ќе има слабо дефинирана завршна точка и ќе се добијат погрешни резултати. Со додавање мало количество Mg^{2+} -EDTA во пуферот, се обезбедува извор на Mg^{2+} јони. Кога се додава пуфер во примерокот, Ca^{2+} го истиснува Mg^{2+} , бидејќи формира посилен комплекс со EDTA. Бидејќи замената на катјоните е стехиометриска, вкупната концентрација на катјоните што ја формираат тврдината останува непроменета, и нема промена на количеството EDTA потребно за да се постигне еквивалентната точка.

3. Зошто во постапката е нагласено дека титрацијата треба да се изврши во рок од 5 минути?

Ограничување на времето укажува на постоење одредена интерференција поврзана со кинетиката, и тоа веројатно на некоја конкурентна реакција. Во овој случај, таква конкурентна реакција е таложењето на $CaCO_3$.

9B.5 Квантитативна примена

Со неколку исклучоци, повеќето квантитативни примени на комплексометриската титриметрија се заменети со други аналитички методи. Во оваа секција, даден е преглед на општата примена на комплексометриската титриметрија, со акцент на избрани примени за анализи на води и отпадни води.

Избор и стандардизирање на титранти EDTA е универзален титрант што може да се користи за анализи на практично сите метални јони. Иако EDTA е најчесто употребуван титрант за комплексометриски титрации на метални јони, тој не може да се користи при директни анализи на анјони или неутрални лиганди. Во последниов случај, како титранти се користат стандардни раствори на Ag^+ или на Hg^{2+} .

Раствори на EDTA се подготвуваат од неговата растворливост натриумова сол, $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$. Концентрацијата може да се одреди директно, од познатата маса на EDTA; меѓутоа, за поточно определување, се врши стандардизација со титрирање на раствор подготвен од примарен стандард на $CaCO_3$. Раствори на Ag^+ и Hg^{2+} се подготвуваат од $AgNO_3$ и $Hg(NO_3)_2$, кои се секундарни стандарди. Стандардизација на овие титранти се врши со титрирање на раствор подготвен со растворање на $NaCl$, кој по квалитет одговара на примарен стандард.

Неоргански анализи Комплексометриската титриметрија и понатаму се вбројува во стандардните методи за определување на тврдината на вода, потоа на Ca^{2+} , CN^- и Cl^- во води и отпадни води. Одредувањето на тврдината беше објаснето претходно во методата 9.2. Определувањето на Ca^{2+} е усложнето во присуство на Mg^{2+} , кој, исто така, реагира со EDTA. За да се спречи влијанието на Mg^{2+} , pH треба да изнесува 12 – 13, при што Mg^{2+} се таложи како $Mg(OH)_2$. При титрирање со EDTA се користи мурексид или Ериохром сино-црно Р како визуелен индикатор, при што се одредува концентрацијата на Ca^{2+} .

Цијаниди се определуваат, при концентрации повисоки од 1 ppm, по алкализирање на растворот со NaOH, со титрација со стандарден раствор од $AgNO_3$, при што се формира растворлив комплекс на $Ag(CN)_2^-$. Завршната точка се одредува со *p*-диметиламинобензалродамин како визуелен индикатор, при премин на бојата на растворот од жолта во розово-жолта во присуство на вишокот на Ag^+ .

Хлоридите се определуваат со титрирање со $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, при што се формира растворлив HgCl_2 . Примерокот се закиселува со $\text{pH} = 2,3 - 3,8$ а како визуелен индикатор се користи дифенилкарбазон, којшто формира обоен комплекс со вишокот Hg^{2+} . Ксилен цијанол FF се додава како pH индикатор за контрола на бараниот интервал на pH . Растворот во почетокот е зелено-син, а титрацијата е завршена кога ќе се добие виолетово обојување.

Квантитативни пресметки Стехиометријата на реакциите на комплексобразување е дадена со еднаквоста на двојките електрони помеѓу лигандот, кој е донор на електронска двојка, и металот, којшто е акцептор на електронски двојки (секција 2B); така,

$$\frac{\text{молови на донирани двојки на електрони}}{\text{мол на лиганд}} \times \text{молови на лиганд} = \frac{\text{молови на акцептирани двојки на електрони}}{\text{мол на метал}} \times \text{молови на метал}$$

За титрации со EDTA изразот е поедноставен, бидејќи стехиометријата е секогаш 1:1, без оглед на тоа колку двојки електрони се вклучени во формирање на метал-лиганд комплексот.

Пример

Пример 9.8

Концентрацијата на раствор на EDTA е одредена со стандардизирање со растворот на Ca^{2+} приготвен од примарен CaCO_3 стандард. Примерок од CaCO_3 со маса 0,4071 g е префрлен во волуметриска колба од 500 mL, растворен е во минимално количество 6 M HCl и разреден до ознаката. 50,00 mL од овој раствор е префрлен во ерленмаер од 250 mL, вредноста на pH е подесена со додавање на 5 mL пуфер $\text{NH}_3\text{--NH}_4\text{Cl}$ со $\text{pH} = 10$, кој содржи мало количество на $\text{Mg}^{2+}\text{--EDTA}$. По додавање на калмагит како визуелен индикатор, растворот се титрира со EDTA, при што, за постигнување завршна точка, се потрошени 42,63 mL. Пресметајте ја моларната концентрација на титрантот.

РЕШЕНИЕ

Од еднаквоста на електронски двојки при титрациската реакција,

$$\text{молови EDTA} = \text{молови Ca}^{2+}$$

Извршувајќи соодветни замени за моловите на EDTA и Ca^{2+} се добива

$$C_{\text{EDTA}} \times V_{\text{EDTA}} = C_{\text{Ca}} \times V_{\text{Ca}}$$

Моларноста на Ca^{2+} растворот е

$$\frac{\text{молови CaCO}_3}{V_{\text{колба}}} = \frac{g \text{ CaCO}_3}{M \text{ CaCO}_3 \times V_{\text{колба}}} = \frac{0,4071 \text{ g}}{100,09 \text{ g/mol} \times 0,5000 \text{ L}} = 8,135 \times 10^{-3} \text{ M Ca}^{2+}$$

Со замена на познатите вредности и со решавањето по C_{EDTA} се добива

$$\frac{C_{\text{Ca}} V_{\text{Ca}}}{V_{\text{EDTA}}} = \frac{(8,135 \times 10^{-3} \text{ M})(50,00 \text{ mL})}{42,63 \text{ mL}} = 9,541 \times 10^{-3} C_{\text{EDTA}}$$

Принципот на еднаквост на електронските двојки лесно се проширува на други реакции на образување комплекси, како што е прикажано во следниот пример.

Пример

Пример 9.9

Концентрацијата на Cl^- во 100,0 mL примерок вода земен од слој питка вода изложен на продор на морска вода, е одредена со титрирање со 0,0516 M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Примерокот е закиселен и титриран до завршната точка, индицирана со дифенилкарбазон, за што е потрошено 6,18 mL титрант. Пресметајте ја концентрацијата на Cl^- во делови на милион.

РЕШЕНИЕ

Од принципот на еднаквост на електронски двојки,

$$\text{молови } \text{Cl}^- = 2 \times \text{молови } \text{Hg}^{2+}$$

Извршувајќи соодветни замени за моловите на Cl^- и Hg^{2+}

$$\frac{g \text{ Cl}^-}{A \text{ Cl}} = 2 \times C_{\text{Hg}} \times V_{\text{Hg}}$$

и со средување, се добива

$$g \text{ Cl}^- = 2 \times C_{\text{Hg}} \times V_{\text{Hg}} \times A_{\text{Cl}}$$

Со замена на познати вредности се добива

$$2 \times 0,0516 \text{ M} \times 0,00618 \text{ L} \times 35,453 \text{ g/mol} = 0,0226 \text{ g Cl}^-$$

Концентрацијата на Cl^- во делови на милион изнесува

$$\frac{\text{mg Cl}^-}{\text{литар}} = \frac{22,6 \text{ mg}}{0,1000 \text{ L}} = 226 \text{ ppm}$$

Принципот за еднаквост на електронски двојки се применува и при решавање на квантитативни проблеми на повеќеаналитни примероци како и кај повратни титрации.

Пример

Пример 9.10

Анализирана е, со комплексометриска титрација со EDTA како титрант, легура на хром што содржи Ni, Fe и Cr. Примерок од легурата, со маса 0,7176 g, е растворен во HNO_3 и растворот е разреден до 250 mL во волуметриска колба. За 50,00 mL аликвот, третиран со фосфат за маскирање на Fe и Cr, се трошат 26,14 mL 0,05831 M EDTA до постигнување завршна точка со мурексид. Втор аликвот од 50,00 mL се третира со хексаметилентетраммин за маскирање на Cr. При оваа титрација со 0,05831 M EDTA се потрошени 35,43 mL за постигнување завршна точка со мурексид. На крајот, трет аликвот од 50,00 mL е третиран со 50,00 mL 0,05831 M EDTA и повратно титриран до завршна точка со мурексид, за што се потрошени 6,21 mL 0,06316 M Cu^{2+} . Пресметајте ги масените удели на Ni, Fe и Cr во легурата.

РЕШЕНИЕ

Од еднаквост на електронските двојки за трите титрации,

за титрација 1: молови Ni = молови EDTA1 (маскирани Fe, Cr)

за титрација 2: молови Ni + молови Fe = молови EDTA2 (маскиран Cr)

за титрација 3: молови Ni + молови Fe + молови Cr + молови Cu = молови EDTA3

Третата титрација е повратна. Титрацијата 1 може да се користи за определување на количеството Ni во легурата. Кога е одредено количеството Ni, може да се определи количеството на Fe од резултатите за титрација 2. Конечно од титрација 3 се определува количеството на Cr.

Титрација 1

$$\frac{g \text{ Ni}}{A \text{ Ni}} = C_{\text{EDTA1}} \times V_{\text{EDTA1}}$$

$$g \text{ Ni} = C_{\text{EDTA1}} \times V_{\text{EDTA1}} \times A \text{ Ni}$$

$$0,05831 \text{ M} \times 0,02614 \text{ L} \times 58,69 \text{ g/mol} = 0,08946 \text{ g Ni}$$

Титрација 2

Молови EDTA1 + молови Fe = молови EDTA2

$$\frac{g \text{ Fe}}{A \text{ Fe}} = \text{молови EDTA2} - \text{молови EDTA1}$$

$$g \text{ Fe} = (C_{\text{EDTA2}} \times V_{\text{EDTA2}} - C_{\text{EDTA1}} \times V_{\text{EDTA1}}) \times A \text{ Fe}$$

$$(0,05831 \text{ M} \times 0,03543 \text{ L} - 0,05831 \text{ M} \times 0,02614 \text{ L}) \times 55,847 \text{ g/mol} = 0,03025 \text{ g Fe}$$

Титрација 3

Молови EDTA2 + молови Cr + молови Cu = молови EDTA3

$$\frac{g \text{ Cr}}{A \text{ Cr}} = \text{молови EDTA3} - \text{молови EDTA2} - \text{молови Cu}$$

$$g \text{ Cr} = (C_{\text{EDTA3}} \times V_{\text{EDTA3}} - C_{\text{EDTA2}} \times V_{\text{EDTA2}} - C_{\text{Cu}} \times V_{\text{Cu}}) \times A \text{ Cr}$$

$$(0,05831 \text{ M} \times 0,05000 \text{ L} - 0,05831 \text{ M} \times 0,03543 \text{ L} - 0,06316 \text{ M} \times 0,00621 \text{ L}) \times 51,996 \text{ g/mol} = 0,02378 \text{ g Cr}$$

Секоја од овие титрации е изведена со 50,00 mL аликвот земен од оригиналниот примерок од 250,0 mL. Затоа масата на секој аналит се коригира со множење со 5. Масите на Ni, Fe и Cr во грами во почетниот примерок се

$$0.08946 \text{ g} \times 5 = 0.4473 \text{ g Ni}$$

$$0.03025 \text{ g} \times 5 = 0.1513 \text{ g Fe}$$

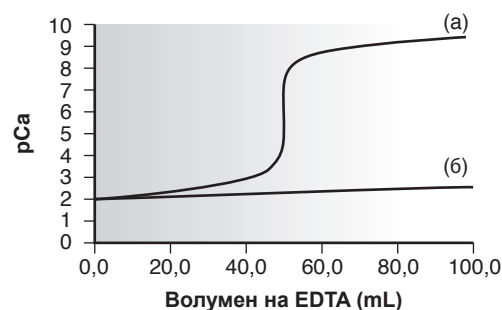
$$0.02378 \text{ g} \times 5 = 0.1189 \text{ g Cr}$$

и %w/w за секој метал е

$$\frac{0.4473 \text{ g}}{0.7176 \text{ g}} \times 100 = 62.33\% \text{ w/w Ni}$$

$$\frac{0.1513 \text{ g}}{0.7176 \text{ g}} \times 100 = 21.08\% \text{ w/w Fe}$$

$$\frac{0.1189 \text{ g}}{0.7176 \text{ g}} \times 100 = 16.57\% \text{ w/w Cr}$$



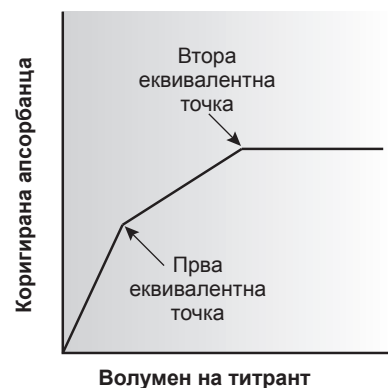
Слика 9.32

Крива на титрација на $10^{-2} \text{ M Ca}^{2+}$ со 10^{-2} EDTA при (a) pH = 9 и (б) pH = 3.

9B.6 Проценка на комплексометриска титриметрија

Опсегот на примена, точноста, прецизноста, осетливоста, потребното време и цената на комплексометриските титрации се слични со оние опишани порано за киселинско–базните титриметриски методи. Меѓутоа, во споредба со киселинско–базните титрации, комплексометриските титрации се поселективни. И покрај способноста на EDTA да формира силни комплекси со речиси сите метални јони, со внимателна контрола на pH, при кое се врши титрацијата, се овозможува анализирање на примероци што содржат два или повеќе аналити (види пример 9.10). Зголемување на селективноста користејќи контролоран pH може да се утврди и со анализа на слика 9.32. Титрацијата на Ca^{2+} на pH = 9 дава јасен скок во изгледот на кривата на титрација, бидејќи условната константа на образување ($K'_f = 2,6 \times 10^9$) е доволно голема за да ја овозможи реакцијата на Ca^{2+} со EDTA да оди до крај. Меѓутоа, при pH = 3, условната константа на образување ($K'_f = 1,23$) е многу мала и сосема мал дел од Ca^{2+} јоните реагираат со EDTA.

Спектрофотометриските титрации особено се применливи за анализа на смеси, кога постои разлика во апсорбанците помеѓу аналитите и производите или титрантот. На пр., анализа на дво компонентна смеша може да се изведе ако постои разлика меѓу апсорбанците на двата метал–лиганд комплекси (слика 9.33).



Слика 9.33

Спектрофотометриска крива на титрација за комплексометриска титрација на смеша.

9Г Титрации базирани на редокс реакции

Редокс титрациите започнале да се применуваат набргу по развојот на киселинско–базната титриметрија. Првите методи се темелеле на оксидационата способност на хлорот. Во 1787, Клод Бертоле (Claude Berthollet) вовел метода за квантитативна анализа на хлорна вода (смеша на Cl_2 , HCl и HOCl) што се темелела на нејзината способност да оксидира раствори на бојата индиго (во оксидирана состојба индигото е безбојно). Во 1814, Геј-Лисак (Joseph Louis GayLussac, 1778–1850), развил слична метода за анализа на хлор во белило. И во двете методи, завршната точка на титрацијата се регистрирала визуелно. Пред еквивалентната точка, растворот е безбоен поради оксидацијата на индигото. Меѓутоа, по еквивалентната точка, неизреагираното индиго му дава постојана боја на растворот.

редокс титрации

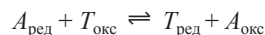
Титрација во која реакцијата меѓу аналитот и титрантот е оксидационо–редукциона реакција.

Бројот на редокс титриметриските методи се зголемил во средината на 1800-тите години, со воведување на MnO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и I_2 како оксидациони титранти, и Fe^{2+} и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ како редукиони титранти. Меѓутоа, дури и со овие нови титранти, рутинската примена на редокс титриметријата на широка лепеза примероци била ограничена поради недостигот на соодветни индикатори. Титрантите чии оксидациони и редукиони форми значително се разликувале по боја, можеле да се користат истовремено и како индикатори. На пр., интензивно виолетовиот MnO_4^- јон служи и како индикатор, бидејќи неговата редуцирана форма, Mn^{2+} , е речиси безбојна. Меѓутоа, за користење други титранти, потребни се визуелни индикатори коишто се додаваат на растворот. Прв таков индикатор бил дифениламин, воведен во 1920 година. Наскоро се појавиле и други редокс индикатори, со што се зголемила примената на редокс титриметријата.

9Г.1 Криви на редокс титрации

За да може да се процени една редокс титрација, треба да е познат обликот на нејзината крива на титрација. Кривата на титрација на киселинско-базната или комплексометриската реакција ја покажува промената на концентрацијата на H_3O^+ (како pH) или M^{n+} (како pM) како функција од волуменот на титрантот. При редокс титрација, позгодно е да се следи електрохемискиот потенцијал.

Во поглавјето 6 е покажано како Нернстова равенка ја дава врската меѓу електрохемискиот потенцијал и концентрацијата на реактантите и продуктите кои учествуваат во редокс реакцијата. Ако се разгледа, на пр., титрација во која аналитот во редуцирана состојба, $A_{\text{ред}}$, се титрира со титрант во оксидирана состојба, $T_{\text{окс}}$. Титрациската реакција е



Електрохемискиот потенцијал на реакцијата претставува разлика меѓу редукионите потенцијали за полуреакциите на редуција и оксидација, така

$$E = E_{T_{\text{окс}}/T_{\text{ред}}} - E_{A_{\text{окс}}/A_{\text{ред}}}$$

По секое додавање на титрант, реакцијата меѓу аналитот и титрантот ја достигнува рамнотежната состојба. Реакцискиот електрохемиски потенцијал, E , затоа, е нула и

$$E_{T_{\text{окс}}/T_{\text{ред}}} = E_{A_{\text{окс}}/A_{\text{ред}}}$$

Како резултат на тоа, потенцијалот на полуреакцијата може да се користи за следење на текот на титрацијата.

Пред еквивалентната точка, титрациската смеша се состои од мерливи количества како на оксидираната, така и на редуцираната форма на аналитот, со многу мало количество неизреагиран титрант. Затоа, потенцијалот најдобро се пресметува со Нернстовата равенка за полуреакцијата на аналитот

$$E_{A_{\text{окс}}/A_{\text{ред}}} = E^\circ_{A_{\text{окс}}/A_{\text{ред}}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[A_{\text{ред}}]}{[A_{\text{окс}}]}$$

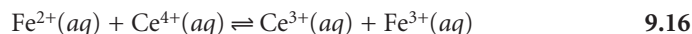
Иако $E^\circ_{A_{\text{окс}}/A_{\text{ред}}}$ е стандарден потенцијал за полуреакцијата на аналитот, наместо него се користи **формалниот потенцијал** кој зависи од матрицата. По еквивалентната точка, потенцијалот најлесно се пресметува од Нернстовата равенка за полуреакцијата на титрантот, бидејќи се присутни значителни количества од неговата оксидирана и редуцирана форма.

$$E_{T_{\text{окс}}/T_{\text{ред}}} = E^\circ_{T_{\text{окс}}/T_{\text{ред}}} - \frac{RT}{nFT} \ln \frac{[T_{\text{ред}}]}{[T_{\text{окс}}]}$$

формален потенцијал

Потенцијал на редокс реакцијата, за специфицирани услови на растворот, како што се pH и јонскиот состав.

Пресметки за кривата на титрација Како пример, да се пресмета титрационата крива за титрација на 50,0 mL на 0,100 M Fe^{2+} со 0,100 M Ce^{4+} во матрица на 1 M HClO_4 . Реакцијата за овој случај е



Константата на рамнотежа на оваа реакција е мошне голема (околу 6×10^{15}), така што може да се претпостави дека аналитот и титрантот целосно реагираат.

Прво се пресметува волуменот на Ce^{4+} потребен за постигнување еквивалентна точка. Од стехиометријата на реакцијата

$$\text{молови } \text{Fe}^{2+} = \text{молови } \text{Ce}^{4+}$$

или

$$C_{\text{Fe}}V_{\text{Fe}} = C_{\text{Ce}}V_{\text{Ce}}$$

Решавајќи по волуменот на Ce^{4+} , се добива

$$V_{\text{Ce}} = \frac{C_{\text{Fe}}V_{\text{Fe}}}{C_{\text{Ce}}} = \frac{(0.100 \text{ M})(50.0 \text{ mL})}{(0.100 \text{ M})} = 50.0 \text{ mL}$$

односно волуменот потребен за постигнување еквивалентна точка изнесува 50,0 mL.

Концентрацијата на неизреагираните Fe^{2+} и концентрацијата на Fe^{3+} , добиени со реакцијата 9.16 пред еквивалентната точка, може лесно да се пресметаат преку потенцијалот, користејќи ја Нернстовата равенка за полуреакцијата на аналитот:

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0.05916 \ln \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} \quad 9.17$$

Концентрациите на Fe^{2+} и Fe^{3+} , по додавање на 5,0 mL од титрантот се

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{2+}] &= \frac{\text{неизреагирани молови } \text{Fe}^{2+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Fe}}V_{\text{Fe}} - C_{\text{Ce}}V_{\text{Ce}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}} \\ &= \frac{(0.100 \text{ M})(50.0 \text{ mL}) - (0.100 \text{ M})(5.0 \text{ mL})}{50.0 \text{ mL} + 5.0 \text{ mL}} = 8.18 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}] &= \frac{\text{додадени молови } \text{Ce}^{4+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Ce}}V_{\text{Ce}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}} \\ &= \frac{(0.100 \text{ M})(5.0 \text{ mL})}{50.0 \text{ mL} + 5.0 \text{ mL}} = 9.09 \times 10^{-3} \text{ M} \end{aligned}$$

Заменувајќи ги овие концентрации во равенка 9.17, како и формалниот потенцијал за $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ полуреакцијата од додатокот 3B, се добива вредноста за потенцијалот

$$E = +0.767 \text{ V} - 0.05916 \log \left(\frac{8.18 \times 10^{-2}}{9.09 \times 10^{-3}} \right) = +0.711 \text{ V}$$

Во еквивалентната точка, бројот на моловите на Fe^{2+} присутни на почетокот и бројот на додадените молови на Ce^{4+} стануваат еднакви. Бидејќи рамнотежната константа за реакцијата 9.16 е голема, концентрациите на Fe^{2+} и Ce^{4+} се премногу мали и тешко може да се пресметаат без решавање на комплексен рамнотежен проблем. Соодветно на тоа, потенцијалот на еквивалентната точка, $E_{\text{екв}}$, не може да се пресмета користејќи ја Нернстовата равенка за полуреакциите на аналитот или на титрантот.

Меѓутоа, $E_{\text{екв}}$ може да се пресмета со комбинирање на двете Нернстови равенки. За да се направи тоа, треба да се претпостави дека потенцијалите за двете полуреакции се еднакви,

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - 0,05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]}$$

Собирајќи ги двете Нернстови равенки се добива

$$2E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Ce}^{4+}]} \quad 9.18$$

Во еквивалентната точка, од стехиометријата на титрациска реакција произлегува дека

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Ce}^{4+}]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Ce}^{3+}]$$

Така, односот на логаритамските членови во равенка 9.18, е еднаков на еден и логаритамскиот член е еднаков на нула.

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} + E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ}}{2} = \frac{0,767 \text{ V} + 1,70 \text{ V}}{2} = 1,23 \text{ V}$$

По еквивалентната точка, концентрациите на Ce^{3+} и вишокот на Ce^{4+} може лесно да се пресметаат. Тука, потенцијалот најдобро се пресметува со примена на Нернстовата равенка за полуреакцијата на титрантот.

$$E = E_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\circ} - 0,05916 \log \frac{[\text{Ce}^{3+}]}{[\text{Ce}^{4+}]} \quad 9.19$$

На пр., по додавање на 60,0 mL титрант, концентрациите на Ce^{3+} и Ce^{4+} се

$$[\text{Ce}^{3+}] = \frac{\text{почетни молови } \text{Fe}^{2+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}}$$

$$= \frac{(0,100 \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 60,0 \text{ mL}} = 4,55 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$[\text{Ce}^{4+}] = \frac{\text{вишок молови } \text{Ce}^{4+}}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Ce}} V_{\text{Ce}} - C_{\text{Fe}} V_{\text{Fe}}}{V_{\text{Fe}} + V_{\text{Ce}}}$$

$$= \frac{(0,100 \text{ M})(60,0 \text{ mL}) - (0,100 \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 60,0 \text{ mL}} = 9,09 \times 10^{-3} \text{ M}$$

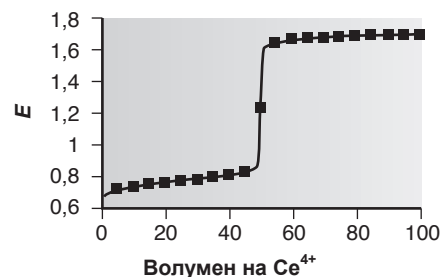
Со замена на овие концентрации во равенката 9.19 се добива потенцијалот

$$E = +1,70 \text{ V} - 0,05916 \log \frac{4,55 \times 10^{-2}}{9,09 \times 10^{-3}} = 1,66 \text{ V}$$

Дополнителни резултати за оваа крива на титрација се дадени во табела 9.17 и на слика 9.34.

Табела 9.17 Податоци за титрација на 50,00 mL 0,100 M Fe^{2+} со 0,100 M Ce^{4+} .

Волумен на Ce^{4+} (mL)	E (V)	Волумен на Ce^{4+} (mL)	E (V)
5,00	0,711	55,00	1,64
10,00	0,731	60,00	1,66
15,00	0,745	65,00	1,67
20,00	0,757	70,00	1,68
25,00	0,767	75,00	1,68
30,00	0,777	80,00	1,69
35,00	0,789	85,00	1,69
40,00	0,803	90,00	1,69
45,00	0,823	95,00	1,70
50,00	1,23	100,00	1,70


Слика 9.34

 Крива на редокс титрација за 50,00 mL 0,100 M Fe^{2+} со 0,100 M Ce^{4+} во 1 M HClO_4 .

Цртање на редокс крива на титрација Како и кај киселинско-базните и комплексометриските титрации, прикажано е како може брзо да се скицира крива на редокс титрација користејќи минимален број пресметки.

Пример 9.11

Нацртајте титрациона крива за титрација на 50,00 mL 0,100 M Fe^{2+} со 0,100 M Ce^{4+} во 1 M HClO_4 . Ова е истата титрација за која претходно е пресметана кривата на титрација (табела 9.17 и слика 9.34).

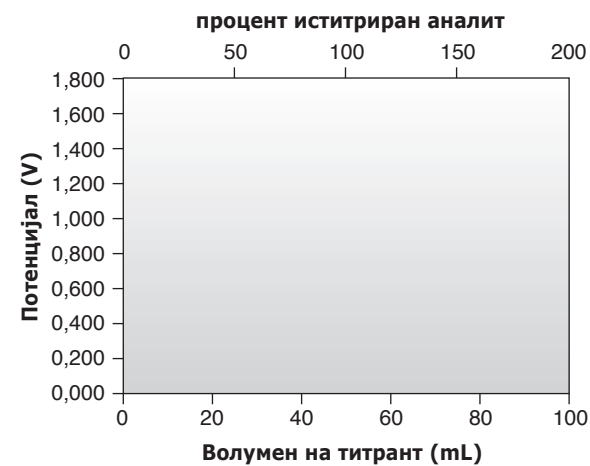
РЕШЕНИЕ

Се започнува со цртање на оските на кривата на титрација (слика 9.35 а). Бидејќи волуменот во еквивалентната точка изнесува 50,0 mL, се црта вертикална линија која ја сече x-оската во овој волумен (слика 9.35 б).

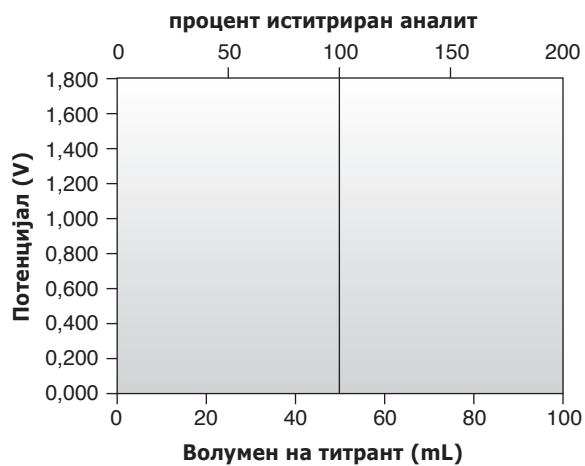
Пред еквивалентната точка, електрохемикиот потенцијал на растворот е определен со концентрацијата на вишокот Fe^{2+} и од концентрацијата на Fe^{3+} добиена при титрациската реакција. Користејќи ги вредностите од табелата 9.17 се нанесуваат двете точки за E за 5,0 mL и за 45,0 mL титрант (слика 9.35 в).

По еквивалентната точка, електродниот потенцијал на растворот е определен од концентрација на вишокот на Ce^{4+} и од концентрацијата на Ce^{3+} . Користејќи ги вредностите од табела 9.17, се цртаат двете точки за титрантот, за 60,0 mL и за 80,0 mL (слика 9.35 г).

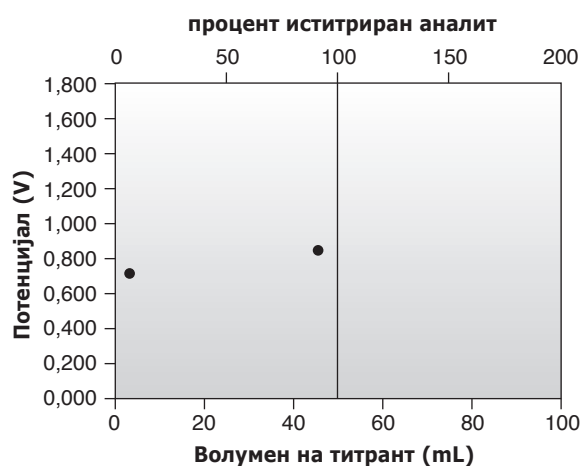
За да се доврши скицирањето на кривата на титрација, се цртаат одделни прави линии низ двете точки пред и по еквивалентната точка (слика 9.35 д). На крај, трите праволинейни сегменти се поврзуваат во крива (слика 9.35 е).



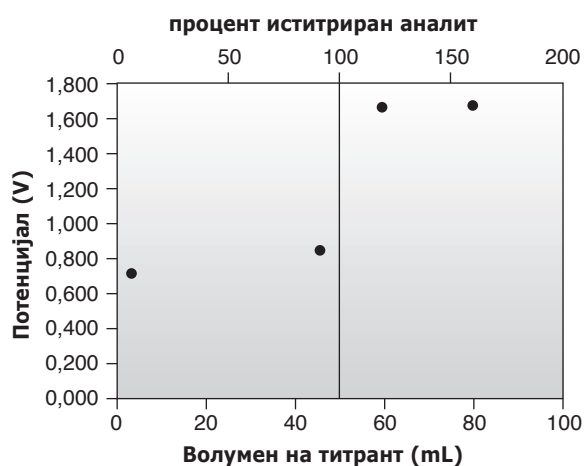
а)



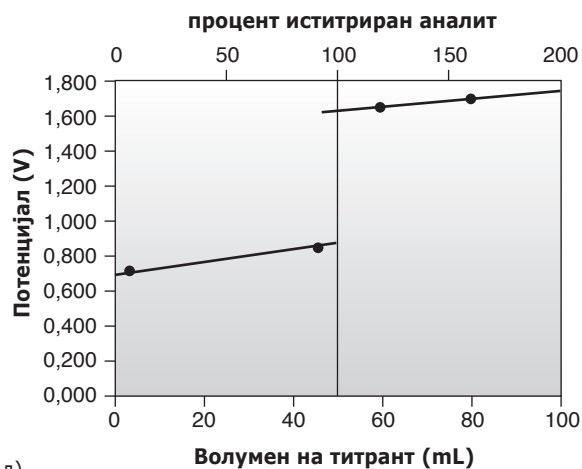
б)



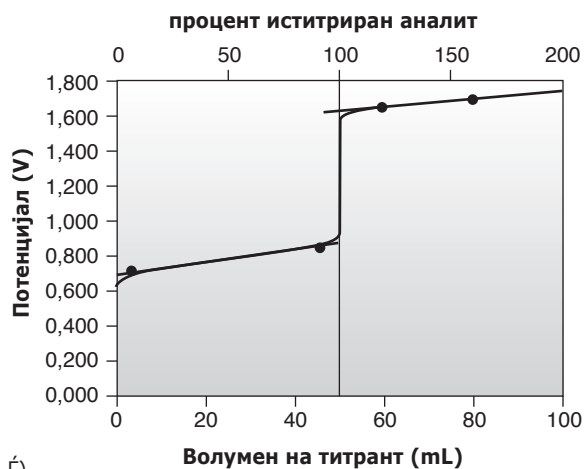
в)



г)



д)



ѓ)

Слика 9.35

Како да се нацрта крива на редокс титрација; објаснувањето е дадено во текстот.

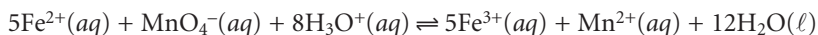
9Г.2 Избор и проценка на завршната точка

Еквивалентната точка за редокс титрацијата се добива кога ќе изреагираат стехиометриски еквивалентни количества на аналит и на титрант. Како и при другите титрации, разликата меѓу еквивалентната и завршната точка претставува извор на одредена грешка.

Каде е еквивалентната точка? При објаснување на киселинско–базните и на комплексометриските титрации, беше напоменато дека еквивалентната точка е речиси идентична со превојната точка којашто се наоѓа на стрмниот дел од кривата на титрација. На слика 9.8 и слика 9.28, се забележува дека кај киселинско–базните и комплексометриските титрации, превојната точка е во средината на стрмниот дел од кривата на титрација (ова го нарекуваме симетрична еквивалентна точка). Затоа определувањето на еквивалентната точка е релативно лесно кога ќе се нацртаат вакви криви на титрација. Кога стехиометријата на редокс титрацијата е симетрична (еден мол аналит за еден мол титрант), тогаш и еквивалентната точка е симетрична. Ако стехиометријата не е симетрична, тогаш еквивалентната точка ќе биде поблиску до горниот или до долниот дел од стрмниот дел од кривата. Во таков случај, еквивалентната точка се нарекува асиметрична. Примерот 9.12 покажува како, во таков случај, се пресметува потенцијалот во еквивалентната точка.

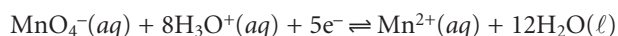
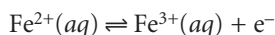
Пример 9.12

Изведете ја општата равенка за електрохемиски потенцијал во еквивалентната точка, за титрацијата на Fe^{2+} со MnO_4^- . Реакцијата е



РЕШЕНИЕ

Редокс полуреакциите за аналитот и за титрантот се



за кои што Нернстовите равенки се

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - \frac{0,05916}{5} \log \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}$$

Пред да се соберат овие две равенки, втората равенка мора да се помножи со 5 за да може логаритамските членови да се комбинираат:

$$6E_{\text{eq}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\circ + 5E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\circ - 0,05916 \log \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{Mn}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{MnO}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]^8}$$

Во еквивалентната точка

$$[\text{Fe}^{2+}] = 5 \times [\text{MnO}_4^-]$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = 5 \times [\text{Mn}^{2+}]$$

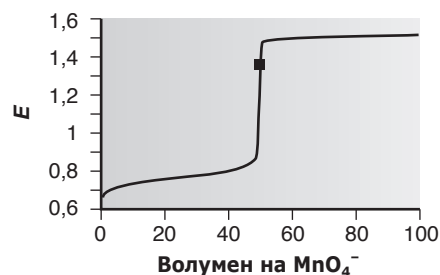
Со замена на овие релации во равенката за E_{eq} и со средување се добива

$$\begin{aligned}
 E_{eq} &= \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ}}{6} - \frac{0,05916}{6} \log \frac{5[MnO_4^-][Mn^{2+}]}{5[Mn^{2+}][MnO_4^-][H_3O^+]^8} \\
 &= \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ}}{6} - \frac{0,05916}{6} \log \frac{1}{[H_3O^+]^8} \\
 &= \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ}}{6} + \frac{(0,05916)(8)}{6} \log[H_3O^+] \\
 &= \frac{E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 5E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^{\circ}}{6} - 0,07888pH
 \end{aligned}$$

За оваа титрација, електрохемискиот потенцијал во еквивалентната точка се состои од два члена. Првиот член е пондерирана средна вредност на стандардниот или на формалниот потенцијал за аналитот и титрантот, во кои факторите за пондерирање се бројот на електроните во нивните редокс полуреакции. Вториот член покажува дека E_{eq} зависи од pH. На слика 9.36 е прикажана типична крива на титрација за анализа на Fe^{2+} со титрација со MnO_4^- , со асиметрична еквивалентна точка. Промената на потенцијалот во близина на еквивалентната точка е прилично остра, така што изборот на завршна точка блиску до средината од стрмниот дел од кривата на титрација не внесува значителна титрациска грешка.

Слика 9.36

Крива на титрација на Fe^{2+} со MnO_4^- во $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$; еквивалентната точка е означена со симболот ■.



Определување завршна точка со визуелен индикатор За означување на завршната точка при редокс титрациите се користат три вида визуелни индикатори. Некои титранти, како што е MnO_4^- , имаат оксидирани и редуцирани форми коишто, во раствор, значително се разликуваат по боја. Растворите на MnO_4^- се интензивно виолетови. Меѓутоа, во кисели раствори, редуцираната форма на перманганатот, Mn^{2+} , е речиси безбојна. Кога MnO_4^- се користи како оксидационен титрант, растворот останува безбоен до првата капка MnO_4^- додадена во вишок. Првата постојана виолетова боја ја означува завршната точка.

Неколку супстанции го покажуваат присуството на специфични оксидирани или редуцирани хемиски видови. Скробот, на пример, формира темносин комплекс со I_3^- и може да се користи за сигнализирање на присуството на вишок I_3^- (промена на бојата: од безбојна во сина), или на завршеток на реакцијата во која е потрошен I_3^- (промена на бојата: од сина во безбојна). Друг пример за специфичен индикатор е тиоцијанатот, кој формира растворлив комплекс $Fe(SCN)^{2+}$ со Fe^{3+} , со црвена боја.

Важна класа редокс индикатори се супстанции кои не учествуваат во редокс титрацијата, но чии оксидирани и редуцирани форми се различно обоени. Кога ќе се додаде на растворот на анализот, индикаторот дава боја која зависи од електрохемискиот потенцијал на растворот. Бидејќи индикаторот ја менува бојата како одговор на електрохемискиот потенцијал, а не како резултат на присуство или на отсуство на одредени специфични хемиски видови, овие соединенија се нарекуваат **редокс индикатори**.

Врската меѓу промената на бојата на редокс индикаторот и електрохемискиот потенцијал на растворот лесно се изведува од полуреакцијата на индикаторот



во која In_{ox} и In_{red} се, соодветно, оксидираната и редуцираната форма на индикаторот. Нернстовата равенка за оваа реакција е

$$E = E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}}^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{[\text{In}_{\text{red}}]}{[\text{In}_{\text{ox}}]}$$

Ако претпоставиме дека бојата на индикаторот во растворот се менува од онаа на In_{ox} во онаа на In_{red} кога односот $[\text{In}_{\text{ox}}]/[\text{In}_{\text{red}}]$ се менува од 0,1 до 10, завршната точка се постигнува кога електрохемискиот потенцијал на растворот е во границите на

$$E = E_{\text{In}_{\text{ox}}/\text{In}_{\text{red}}}^{\circ} \pm \frac{0,05916}{n}$$

Примери на редокс индикатори се дадени во табела 9.18. Примери на соодветни и несоодветни индикатори за титрацијата на Fe^{2+} со Ce^{4+} се дадени на слика 9.37.

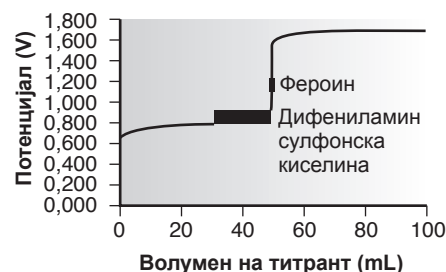
Потенциометриско утврдување завршна точка на титрација Друга метода за утврдување завршна точка на редокс титрации е со примена на соодветна електрода за следење на промената на електрохемискиот потенцијал при додавање на титрантот на растворот на анализот. Во таков случај, завршната точка може да се одреди од кривата на титрација. Наједноставната експериментална изведба (слика 9.38) содржи Pt индикаторска електрода чиј потенцијал е управуван од редокс полуреакцијата на анализот или на титрантот, и референтна електрода која има постојан потенцијал. Понатамошно објаснување на потенциометријата е дадено во поглавјето 11.

Табела 9.18 Некои општи редокс индикатори

Индикатор	Боја на оксидирана форма	Боја на редуцирана форма	E° (V)
индиго тетрасулфонат	сина	безбојна	0,36
метиленско сино	сина	безбојна	0,53
дифениламин	виолетова	безбојна	0,75
дифениламин сулфонска киселина	црвено-виолетова	безбојна	0,85
три(2,2'-дипиридин)железо	сина	црвена	1,120
фероин	Сина	црвена	1,147
три(5-нитро-1,10-фенантролин) железо	Сина	црвено-виолетова	1,25

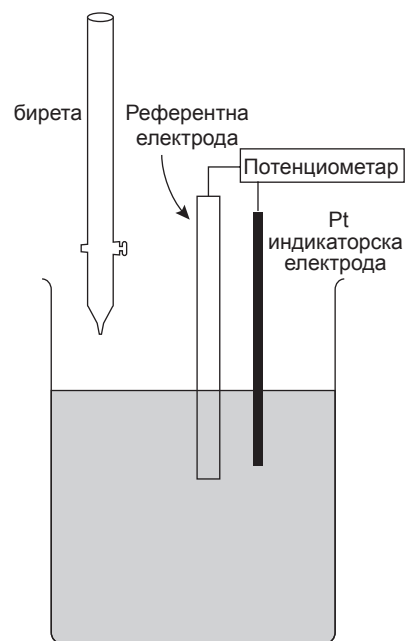
редокс индикатор

Визуелен индикатор што се користи за означување на завршната точка на редокс титрација.



Слика 9.37

Крива на титрација за 50,00 mL 0,0500 M Fe^{2+} со 0,0500 M Ce^{4+} , на која се прикажани интервалот на E и на волуменот на титрантот, во кои се очекува индикаторите фероин и дифениламин сулфонска киселина да ја променат бојата.



Слика 9.38

Експериментална поставка за регистрирање на потенциометриска редокс титрација.

9Г.3 Репрезентативна метода

Иако секоја редокс титриметриска метода има свои карактеристики, определувањето на вкупен резидуален хлор во вода дава нагледен пример на типична постапка

Метода 9.3

Определување вкупен резидуален хлор¹³

Опис на методата. Хлорирањето вода за пиење доведува до образување на неколку хемиски видови што содржат хлор, чија вкупна концентрација е наречена вкупен резидуален хлор. Хлорот може да се наоѓа во различни форми, меѓу кои и како слободен резидуален хлор, кој се состои од Cl_2 , HOCl и OCl^- , и комбиниран резидуален хлор, којшто се состои од NH_2Cl , NHCl_2 и NCl_3 . Определувањето на вкупниот резидуален хлор се базира на способноста на хлорот да го оксидира I^- во I_3^- . Образованото количество I_3^- потоа се определува со редокс титрација со $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ како титрант и со скроб како индикатор. Без оглед на формата во која се наоѓа хлорот, вкупниот резидуален хлор се пресметува како во сите форми да е присутен Cl_2 , и резултатот се прикажува во ppm Cl .

Постапка. Се избира волумен на примерок за кој се потребни помалку од 20 mL $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ за постигнување завршна точка. Растворот на примерокот се закиселува до pH интервал од 3 до 4 со глацијална оцетна киселина, и се додава приближно 1 g KI. Се титрира со $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ додека не почне да се губи жолтата боја од I_3^- . Се додава 1 mL индикатор скроб и се продолжува со титрирање додека да се изгуби сината боја на скроб- I_3^- комплексот. Волуменот на титрантот потребен за постигнување завршна точка треба да се коригира за присутните онечистувања во реагенсите, со титрирање на слепа проба.

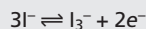
Прашања

1. Дали е ова пример за директна или за индиректна анализа?

Ова е индиректна метода за анализа бидејќи хемиските видови што содржат хлор не реагираат со титрантот. Вкупниот резидуален хлор го оксидира I^- во I_3^- , а количеството I_3^- се определува со редокс титрација со $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

2. Зошто постапката не се одвива со директно титрирање со KI?

Редокс полуреакцијата кога I^- се користи како титрант е



Бидејќи производот на оваа реакција, I_3^- , самиот е обоен, бојата на растворот што го содржи анализатот се менува со секое додавање на титрантот. Затоа е тешко да се најде соодветен визуелен индикатор за означување - завршната точка на титрација. Оксидационите и редукционите реагенси може да пречат при вакви анализи.

3. Објаснете какво е влијанието на овие интерференти врз резултатите од анализата.

Интерферент којшто е оксидационен реагнс ќе го оксидира I^- во I_3^- . За овој дополнителен I_3^- е потребно да се додаде вишок $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ за да се постигне завршната точка, поради што се добива повисок резултат за вкупниот резидуален хлор. Ако интерферентот е редукционен реагнс, тој врши редукција на извесно количество I_3^- , добиено со реакција меѓу вкупниот резидуален хлор и јодидот, повторно до I^- . Како резултат на тоа, се добива пониска вредност за резидуален хлор.

9Г.4 Квантитативни примени

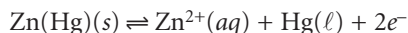
За разлика од киселинско–базните и комплексометриските титрации, редокс титрациите не се користат толку често во современите аналитички лаборатории. Но сепак, неколку важни примени и понатаму се сретнуваат во еколошките, фармацевтските и индустриските лаборатории. Во оваа секција е даден преглед на општата примена на редокс титриметријата. На почетокот е дадено кратко објаснување за изборот и за карактеризирањето на редокс титрантите, како и за методите за контрола на оксидационата состојба на анализот.

Подесување на оксидационата состојба на анализот Ако редокс титрацијата се користи за квантитативни анализи, анализот мора на почеток да биде во една оксидациона состојба. На пример, содржината на железо во некој примерок може да биде одредена со редокс титрација во која Ce^{4+} го оксидира Fe^{2+} во Fe^{3+} . При процесот на подготовка на примерокот за анализа, целото железо треба да се преведе во Fe^{2+} . Меѓутоа, во зависност од примерокот и методата на подготовка на примерокот, железото на почетокот може да биде присутно во двете оксидациони состојби, +2 и +3. Пред титрацијата, сето количество Fe^{3+} мора да биде редуцирано до Fe^{2+} . Овој предтретман може да се изврши со помошен редукционен или оксидационен реагенс.

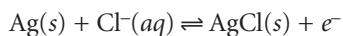
Металите коишто лесно се оксидираат, како што се Zn, Al и Ag, може да се користат како **помошни редукциони реагенси**. Металот, во вид на жица или прав, се става директно во растворот каде го редуцира анализот. Секако, неизреагираниот помошен редукционен реагенс ќе пречи во анализата бидејќи ќе реагира со титрантот. Затоа остатокот на помошниот редукционен реагенс се отстранува по целосната редукција на анализот. Ова може да се направи со едноставно вадење на жицата од растворот или со филтрирање.

Поинаков пристап во примената на помошен редукционен реагенс е со негово поставување во колона. За да се подготви колоната за редукција, стаклена цевка со порозен диск на долниот крај се полни со водна каша од fino спрашен метал (слика 9.39). Примерокот се става во горниот дел од колоната и се движи долж колоната под дејство на гравитација или со извлекување. Должината на колоната за редукција и брзината на протокот се избираат така што да се обезбеди комплетна редукција на анализот.

Најчесто се користат два вида колони. Во **Џонсовиот редуктор** колоната е наполнета со амалгиран Zn подготвен со краткотрајно потопување на Zn гранулите во раствор од HgCl_2 за да се формира Zn(Hg) . Оксидацијата на амалгамираниот Zn

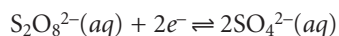


обезбедува електрони за редуцирање на анализот. Во **Валденовиот редуктор**, колоната е наполнета со гранули на метално сребро. Растворот со анализот се закиселува со HCl и се пропушта низ колоната, во која оксидацијата на Ag

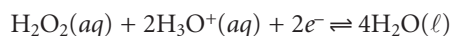


ги обезбедува потребните електрони за редуцирање на анализот. Примери за двете колони се дадени во табела 9.19.

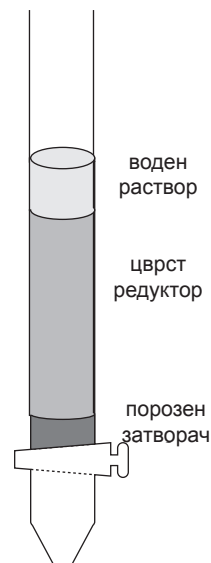
Неколку реагенси се користат како **помошни оксидациони реагенси**, меѓу кои амониум пероксидисулфат, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, и водород пероксид, H_2O_2 . Амониум пероксидисулфат е силен оксидационен реагенс



способен да го оксидира Mn^{2+} во MnO_4^{-} , Cr^{3+} во $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Ce^{3+} во Ce^{4+} . Вишокот пероксидисулфат лесно се отстранува со краткотрајно вриење на растворот. Поинаква метода за оксидирање на анализот е со редуцирање на водород пероксидот во кисел раствор



Вишокот на водород пероксид се распаѓа со кратко провривање на растворот.



Слика 9.39

Шематски приказ на редукторска колона

помошен редукционен реагенс

Реагенс што се користи за редукција на анализот пред негова анализа со редокс титрација

Џонсов редуктор

Редукциона колона во која како редукционен реагенс се користи амалгиран Zn.

Валденов редуктор

Редукциона колона во која се користат гранули од сребро како редукционен реагенс.

помошни оксидациони реагенси

Реагенс што се користи за оксидирање на анализот пред негова анализа со редокс титрација.

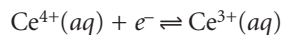
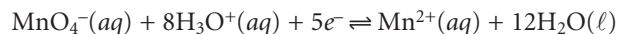
Табела 9.19 Некои редукциони реакции со примена на колони со метални редуктори

Оксидира- ни видови	Валденов редуктор	Џонсов редуктор
Cr ³⁺	— ^a	Cr ³⁺ + e ⁻ → Cr ²⁺
Cu ²⁺	Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu ⁺	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu
Fe ³⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺
TiO ²⁺	— ^a	TiO ²⁺ + 2H ₃ O ⁺ + e ⁻ → Ti ³⁺ + 3H ₂ O
MoO ₂ ²⁺	MoO ₂ ²⁺ + e ⁻ → MoO ₂ ⁺	MoO ₂ ²⁺ + 4H ₃ O ⁺ + 3e ⁻ → Mo ³⁺ + 6H ₂ O
VO ₂ ⁺	VO ₂ ⁺ + 2H ₃ O ⁺ + e ⁻ → VO ²⁺ + 3H ₂ O	VO ₂ ⁺ + 4H ₃ O ⁺ + 3e ⁻ → V ²⁺ + 6H ₂ O

^a Нема реакција

Избор и стандардизирање на титрантот За квантитативни примени, концентрацијата на титрантот мора да биде константна во текот на анализата. Бидејќи титрантите во редуцирана состојба се осетливи на оксидација од воздухот, повеќето редокс титрации се изведуваат со примена на оксидационен реагенс како титрант. Изборот на најдобар оксидационен титрант за конкретна анализа зависи од тоа колку лесно се оксидира аналитот. Аналити коишто се силни редукциони реагенси може успешно да се титрираат со релативно слаб оксидационен титрант. За анализа, пак, на аналити кои се слаби редукциони реагенси, потребни се силни оксидациони титранти.

Едни од најсилните оксидациони титранти се MnO₄⁻ и Ce⁴⁺, за кои редукционите полуреакции се



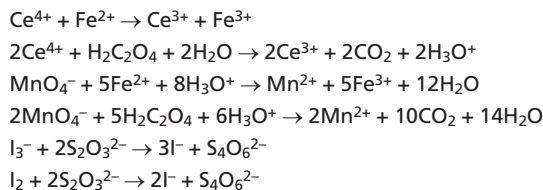
Растворите на Ce⁴⁺ се подготвуваат од примарен стандард цериум амониум нитрат, Ce(NO₃)₄·2NH₄NO₃, во 1 M H₂SO₄. Кога се приготвува од реагенс со понизок квалитет, како што е Ce(OH)₄, растворот мора да се стандардизира со примарен стандарден редукционен реагенс, како што е Na₂C₂O₄ или Fe²⁺ (подготвен од Fe жица). Кога за стандардизација се користи Fe²⁺, погоден индикатор е ферионот (табела 9.20). И покрај неговата достапност како примарен стандард и лесното подготвување, Ce⁴⁺ не се користи толку често како MnO₄⁻, поради неговата повисока цена.

Раствори на MnO₄⁻ се подготвуваат од KMnO₄ кој не е достапен како примарен стандард. Водните раствори на перманганат се термодинамички нестабилни, поради неговата способност да ја оксидира водата.

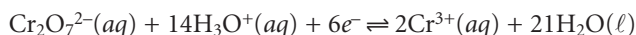


Оваа реакција е катализирана од MnO₂, Mn²⁺, топлина, светлина и од киселини и бази. Умерено стабилни раствори на перманганат може да се подготват со вриење на растворот за време од околу еден час и со филтрирање низ синтеруван стаклен филтер за да се отстрани исталожениот MnO₂. Растворите подготвени на ваков начин се стабилни 1–2 недели, но сепак треба да се прави периодична рестандардизација. Стандардизацијата може да изведе со истиот примарен стандарден редукционен реагенс кој се користи за Ce⁴⁺, користејќи ја розовата боја на MnO₄⁻ за означување на завршната точка (табела 9.20).

Табела 9.20 Реакции за стандардизација на некои редокс титранти

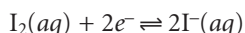
Титрациона реакција


Калиум дихроматот е релативно силен оксидационен реагенс. Негови главни предности се што е достапен како примарен стандард и што неговите раствори се стабилни долго време. Меѓутоа, тој не е толку силен оксидационен реагенс како MnO_4^- или Ce^{4+} , што ја ограничува неговата примена за анализа на аналити коишто се слаби редукциони реагенси. Неговата полуреакција на редукција е

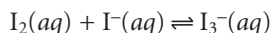


Иако растворите на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ се портокалови, а на Cr^{3+} зелени, сепак нивните бои не се доволно силни за да послужат како визуелни индикатори. Дифениламин сулфонската киселина, чија оксидирана форма е виолетова а редуцираната безбојна, дава многу остра завршна точка со $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

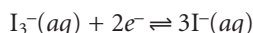
И јодот е често користен оксидационен титрант. Во споредба со MnO_4^- , Ce^{4+} и со $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, тој е слаб оксидационен реагенс и се користи само за анализи на аналити кои се јаки редукциони средства. Оваа ограничување, меѓутоа, го прави I_2 поселективен титрант за анализа на јаки редукциони реагенси во присуство на послаби редукциони реагенси. Полуреакција на редукција на I_2 е



Поради слабата растворливост на јодот, растворите се подготвуваат со додавање на вишок од Γ . Реакцијата на комплексирање

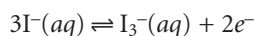


ја зголемува растворливоста на I_2 со образување порастворлив тријодиден јон, I_3^- . И кога е присутен како I_3^- наместо I_2 , бројот на електроните во полуреакција на редукција останува ист:

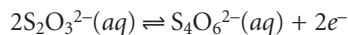


Растворите на I_3^- вообичаено се стандардизираат со $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (види табела 9.20) и со скроб како специфичен индикатор за I_3^- .

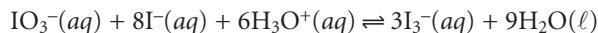
Оксидационите титранти, како што се MnO_4^- , Ce^{4+} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и I_3^- се користат за титрирање на аналити коишто се во редуцирана состојба. Кога аналитот е во оксидирана состојба, може да се редуцира со помошен редукционен реагенс а потоа да се титрира со некој оксидационен титрант. Алтернативно, аналитот може да се титрира со соодветен редукционен титрант. Јодидот е релативно силен редукционен реагенс кој може да се користи за анализа на аналити во повисока оксидациона состојба. За жал, растворите на Γ не може да се користат како директен титрант, бидејќи Γ лесно оксидираат од воздухот до I_3^- .



Наместо преку директна титрација, анализата се изведува со додавање вишок од KI, при што се редуцира аналитот и се ослободува стехиометриско количество на I_3^- . Ослободениот I_3^- потоа се одредува со повратна титрација со $Na_2S_2O_3$ како редукционен титрант.



Растворите на $Na_2S_2O_3$ се подготвуваат од пентахидратот и мора да се стандардизираат пред употреба. Стандардизацијата се врши со растворање на точно измерена порција од примарниот стандард KIO_3 во кисела средина, во која се додава вишок KI. Во кисела средина, реакцијата меѓу IO_3^- и I^- е



и со неа се ослободува стехиометриско количество I_3^- . Титрирајќи го I_3^- со скроб како визуелен индикатор, се одредува концентрацијата на титрантот.

Иако тиосулфатот е еден од неколкуте редукциони титранти коишто не се оксидираат лесно во контакт со воздухот, тој постепено се разложува до дисулфит и елементарен сулфур. Кога се користи во тек на неколку недели, растворот на тиосулфатот треба периодично да се рестандардизира. Некои бактерии го разложуваат тиосулфатот, што доведува до промена на концентрацијата. Овој проблем се намалува со додавање конзерванс, како што е HgI_2 , во растворот.

Друг редукционен титрант е фери амониум сулфат, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, во кој железото е во оксидациона состојба +2. Растворите на Fe^{2+} се, обично, мошне осетливи на оксидација од воздухот, но кога се подготвени во 0,5 M H_2SO_4 , растворот останува стабилен до еден месец. Пожелно е периодично рестандардизирање со $K_2Cr_2O_7$. Титрантот може да се користи за директна титрација, во која Fe^{2+} се оксидира до Fe^{3+} , или, пак, може да се додаде вишок од растворот и ослободениот Fe^{3+} да се определи со повратна титрација со стандарден раствор на Ce^{4+} или на $Cr_2O_7^{2-}$.

Неоргански анализи Редокс титриметријата се користела за анализа на најразлични неоргански аналити. И покрај тоа што повеќето од овие методи се заменети со нови методи, некои и понатаму се вборјуваат во стандардни методи за анализа. Во оваа секција се дадени примери на редокс титриметријата за неколку важни анализи од областа на екологијата, здравството и индустријата. Други примери може да се најдат во препорачаната литература на крајот од оваа поглавје.

Една од најважните примени на редокс титриметрија е следењето на хлорирањето на водата за пиење. Во методата 9.3, определувањето на вкупниот резидуален хлор се темели на способноста на хлорот да го оксидира I^- до I_3^- . Количеството на образуваниот I_3^- се определува со повратна титрација со $S_2O_3^{2-}$.

Ефикасноста на хлорирањето зависи од формата на присутните хлорни хемиски видови.

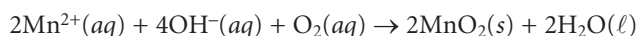
Затоа е важно да може да се разликува слободниот резидуален хлор, во форма на Cl_2 , $HOCl$ и OCl^- , и комбинираните резидуален хлор. Комбинираната форма е резултат на реакцијата на амонијакот со слободниот хлор, при што се формираат NH_2Cl , $NHCl_2$ и NCl_3 . Кога, на примерок хлорирана вода, која не содржи јодици, ќе се додаде вишок индикатор *N,N*-диметил-*p*-фенилендиамин (DPD), слободниот хлор оксидира стехиометриски дел од DPD во црвено обоена форма. Оксидираниот DPD потоа се титрира со повратна титрација до безбојна форма со фери амониум сулфат, при што волуменот на титрантот е пропорционален со количеството на слободниот резидуален хлор. Со додавање мало количество KI се редуцира монохлороаминот, NH_2Cl , при што се формира I_3^- . I_3^- потоа врши оксидација на дел од DPD во неговата црвено обоена форма.

Со титрирање на оксидираниот DPD со фери амониум сулфат, се определува количеството на NH_2Cl во примерокот. Количеството на дихлораммин и трихлориммин се определува на сличен начин.

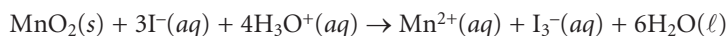
Опишаните методи за определување на вкупниот, слободниот или комбинираниот резидуален хлор често се користат за утврдување на степенот на хлорирање на водата за пиење. Степенот на хлорирање се дефинира како количество хлор коешто се додава во водата за пиење за да реагира со сите присутни супстанции коишто може да се оксидираат од хлорот, по што треба да заостане пропишано количество резидуален хлор. Ова се одредува со додавање на сè поголеми количества хлор на серија примероци од вода за пиење, и определување на вкупниот, слободниот или комбинираниот резидуален хлор.

Друг важен пример за редокс титриметријата што наоѓа примена и во анализите од здравствен и еколошки аспект, е определувањето растворен кислород. Нивото на растворен кислород во природните води е важен од две причини: тој е најдостапниот оксиданс за биолошка оксидација на неоргански и органски загадувачи; и тој е неопходен за подржување на живиот свет во водата. Во постројките за обработка на отпадни води, контролата на растворениот O_2 е важна за аеробна оксидација на отпадните материи. Ако нивото на растворен O_2 падне под критичната вредност, аеробните бактерии се заменуваат со анаеробни и при оксидација на органскиот отпад се добиваат нежелни гасови како што се CH_4 и H_2S .

Стандардна метода за определување на растворен O_2 во природни и отпадни води е Винклеровата метода. Примерокот вода се зема на таков начин што потоа ја спречува неговата изложеност на атмосфера (која може да го промени нивото на растворениот O_2). Примерокот потоа се третира со раствор на MnSO_4 , а потоа со раствор на NaOH и KI . Во вакви алкални услови, Mn^{2+} се оксидира од растворениот кислород до MnO_2 .



По завршувањето на реакцијата, растворот се закиселува со H_2SO_4 . Во таква средина MnO_2 го оксидира I^{-} до I_3^{-} .



Количеството на формираниот I_3^{-} се определува со титрирање со $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, со скроб како индикатор. Различни интерференции влијаат на Винклеровата метода, поради што се предложени неколку модификации на оригиналната постапка. На пр., NO_2^{-} пречи бидејќи во кисела средина може да го редуцира I_3^{-} до I^{-} . Оваа интерференција се елиминира со додавање на натриум азид, NaN_3 , кој го редуцира NO_2^{-} до N_2 . Други редукциони реагенси, како што е Fe^{2+} , се елиминираат со претходно третирање на примерокот со KMnO_4 , по што вишокот перманганат се разложува со $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Друг пример за редокс титрација на неоргански аналити, важен за индустриските лаборатории, е определувањето вода во неводни растворовачи. Титрантот за овие анализи е познат како Карл Фишеров реагенс и се состои од јод, сулфур диоксид, пиридин и метанол. Концентрацијата на пиридин е доволно голема за I_2 и SO_2 да бидат во вид на комплекс со пиридинот (py) како $\text{py} \cdot \text{I}_2$ и $\text{py} \cdot \text{SO}_2$. Кога овој реагенс ќе се додаде на примерок што содржи вода, I_2 се редуцира до I^{-} , а SO_2 се оксидира до SO_3 .

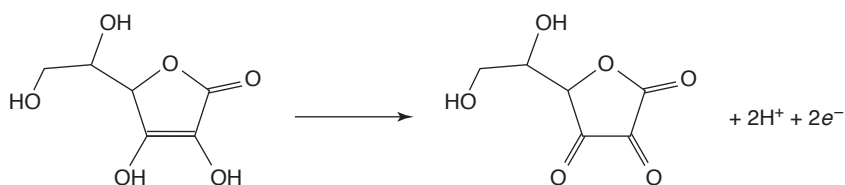


Метанолот се додава за да се спречи реакцијата на $\text{py} \cdot \text{SO}_3$ со водата. Завршната точка на титрација се сигнализира со промена на бојата на растворот од жолта боја на продуктите во кафеава боја на Карл Фишеровиот реагенс.

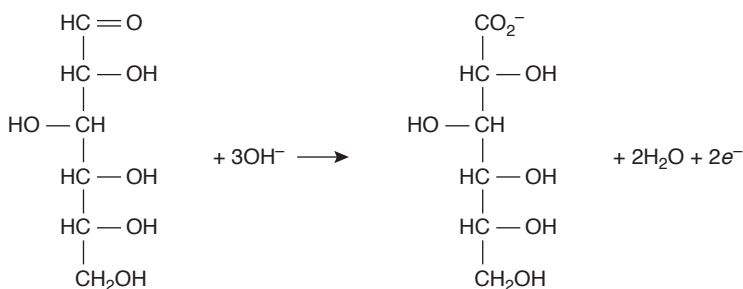
Органски анализи Редокс титриметриските методи се користат и за анализа на органски аналити. Една од важните примени е во определувањето на хемиска потрошувачка на кислород (ХПК) во природни и во отпадни води. ХПК претставува мерка за количеството кислород потребно за комплетна оксидација на органските материи во примерокот до CO_2 и H_2O . Вредноста на одредената ХПК за даден примерок секогаш е помала од вистинската ХПК, затоа што не е направена корекција на вредноста на ХПК за органските материи коишто не може биолошки да се разложат, или за кои кинетиката на разложување е многу бавна. Определувањето на ХПК е особено важно при управување со постројките за третман на индустриските отпадни води, каде овој параметар се користи за следење на испуштањето на отпади богати со органски материи од градските комунални системи.

При загревање на примерокот на повратно ладило ХПК се определува во присуство на вишок од $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кој служи како оксидационен реагенс. Растворот се закиселува со H_2SO_4 , и се додава Ag_2SO_4 како катализатор за да ја забрза оксидацијата на масните киселини со мали молекулски маси. Се додава и HgSO_4 , за комплексирање на евентуално присутните хлориди, со што се спречува губењето на катализаторот Ag^+ со негово таложење како AgCl . При овие услови, ефикасноста на оксидирање на органските материи изнесува 95–100 %. По рефлуксирање на примерокот во тек на 2 часа, растворот се лади до собна температура, и вишокот $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ се определува со повратна титрација со феро амониум сулфат како титрант и фероин како индикатор. Реагенси без траги на органски материи е тешко да се набават, па затоа мора да се изведе титрација на слепата проба. Разликата меѓу количеството феро амониум сулфат потребен за титрирање на слепата проба и примерокот е пропорционална со ХПК.

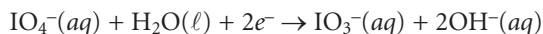
Јодот се користи како оксидационен титрант за бројни соединенија од фармацевтски интерес. Претходно беше напоменато дека при реакција на $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ со I_3^- се создава тетратионатен јон, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. Тетратионатниот јон е димер кој содржи два тиосулфатни јони поврзани со дисулфидна врска ($-\text{S}-\text{S}-$). Слично, I_3^- може да се користи за титрирање на меркаптани со општа формула RSH , при што се добива производ, димер RSSR . Амино киселината цистеин, исто така, може да се титрира со I_3^- . Производот на оваа титрација е цистин кој е димер на цистеинот. Тријодидот може да се користи и за анализа на аскорбинска киселина (витамин С), со оксидирање на ендиолната функционална група во алфа дикетон



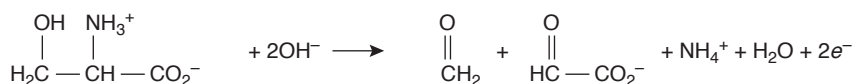
и за анализа на редукциони шеќери, како што е глюкозата, со оксидирање на алдехидната функционална група, во базна средина, во карбоксилатен јон.



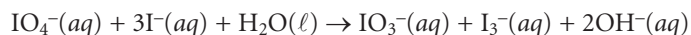
Органските соединенија коишто содржат хидроксилна, карбоксилна или аминокиселинска функционална група соседна со друга карбоксилна или хидроксилна група, може да бидат оксидирани со метаперјодат, IO_4^- , како оксидационен титрант.



Двоелектронската оксидација ја раскинува C—C врската меѓу двете функционални групи, хидроксилните групи се оксидираат до алдехиди или кетони, карбонилните функционални групи се оксидираат до карбоксилни киселини, а амините се оксидираат до алдехид и аммин (до амонијак, ако оригиналниот аммин е примарен). На пр., третирањето на серин со IO_4^- резултира со следнава оксидациона реакција



По додавање на познато количество IO_4^- во вишок, растворот со аналитот се остава околу 1 час на собна температура, за да протече реакцијата. По завршувањето на оксидацијата, се додава вишок KI, кој реагира со неизреагираниот IO_4^- , при што се добива IO_3^- и I_3^- .



I_3^- потоа се определува со титрирање со $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, со скроб како индикатор.

Квантитативни пресметувања Заради еднаквост на електроните меѓу оксидационите и редукционите реагенси, стехиометријата на редокс реакцијата е (секција 2B),

$$\frac{\text{молови испуштени електрони}}{\text{мол редукционен реагенс}} \times \text{молови редукционен реагенс} = \frac{\text{молови примени електрони}}{\text{мол оксидационен реагенс}} \times \text{молови оксидационен реагенс}$$

Во примерот 9.13 е покажано како оваа равенка се применува за анализа со директна титрација.

Пример

Пример 9.13

Количеството Fe во 0,4891 g примерок од некоја руда е определено со редокс титрација со $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Примерокот е растворен во HCl и железото е преведено во +2 оксидациона состојба со Џонсов редуктор. За постигнување завршна точка на титрацијата, со индикатор дифениламин сулфонска киселина, е потребно 36,92 mL 0,02153 M $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Изразете го резултатот за содржината на железото во рудата како %w/w Fe_2O_3 .

РЕШЕНИЕ

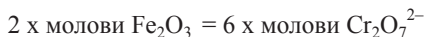
Во оваа титрација, аналитот се оксидира од Fe^{2+} до Fe^{3+} , а титрантот се редуцира од $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до Cr^{3+} . За оксидација на Fe^{2+} е потребен еден електрон. За редукција на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, во кој хромот е во оксидациона состојба +6, се потребни вкупно шест електрони. Од принципот за зачувување електрони, за оваа редокс реакцијата,

$$\text{молови Fe}^{+2} = 6 \times \text{молови Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Принципот на зачувување на масите ги поврзува моловите на Fe^{2+} со моловите на Fe_2O_3

$$\text{молови Fe}^{+2} = 2 \times \text{молови Fe}_2\text{O}_3$$

Комбинирајќи ги овие две равенки се добива



Со соодветни замени за молови на Fe_2O_3 и на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, се добива следната равенка

$$\frac{2 \times \text{грами } \text{Fe}_2\text{O}_3}{M \text{ Fe}_2\text{O}_3} = 6 \times C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \times V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}$$

од која се пресметува масата на Fe_2O_3 во грами

$$\frac{6 \times C_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \times V_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \times M \text{ Fe}_2\text{O}_3}{2} =$$

$$\frac{(6)(0,02153 \text{ M})(0,03692 \text{ L})(159,69 \text{ g/mol})}{2} = 0,3808 \text{ g Fe}_2\text{O}_3$$

Така, за вредноста на %w/w Fe_2O_3 во примерокот руда се добива

$$\frac{\text{грами } \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{грами проба}} \times 100 = \frac{0,3808 \text{ g}}{0,4891 \text{ g}} \times 100 = 77,86 \% \text{ w/w Fe}_2\text{O}_3$$

Како што е прикажано во следниве два примери, овај пристап лесно се применува и на случаи кога се користи индиректна анализа или повратна титрација.

Пример

Пример 9.14

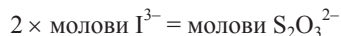
25,00 mL примерок од варикина е разреден до 1000 mL во волуметриска колба. 25 mL од разредениот примерок се пренесени, со пипета, во ерленмаер и се третирали со вишок KI, при што OCI^- се оксидира до Cl^- , и се добива I_3^- . Ослободениот I_3^- е определен со титирање со 0,09892 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, при што, за постигнување на завршната точка на титрација, со индикатор скроб, се потрошени 8,96 mL. Пресметајте ја содржината на NaOCl во %w/w во примерокот од варикина.

РЕШЕНИЕ

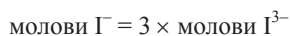
За редукција на OCI^- до Cl^- се потребни два електрони, а за оксидација на I^- до I_3^- се потребни 2/3 електрон; така, според принципот за зачувување електрони,



Во титрацијата се потребни два електрони за редукција на I_3^- , но при оксидација на $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ се ослободува еден електрон; така



Овие две равенки може да се комбинираат, придржувајќи се на принципот на зачувување на масата на јодот



Така,



Со замена за моловите на NaOCl и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ се добива равенката

$$\frac{2 \times \text{грами NaOCl}}{M \text{ NaOCl}} = C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} \times V_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$$

а за масата на NaOCl во грами

$$\frac{M_{S_2O_3^{2-}} \times V_{S_2O_3^{2-}} \times M_{NaOCl}}{2} = \frac{(0,09892 \text{ M})(0,00896 \text{ L})(74,44 \text{ g/mol})}{2}$$

$$= 0,03299 \text{ g NaOCl}$$

Оттука, %w/v NaOCl во разредениот примерок е

$$\frac{\text{грами NaOCl}}{\text{mL проба}} \times 100 = \frac{0,03299 \text{ g}}{25,00 \text{ mL}} \times 100 = 0,132 \% \text{ w/v NaOCl}$$

Бидејќи варикината била разредена со фактор 40 (25 mL до 1000 mL), концентрацијата на NaOCl во варикината изнесува 5,28 % (w/v).

Пример

Пример 9.15

Количеството аскорбинска киселина, $C_6H_8O_6$, во сок од портокал, е определено со оксидација на аскорбинската киселина до дехидроаскорбинска киселина, $C_6H_6O_6$, со познат вишок на I_3^- , и со повратна титрација на вишокот на I_3^- со $Na_2S_2O_3$. 5,00 mL филтриран примерок од сок од портокал е третиран со 50,00 mL вишок 0,01023 M I_3^- . По завршувањето на оксидацијата, за постигнување завршна точка на титрацијата, со скроб како индикатор, потребни се 13,82 mL 0,07203 M $Na_2S_2O_3$. Пресметајте ја концентрацијата на аскорбинска киселина во милиграми на 100 mL.

РЕШЕНИЕ

За оксидирање на аскорбинска киселина се потребни два електрони, а за редукција на I_3^- до I^- , исто така, се потребни два електрони. Така,

$$(\text{молови } I_3^-)_{\text{аскорбинска киселина}} = \text{молови } C_6H_8O_6$$

За повратна титрација, стехиометриската врска меѓу I_3^- и $S_2O_3^{2-}$ е (пример 9.14)

$$(\text{молови } I_3^-)_{\text{повратна титрација}} = 0,5 \times \text{молови } S_2O_3^{2-}$$

Вкупниот број молови I_3^- искористени во анализата е збир на бројот на молови изреагирани со аскорбинска киселина и со $S_2O_3^{2-}$:

$$(\text{молови } I_3^-)_{\text{вкупни}} = (\text{молови } I_3^-)_{\text{аскорбинска киселина}} + (\text{молови } I_3^-)_{\text{повратна титрација}}$$

или

$$\text{молови } I_3^- = \text{молови } C_6H_8O_6 + 0,5 \times \text{молови } S_2O_3^{2-}$$

Со соодветни замени за бројот на молови на I_3^- , $C_6H_8O_6$, и $S_2O_3^{2-}$ се добива

$$C_{I_3^-} \times V_{I_3^-} = \frac{g \text{ } C_6H_8O_6}{M \text{ } C_6H_8O_6} + 0,5 \times C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{S_2O_3^{2-}}$$

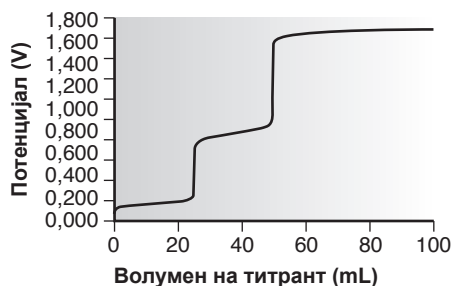
и со решавање по масата на $C_6H_8O_6$ се добива (во грами)

$$(C_{I_3^-} \times V_{I_3^-} - 0,5 \times C_{S_2O_3^{2-}} \times V_{S_2O_3^{2-}}) \times M \text{ } C_6H_8O_6 =$$

$$[(0,01023 \text{ M})(0,0500 \text{ L}) - (0,5)(0,07203 \text{ M})(0,01382 \text{ L})](176,13 \text{ g/mol})$$

$$= 0,00243 \text{ g } C_6H_8O_6$$

Така, во 5,00 mL сок од портокал има 2,43 mg аскорбинска киселина, или 48,6 mg во 100 mL сок.



Слика 9.40

Крива на титрација на 50,00 mL 0,0250 M Sn^{2+} и 0,0250 M Fe^{2+} со 0,055 M Ce^{4+} .

9Г.5 Проценка на редокс титриметријата

Интервалот на примена, точноста, прецизноста, осетливоста, времетраењето и цената на редокс титрациите се слични со оние опишани во делот за киселинско–базните и комплексометриските титриметриски методи. Како и киселинско–базните титрации, и примената на редокс титрациите може да се прошири на анализа на смеси, ако постои значителна разлика во способноста на аналитите да се редуцираат или да се оксидираат. На слика 9.40 е даден пример на крива на титрација за смеша од Fe^{2+} и Sn^{2+} каде како титрант се користи Ce^{4+} . Титрацијата на смеша од аналити чии стандардни или формални потенцијали се разликуваат за најмалку 200 mV, ќе даде одвоени еквивалентни точки за секој аналит.

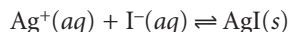
9Д Таложни титрации

Досега беа разгледани титриметриски методи базирани на киселинско–базни, комплексометриски и редокс реакции. Реакција, во која аналитот и титрантот формираат нерастворлив талог, исто така може да послужи како основа за титрација. Овој вид титрација се нарекува **таложна титрација**.

Една од првите таложни титрации, развиена кон крајот на осумнаесетиот век, служела за анализа на K_2CO_3 и K_2SO_4 во поташа (KNO_3). Како титрант се користел калциум нитрат, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, кој формира талог од CaCO_3 и CaSO_4 . Престанокот на образување талог при понатамошно додавање титрант се сметал за завршна точка на титрацијата. Важноста на таложната титриметрија како аналитичка метода достигнала зенит во деветнаесетиот век, кога биле развиени неколку методи за определување на Ag^+ и на халогенидни јони.

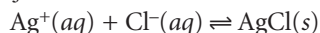
9Д.1 Криви на титрација

Кривите на титрација на таложните титрации ја следат промената на концентрацијата или на аналитот или на титрантот како функција од волуменот на титрантот. На пример, при анализа на I_3^- користејќи Ag^+ како титрант



На кривата на титрација може да се претстави $p\text{Ag}$ или $p\text{I}$ како функција од волуменот на титрантот. Како и кај другите титрации, прво ќе биде прикажано како се пресметува кривата на титрација и потоа како најбрзо да се нацрта крива на титрација.

Пресметување вредности за крива на титрација Како пример е дадено пресметување на кривата на титрација на 50,00 mL 0,0500 M Cl^- со 0,100 M Ag^+ . Реакцијата во овој случај е

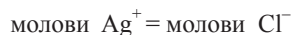


Константата на рамнотежа за реакцијата е

$$K = (K_{\text{sp}})^{-1} = (1,8 \times 10^{-10})^{-1} = 5,6 \times 10^9$$

Бидејќи константата на рамнотежа е голема, може да се претпостави дека Ag^+ и Cl^- целосно реагираат.

Досега е веќе познат начинот за пресметување на кривите на вредностите за титрација. Прво треба да се пресмета волуменот на Ag^+ потребен за постигнување еквивалентна точка. Од стехиометријата на реакцијата



или

$$C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = C_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}},$$

Решавајќи по волуменот за Ag^+

$$V_{\text{Ag}} = \frac{C_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}}}{C_{\text{Ag}}} = \frac{(0,0500 \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{(0,100 \text{ M})} = 25,0 \text{ mL}$$

се добива дека се потребни 25,0 mL Ag^+ до еквивалентната точка.

Пред еквивалентната точка, Cl^- е во вишок. Концентрацијата на неизреагираниот Cl^- по додавање, на пример, 10,0 mL Ag^+ е

$$\begin{aligned} [\text{Cl}^-] &= \frac{\text{молови вишок } \text{Cl}^-}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}} - C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}} \\ &= \frac{(0,0500 \text{ M})(50,0 \text{ mL}) - (0,100 \text{ M})(10,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 10,0 \text{ mL}} \\ &= 2,50 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$

Ако кривата на титрација ја следи промената и на концентрацијата за Cl^- , тогаш за pCl се добива

$$\text{pCl} = -\log[\text{Cl}^-] = -\log(2,50 \times 10^{-2}) = 1,60$$

Но, ако се следи промената на концентрацијата на Ag^+ , прво треба да се пресмета таа концентрација. За да се направи тоа, се применува K_{sp} изразот за AgCl

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1,8 \times 10^{-10}$$

Решавајќи по концентрација на Ag^+

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1,8 \times 10^{-10}}{2,50 \times 10^{-2}} = 7,2 \times 10^{-9} \text{ M}$$

за pAg се добива 8,14.

Во еквивалентната точка, како што е познато, концентрациите на Ag^+ и на Cl^- се еднакви. Користејќи го изразот за производ на растворливост

$$K_{\text{sp}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+]^2 = 1,8 \times 10^{-10}$$

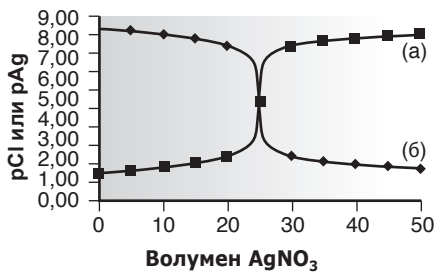
се добива

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = 1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Во еквивалентната точка, и pAg и pCl се 4,89.

По еквивалентната точка, титрациската смеша содржи вишок од Ag^+ . Концентрацијата на Ag^+ по додавање на 35,0 mL од титрантот е

$$\begin{aligned} [\text{Ag}^+] &= \frac{\text{молови вишок } \text{Ag}^+}{\text{вкупен волумен}} = \frac{C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} - C_{\text{Cl}}V_{\text{Cl}}}{V_{\text{Cl}} + V_{\text{Ag}}} \\ &= \frac{(0,100 \text{ M})(35,0 \text{ mL}) - (0,0500 \text{ M})(50,0 \text{ mL})}{50,0 \text{ mL} + 35,0 \text{ mL}} \\ &= 1,18 \times 10^{-2} \text{ M} \end{aligned}$$



Слика 9.41
Крива на таложна титрација за 50,0 mL 0,0500 M Cl⁻ со 0,100 M Ag⁺. (а) pCl во зависност од волуменот на титрантот; (б) pAg во зависност од волуменот на титрантот.

Табела 9.21 Податоци за титрација на 50,0 mL 0,0500 M Cl ⁻ со 0,100 M Ag ⁺		
Волумен AgNO ₃ (mL)	pCl	pAg
0,00	1,30	—
5,00	1,44	8,31
10,00	1,60	8,14
15,00	1,81	7,93
20,00	2,15	7,60
25,00	4,89	4,89
30,00	7,54	2,20
35,00	7,82	1,93
40,00	7,97	1,78
45,00	8,07	1,68
50,00	8,14	1,60

или pAg е 1,93. Концентрацијата на Cl⁻ е

$$[Cl^-] = \frac{K_{sp}}{[Ag^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.18 \times 10^{-2}} = 1.5 \times 10^{-8} \text{ M}$$

или pCl е 8,72. Добиените резултати за кривата на титрација се дадени во табела 9.21 и на слика 9.41.

Цртање на крива на титрација Како и кај киселинско–базните, комплексомет-
риските и редокс титрациите, ќе биде покажано како брзо се скицира крива на
таложна титрација користејќи минимален број пресметувања.

Пример

Пример 9.16

Скицирајте титриметриска крива за титрација на 50,00 mL 0,0500 M Cl⁻ со 0,100 M Ag⁺. Ова е истата титрација за која претходно е пресметана кривата на титрација (табела 9.21 и слика 9.41).

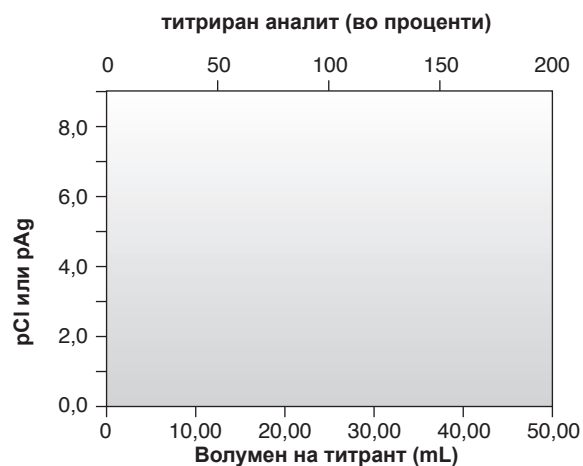
РЕШЕНИЕ

Се започнува со цртањето на оските на кривата на титрација (слика 9.42 а). Беше покажано дека волуменот во еквивалентната точка изнесува 25,0 mL, така што се повлекува вертикална линија која ја сече x–оската во тој волумен (слика 9.42 б).

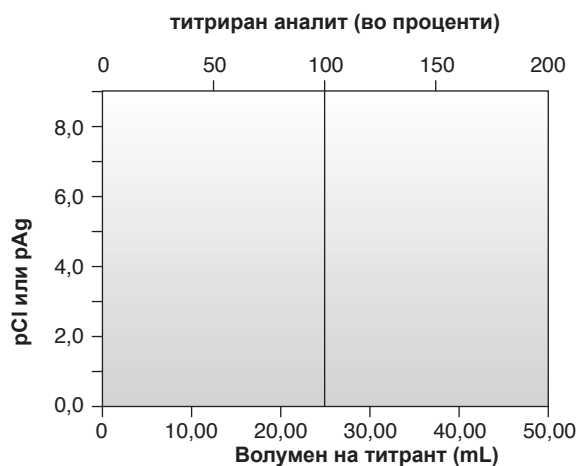
Пред еквивалентната точка, pCl и pAg се определени со концентрацијата од вишокот на Cl⁻. Користејќи ги вредностите од табела 9.21, се црта pCl или pAg за 10,0 mL и за 20,0 mL титрант (слика 9.42 в).

По еквивалентната точка, pCl и pAg се определени со концентрацијата на вишок од Ag⁺. Користејќи ги вредностите од табела 9.21, се цртаат точките за 30,0 mL и 40,0 mL од титрантот (слика 9.42 г).

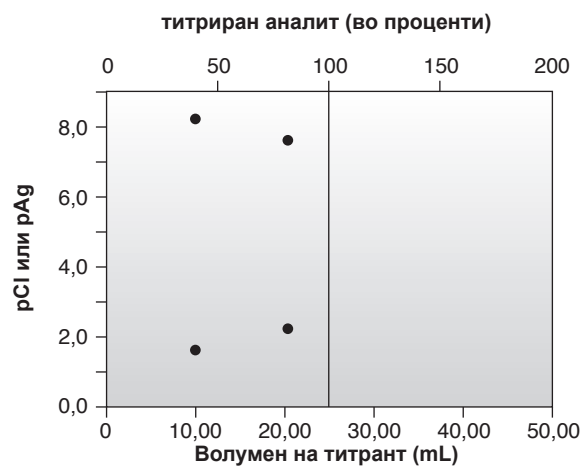
Скицирањето на кривата на титрација, се завршува со цртање одделна права линија која минува низ двете точки пред и по еквивалентната точка (слика 9.42 д). На крај, се исцртува кривата со поврзување на трите прави линии (слика 9.42 ѓ).



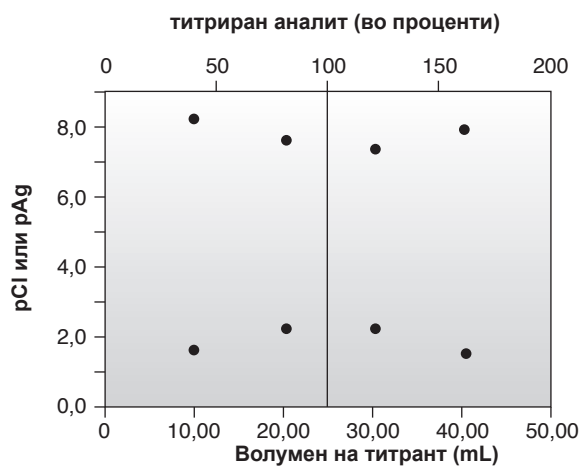
а)



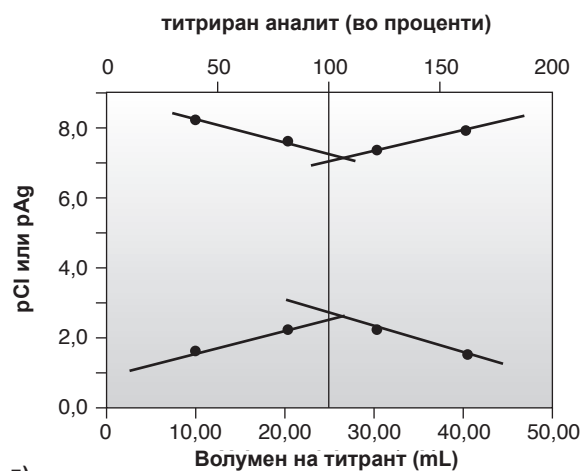
б)



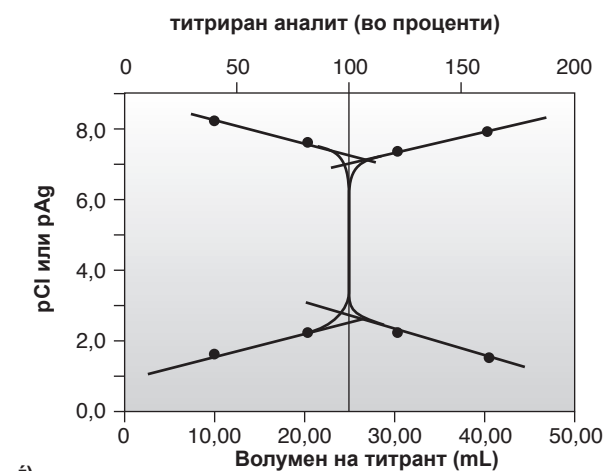
в)



г)



д)



е)

Слика 9.42

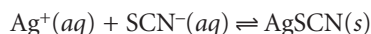
Како да скицирате крива на таложна титрација; видете објаснување во текстот погоре

9Д.2 Избор и проценка на завршната точка

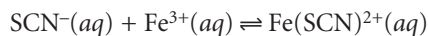
Првите обиди за развој на таложните титрациони методи биле ограничени од слабот сигнало во завршната точка. Одредување завршна точка со престанокот на појавувањето талог при додавање титрант е, во најмала рака, тешка задача. Применливоста на таложната титриметрија е зголемена со развојот на визуелните индикатори и со потенциометриските јоноселективни електроди.

Одредување завршната точка со визуелен индикатор Првиот важен визуелен индикатор бил применет кај Морвата метода за одредување Cl^- со Ag^+ како титрант. Со додавање мало количество на K_2CrO_4 во растворот на аналитот, образувањето црвеникаво-кафеав талог на Ag_2CrO_4 ја означува завршната точка. Бидејќи K_2CrO_4 дава жолта боја на растворот, којашто ја маскира бојата на завршната точка, се додава многу мало количеството CrO_4^{2-} , што доведува до доцнење на завршната точка во однос на еквивалентната точка. За да се компензира оваа позитивна одредена грешка, се врши титрација на реагенси на слепа проба, којашто не содржи аналит, за да се определи волуменот на титрантот потребен за да дојде до промена на бојата на индикаторот. Волуменот на реагенсиот за слепа проба, се одзема од волуменот на експериментално добиената завршна точка, за да се добие точната вредност на завршната точка. Бидејќи CrO_4^{2-} е слаба база, растворот обично се одржува со слабо алкален рН. Ако рН вредност на растворот е кисела, хроматот е присутен како HCrO_4^- , и завршната точка одредена преку Ag_2CrO_4 ќе биде со значителна грешка. рН мора да се одржува и под нивото од 10, за да се избегне талочењето на сребро хидроксид.

Втората метода е на Волард, според која, Ag^+ се титрира со SCN^- во присуство на Fe^{3+} . Завршната точка за реакцијата на титрација



е сигнализирана со образување црвено обоен комплекс, $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$



За да се одреди точно завршната точка, титрацијата мора да се изведува во силно кисела средина.

Третата метода е онаа на Фајанс, каде за определување на завршна точка се користи атсорпционен индикатор кој има различна боја кога е во раствор и кога е атсорбиран на талогот. На пр., кога се титрира Cl^- со Ag^+ , како индикатор се користи анјонска боја дихлорофлуоресцеин. Пред да се постигне завршната точка, талогот на AgCl има негативен полнеж на површина, кој се должи на атсорпција на вишокот Cl^- . Анјонскиот индикатор се одбива од талогот и останува во растворот, во кој има зелено-жолта боја. По завршната точка, талогот има позитивен полнеж на површината, што се должи на атсорпциониот вишок на Ag^+ . Талогот сега го атсорбира анјонскиот индикатор, при што тој добива розево обојување. Оваа промена на бојата ја сигнализира завршната точка.

Потенциометриско одредување завршна точка Поинаква метода за одредување завршна точка кај таложните титрации е со следење на промената на концентрацијата на аналитот или титрантот со јоноселективна електрода. Завршната точка се определува со визуелен преглед на кривата на титрација. Детално објаснување на потенциометрија е дадено во поглавје 11.

9Е.3 Квантитативни примени

Таложната титриметрија ретко се вбројува во стандардни методи за анализа, но сепак може да се користи како секундарна аналитичка метода за потврдување на добиените резултати со други методи. Повеќето таложни титрации го вклучуваат Ag^+ , било како аналит, било како титрант.

Табела 9.22 Примери на таложни титрации

Аналит	Титрант ^а	Завршна точка ^б
AsO ₄ ³⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
Br ⁻	AgNO ₃	Мор или Фајанс
	AgNO ₃ , KSCN	Волард
Cl ⁻	AgNO ₃	Мор или Фајанс
	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
CO ₃ ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
C ₂ O ₄ ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
CrO ₄ ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
I ⁻	AgNO ₃	Фајанс
	AgNO ₃ , KSCN	Волард
PO ₄ ³⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
S ²⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард*
SCN ⁻	AgNO ₃ , KSCN	Волард

^акога се наведени два реагенси, анализата е со повратна титрација. Првиот реагенс се додава во вишок, а вториот реагенс се користи за титрација на неизреагираниот дел од првиот реагенс.

^бЗа методите на Волард, означени со ѕвездичка (*) исталоженото сребро мора да биде отстрането пред да започне повратна титрација.

Титрациите во кој Ag⁺ е титрант се нарекуваат аргентометриски титрации. Во табела 9.22 се дадени неколку типични таложни титрации.

Квантитативни пресметувања Стехиометријата на таложната реакција произлегува од принципот за зачувување полнеж меѓу титрантот и аналитот (види ја секцијата 2В),

$$\frac{\text{Молови полнеж}}{\text{мол титрант}} \times \text{молови титрант} = \frac{\text{молови полнеж}}{\text{мол аналит}} \times \text{молови аналит}$$

Во примерот 9.17 е покажано како се применува оваа равенка за анализа, со директна титрација.

Пример

Пример 9.17

Смеша што содржи само KCl и NaBr е анализирана со Морвата метода. Примерок со маса од 0,3172 g е растворен во 50 mL вода и титриран до завршна точка, индицирана со Ag₂CrO₄, при што се потребни 36,85 mL 0,1120 M AgNO₃. За титрација на слепата проба е потребно 0,71 mL титрант, за да се постигне истата завршна точка. Претставете го резултатот како %w/w KCl и NaBr во примерокот.

РЕШЕНИЕ

Волуменот на титрантот за реакција со аналитот е

$$V_{\text{Ag}} = 36.85 \text{ mL} - 0.71 \text{ mL} = 36.14 \text{ mL}$$

Од принципот на зачувување полнеж, произлегува дека

$$\text{Молови Ag}^+ = \text{молови KCl} + \text{молови NaBr}$$

аргентометриски титрации

Таложни титрации во кои титрантот е Ag⁺.

Соодветните замени за моловите на Ag^+ , KCl и NaBr ја даваат следната равенка.

$$C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = \frac{g \text{ KCl}}{M \text{ KCl}} + \frac{g \text{ NaBr}}{M \text{ NaBr}}$$

Бидејќи примерокот содржи само KCl и NaBr ,

$$\text{и } g \text{ NaBr} = 0,3172 \text{ g} - g \text{ KCl}$$

$$C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = \frac{g \text{ KCl}}{M \text{ KCl}} + \frac{0,3172 \text{ g} - g \text{ KCl}}{M \text{ NaBr}}$$

Со решавање, наоѓаме

$$(0,1120 \text{ M})(0,03614 \text{ L}) = \frac{g \text{ KCl}}{74,551 \text{ g/mol}} + \frac{0,3172 \text{ g} - g \text{ KCl}}{102,89 \text{ g/mol}}$$

$$4,048 \times 10^{-3} = 1,341 \times 10^{-2} (g \text{ KCl}) + 3,083 \times 10^{-3} - 9,719 \times 10^{-3} (g \text{ KCl})$$

$$3,691 \times 10^{-3} (g \text{ KCl}) = 9,650 \times 10^{-4}$$

$$g \text{ KCl} = 0,2614 \text{ g}$$

дека има 0,2614 g KCl и

$$g \text{ NaBr} = 0,3172 \text{ g} - 0,2614 \text{ g} = 0,0558 \text{ g}$$

0,0558 g NaBr . Масените удели во проценти, за двата аналити, се

$$\frac{0,2614 \text{ g KCl}}{0,3172 \text{ g}} \times 100 = 82,41\% \text{ w/w KCl}$$

$$\frac{0,0558 \text{ g NaBr}}{0,3172 \text{ g}} \times 100 = 17,59\% \text{ w/w NaBr}$$

За анализа на Γ се применува метода на Волард, со повратна титрација. Типичната пресметка е дадена во следниот пример.

Пример

Пример 9.18

%w/w Γ во 0,6712 g примерок бил определен со Волардова титрација. По додавање на 0,05619 M AgNO_3 и образувањето на талог, преостанатото сребро било титрирано со повратна титрација со 0,05322 M KSCN , за кој е потребно 35,14 mL за да се добие завршната точка. Резултатот се добива во %w/w Γ во примерокот.

РЕШЕНИЕ

За запазување на полнежот, за оваа повратна титрација, е потребно

$$\text{молови } \text{Ag}^+ = \text{молови } \Gamma + \text{молови } \text{SCN}^-$$

Со соодветни заменувања за моловите на Ag^+ , Γ и SCN^- се добива

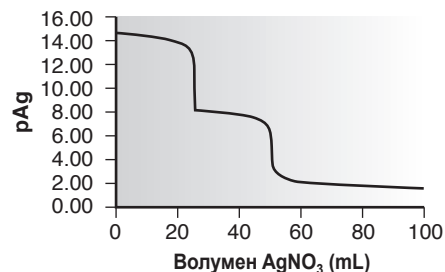
$$C_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}} = \frac{g \Gamma}{A \Gamma} + C_{\text{SCN}}V_{\text{SCN}}$$

Решавајќи по масата на Γ^- , се добива

$$\begin{aligned} g \Gamma &= (A \Gamma)(C_{Ag}V_{Ag} - C_{SCN}V_{SCN}) \\ &= (126,9 \text{ g/mol})[(0,05619 \text{ M})(0,05000 \text{ L}) - (0,05322 \text{ M})(0,03514 \text{ L})] \\ &= 0,1192 \text{ g} \end{aligned}$$

дека масата на јод изнесува 0,1192 g. Масениот удел на јодот, во %, е

$$\frac{0,1192 \text{ g}}{0,6712 \text{ g}} \times 100 = 17,76\% \text{ w/w } \Gamma^-$$



9E.4 Проценка на таложна титриметрија

Опсегот на примена, точноста, прецизноста, осетливоста, времетраењето и цената на таложните титрации се слични со оние опишани претходно, за другите титриметриски методи. И таложните титрации може да се применат за анализа на смеси, под услов да постои значителна разлика во растворливоста на талозите. На слика 9.43 е даден пример за крива на титрација за смеша на Γ^- и Cl^- , користејќи Ag^+ како титрант.

Слика 9.43

Крива на титрација за смеша од Γ^- и Cl^- користејќи AgNO_3 како титрант.



9Г КЛУЧНИ ТЕРМИНИ

алкалност (сѝр. 300)

аргентометриска титрација (сѝр. 355)

бирета (сѝр. 277)

Валденов редуктор (сѝр. 341)

Гранов график (сѝр. 293)

еквивалентна точка (сѝр. 274)

завршна точка (сѝр. 274)

Изедначени нивои (сѝр. 296)

индикатор (сѝр. 274)

Келдалова анализа (сѝр. 302)

киселинско–базна титрација (сѝр. 278)

киселост (сѝр. 301)

комплексометриски титрации (сѝр. 314)

крива на титрација (сѝр. 276)

металохромен индикатор (сѝр. 323)

повратна титрација (сѝр. 275)

помошни реагенси за комплексирање (сѝр. 316)

помошни оксидациони реагенси (сѝр. 341)

помошни редукциони реагенси (сѝр. 341)

редокс индикатор (стр. 339)

редокс титрација (стр. 331)

таложна титрација (стр. 350)

титрант (сѝр. 274)

титрација со истиснување (сѝр. 275)

титрациска грешка (сѝр. 274)

титриметрија (сѝр. 274)

условна константа на образување (сѝр. 316)

формален потенцијал (сѝр. 332)

Џонсов редуктор (сѝр. 341)



9Е ПРЕГЛЕД

Кај титриметриските методи на анализа, волуменот на титрантот којшто стехиометриски реагира со анализот дава квантитативна информација за количеството анализ во примерокот. Еквивалентна точка се постигнува кога е потрошен оној волумен на титрантот, потребен да се изврши оваа стехиометриска реакција. Завршната точка на титрација се одредува експериментално, користејќи визуелен индикатор, кој ја менува бојата блиску до еквивалентната точка. Алтернативно, завршната точка може да се определи со цртање на кривата на титрација, којашто го прикажува текот на реакцијата како функција од волуменот на титрантот. Во секој случај, за титрацијата да биде точна, завршната точка мора да биде блиску до еквивалентната точка. Познавањето на обликот на кривата на

титрација е критичен момент за оценка на применливоста на предложената титриметриска метода.

Повеќето титрации се директни, при што титрантот реагира со анализот. Може да се применат и други титрациони стратегии, кога не е изводлива директна реакција меѓу анализот и титрантот. При повратна титрација, во растворот што го содржи анализот се додава реагенси во вишок. Кога реакцијата меѓу реагенсиот и анализот е завршена, вишокот од реагенсиот се одредува титриметриски. Кај титрациите со истиснување, анализот го заменува реагенсиот, обично од комплекс, а количеството на заменетиот реагенси се одредува со соодветна титрација.

Развиени се титриметриски методи со примена на киселинско-базни, комплексобразувачки, редокс и таложни реакции. Киселинско-базните титрации користат силна киселина или силна база како титрант. Најчесто користен титрант за комплексометри-ска титрација е EDTA. При редокс титрации, како титрант најчес-

то се користи оксидационен реагенси, поради неговата стабилност спрема оксидацијата од воздухот. Но можна е и титрација со редукционен реагенси. Таложните титрации обично вклучуваат Ag^+ како аналит или како титрант.

9Ж Предложени ЕКСПЕРИМЕНТИ

Експерименти



Следниите експерименти претставуваат примери на примената на титриметријата за решавање квантитативни или квалитативни проблеми, како и за проблеми на карактеризирање. Експериментите се групирани во четири категории, врз база на видот на реакцијата (киселинско-базна, комплексометри-ска, редокс и таложна). За секој експеримент е даден кус опис, во кој се дадени дејствија како што се видот на примерокот што се анализира, начинот на одредување завршна точка, или анализа на податоците. Дојдовниите експерименти, во кои се нагласува примената на потенциометриските електроди, се дадени во поглавје 11.

Со првиот блок експерименти е опфатена киселинско-базната титриметрија.

Castillo, C.A.; Jaramillo, A. "An Alternative Procedure for Titration Curves of a Mixture of Acids of Different Strengths," *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 341.

Оваа кратка статија ја опишува модификацијата на традиционалниот Гранов график за одредување концентрација на слаба киселина во присуство на силна киселина.

Clay, J.T.; Walters, E.A.; Brabson, G.D. "A Dibasic Acid Titration for the Physical Chemistry Laboratory," *J. Chem. Educ.* **1995**, 72, 665–667.

Вредностите за K_{a1} и K_{a2} за киселини со H_2A облик се одредени со анализа на најмали квадрати од податоци добиени при потенциометриска титрација.

Crossno, S.K.; Kalbus, L.H.; Kalbus, G.E. "Determination of Carbon Dioxide by Titration," *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 175–176.

Опишани се експерименти за определување на CO_2 во газирани пијалоци, на NaHCO_3 , во Alka-Seltzer таблети, и на молекулска маса на CO_2 . Јаглерод диоксидот е апсорбиран во NaOH и концентрациите на CO_3^{2-} се одредуваат со титрација со стандарден раствор на HCl во присуство на фенолфталеин и метил оранж како индикатори.

Flowers, P. A. "Potentiometric Measurement of Transition Ranges and Titration Errors for Acid-Base Indicators," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 846–847.

За да се покаже влијанието на интервалот на промена на бојата на индикаторот врз титрациската грешка, употребени се разредени раствори (0,001 M) на NaOH и на HCl . Измерени се потенциометриски криви на титрација, и забележан е интервалот на промена на бојата на индикаторот. Титрационите грешки се пресметани од волуменот на титрантот потребен за да се добие првата промена на бојата и целосна промена на бојата.

Graham, R.C.; DePew, S. "Determination of Ammonia in Household Cleaners," *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 765–766.

Квантитативна анализа на NH_3 во некои средства за чистење во домаќинствата се изведува со титирање со стандарден раствор на HCl . Текот на титрацијата е следен термометриски со контрола на температурата на титрационата смеша како функција од волуменот на додадениот титрант. Средствата за чистење во домаќинствата може да содржат и други базни компоненти, како на пример, натриум карбонат, кој исто така се титрира со HCl . Споредувајќи ги кривите на титрација за примероци подготвени за NH_3 , со титрациони криви на реални примероци, може да се определи кој дел од термометриската крива на титрација потекнува од неутрализација на NH_3 .

Kalbus, L.H.; Petrucci, R.H.; Forman, J.E.; et al. "Titration of Chromate-Dichromate Mixtures," *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 677–678.

Познато количество на HCl е додадено во вишок во смеша од CrO_4^{2-} и $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, при што HCl го преведува CrO_4^{2-} во HCrO_4^- . Добиениот раствор е титриран со стандарден раствор на NaOH . Титрацијата е следена потенциометриски, при што се добиени две завршни точки. Титрацијата до првата завршна точка ја дава квантитативната мера за вишокот HCl , односно индиректна мера за количеството CrO_4^{2-} во примерокот. Титрацијата до втората завршна точка го дава вкупното количество на $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и CrO_4^{2-} во примерокот.

Ophardt, C.E. "Acid Rain Analysis by Standard Addition Titration," *J. Chem. Educ.* **1985**, 62, 257–258.

Овој експеримент ја опишува методата за определување на киселоста, изразена како еквивалентна моларност на H_2SO_4 , на дождовницата. Бидејќи волуменот на стандардна база потребен за титирање на примерок од дождовница е мал, анализата се изведува со стандарден додаток. 10,00 mL примерокот од номинално 0,005 M H_2SO_4 е разреден со 100,0 mL дестилирана вода и стандардизиран со титирање со 0,0100 M NaOH . Друг аликвот од 10,00 mL од сулфурната киселина е додаден на 100,0 mL дождовница и е титриран со истиот раствор на NaOH . Разликите меѓу волумените за двете еквивалентни точки го дава волуменот на NaOH потребен за неутрализација на киселините во дождовницата.

—Продолжува

Кривите на титрација се мерени потенциометриски и еквивалентната точка е определена од Гранов график.

Partanen, J.I.; Karki, M.H. "Determination of the Thermodynamic Dissociation Constant of a Weak Acid by Potentiometric Acid-Base Titration," *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, A120–A122.

Во овој експеримент се дадени упатства за одредување константата на дисоцијација за слаба киселина. Податоците од потенциометриска титрација се анализирани со модифициран Гранов график. Експериментот е изведен со различни јонски јачини а термодинамичката константа на дисоцијација е определена со екстраполација до јонска јачина со вредност нула.

Thompson, R.Q. "Identification of Weak Acids and Bases by Titration with Primary Standards," *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 179–180.

За определување молекулската маса и K_a или K_b за слаба киселина или за слаба база како аналити се употребени потенциометриски криви на титрација. Анализата е изведена со нелинеарно усогласување на потенциометриската крива со метода на најмали квадрати. Главната равенка може да се приложи, додека определувањето на нејзиниот прв извод може да се остави како предизвик на студентите.

Tucker, S.A.; Acree, Jr., W.E. "A Student-Designed Analytical Laboratory Method," *J. Chem. Educ.* **1994**, 71, 71–74.

Во овој виор блок експериментите се опишани при експериментите со комплексометриски титрации.

Fulton, R.; Ross, M.; Schroeder, K. "Spectrophotometric Titration of a Mixture of Calcium and Magnesium," *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 721–723.

Во овој експеримент, со титрација со EDTA, се определени концентрациите на Ca^{2+} и Mg^{2+} во водни раствори. Титрацијата е следена спектрофотометриски, со мерење на апсорбанцата на визуелен индикатор. Испитувани се и влијанието на промената на индикаторот, вредноста на pH на кој се изведува титрацијата, и релативните концентрации на Ca^{2+} и Mg^{2+} .

Novick, S.G. "Complexometric Titration of Zinc," *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 1463.

Повеќето експерименти за EDTA како титрант се однесуваат на Ca^{2+} и Mg^{2+} како аналити. Во овој

Во овој експеримент е проучено влијанието на смеси на водно-органски растворувачи врз промената на интервалот на промена на бојата на вообичаените индикатори. Една од целите на експериментот е да се постави соодветна титриметриска метода за анализа на тешко растворливи киселини и бази.

Tucker, S.A.; Amszi, V.L.; Acree, Jr., W.E. "Studying Acid-Base Equilibria in Two-Phase Solvent Media," *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 80–82.

Овој експеримент покажува како промената на матрицата на растворот што го содржи аналитот може драстично да го подобри обликот на кривата на титрација. Триалкиламониум соли, како што се лидокаин хидрохлорид, се титрирани во воден раствор што содржи сурфактант. Присуството на сурфактант ја зголемува K_a на триалкиламониумовата сол, добивајќи крива на титрација со поизразен скок. Прикажано е и влијанието на органски растворувачи што не се мешаат со вода, како што е метилен хлорид или толуен.

Werner, J.A.; Werner, T.C. "Multifunctional Base Unknowns in the Introductory Analytical Chemistry Lab," *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 600–601.

Употребена е потенциометриска титрација за да се утврди дали непознатиот примерок е чист Na_2CO_3 , смеша од Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, чист Na_3PO_4 или смеша на Na_3PO_4 и Na_2HPO_4 .

експеримент е опишана квантитативна анализа на Zn^{2+} во таблети за грло користејќи EDTA како титрант и ксиленол оранж како визуелен индикатор.

Smith, R.L.; Popham, R.E. "The Quantitative Resolution of a Mixture of Group II Metal Ions by Thermometric Titration with EDTA," *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 1076–1077.

Двојна смеша од Ca^{2+} и Mg^{2+} , и тројна смеша од Ca^{2+} , Mg^{2+} и Ba^{2+} се анализирани со титрирање со EDTA. Текот на титрацијата е следен термометриски. Реакциите на комплексирање на Ca^{2+} и Ba^{2+} со EDTA се егзотермни, додека комплексирањето на Mg^{2+} со EDTA е ендотермно. Со додавањето на EDTA, температурата на почетокот расте поради образување на комплексот на Ca^{2+} . Температурата потоа опаѓа кога се титрира Mg^{2+} , и повторно почнува да расте при титрација на Ba^{2+} .

Следниите пет експерименти даваат примери за редокс титриметриски методи.

Guenther, W.B. "Supertitrations: High-Precision Methods," *J. Chem. Educ.* **1988**, 65, 1097–1098.

Чистотата на железо амониум сулфат е определена со редокс титрација со $K_2Cr_2O_7$ користејќи ја масата на реагенсот, наместо волуменот, како сигнал.

Haddad, P. "Vitamin C Content of Commercial Orange Juices," *J. Chem. Educ.* **1977**, 54, 192–193.

Содржина на аскорбинска киселина, во сок од портокал, во милиграми на 100 mL е одредена со редокс титрација користејќи 2,6-дихлорофенолиндефенол или N-бромосукцинимид како титрант.

Продолжетејќи од сѝр. 359

Harris, D.C.; Hills, M.E.; Hewston, T.A. "Preparation, Iodometric Analysis and Classroom Demonstration of Superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$," *J. Chem. Educ.* **1987**, *64*, 847–850.

Суперпроводникот $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ содржи бакар во две оксидациони состојби +2 и +3. Опишана е постапка за синтеза на суперпроводникот, во која се демонстрирани суперпроводнички особини, и определувањето на количеството на Cu^{2+} и Cu^{3+} во готовиот материјал.

Phinyocheep, P.; Tang, I.M. "Determination of the Hole Concentration (Copper Valency) in the High T_c Superconductors," *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, A115–A118.

Во овој експеримент е прикажана потенциометриската титрација за определување

на валентноста на бакар во суперпроводници, наместо визуелна завршна точка што се користеше во претходниот експеримент на Harris, Hill, и Hewston. Опишани се анализи на неколку различни суперпроводни материјали.

Powell, J.R.; Tucker, S.A.; Acree, Jr., et al. "A Student Designed Potentiometric Titration: Quantitative Determination of Iron(II) by Carois Acid Titration," *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 984–986.

Caro-ва киселина, H_2SO_5 е употребена како титрант за определување на Fe^{2+} . Дадени се насоки за методата на детекција на завршната точка, стабилноста на титрантот, точноста и прецизноста на методата и осетливоста на методата од други хемиски видови.

Последниот експеримент опишува необична титрација.

Ueno, K.; Kina, K. "Colloid Titration: A Rapid Method for the Determination of Charged Colloid," *J. Chem. Educ.* **1985**, *62*, 627–629.

При реакција на позитивно наелектризиран електролит со негативно наелектризиран електролит се формира талог, на што се базираат таложните титрации. Во оваа статија е даден кус преглед на колоидните

титрации, разгледувајќи ги сооденијата коишто може да се користат како титранти со позитивен или со негативен полнеж. Дискутирани се методи за определување на завршната точка, меѓу кои и примената на визуелен индикатор или потенциометриско мерење. Дадени се постапки за титрирање на позитивни и негативни полиелектролити.

93 ЗАДАЧИ

- Пресметајте ја или скицирајте ја (или и едното и другото) квалитативно соодветни титрациони криви за следните киселинско-базни титрации:
 - 25,0 mL 0,100 M NaOH со 0,0500 M HCl
 - 50,0 mL 0,0500 M HCOOH со 0,100 M NaOH
 - 50,0 mL 0,100 M NH_3 со 0,100 M HCl
 - 50,0 mL 0,0500 M етилендиамин со 0,100 M H
 - 50,0 mL 0,0400 M лимонска киселина со 0,120 M NaOH
 - 50,0 mL 0,0400 M H_3PO_4 со 0,120 M NaOH
- Најдете ја еквивалентната точка во секоја од кривите на титрација од задача 1. Кој е стехиометрискиот однос меѓу молекулите на киселината и молекулите на базата во овие еквивалентни точки?
- Предложете соодветни визуелни индикатори за секоја од титрациите во задача 1.
- Во скицираните криви на титрација за слаба киселина, апроксимирана е вредноста на pH на 10 % од волуменот во еквивалентната точка како $\text{p}K_a - 1$, и pH за 90 % од волуменот во еквивалентната точка како $\text{p}K_a + 1$. Покажете дека овие претпоставки се разумни.
- Винската киселина, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ е дипротонска слаба киселина со $\text{p}K_{a1} = 3$ и $\text{p}K_{a2} = 4,4$. Претпоставете дека имате примерок на нечиста тартаратна киселина (% чистота > 80) и дека планирате да ја определите чистотата со титрирање со 0,1 M NaOH и со визуелен индикатор за сигнализација на завршната точка. Опишете како ќе ја изведете анализата, обрнувајќи посебно внимание колкаво количество примерок ќе земете, интервалот на pH на промена на бојата на визуелниот индикатор и како би го пресметале уделот (%w/w) на винската киселина.
- Следниве податоци биле собрани од автоматски титратор во текот на титрација на монопротонска слаба киселина со јака база. Нацртајте: нормална титрациона крива, прв и втор извод од кривата и Грановиот график за овие податоци, и најдете ја еквивалентната точка за секоја од нив.

Волумен на NaOH (mL)	pH	Волумен на NaOH (mL)	pH
0,25	3,0	49,97	8,0
0,86	3,2	49,98	8,2
1,63	3,4	49,99	8,4
2,72	3,6	50,00	8,7
4,29	3,8	50,01	9,1
6,54	4,0	50,02	9,4
9,67	4,2	50,04	9,6
13,79	4,4	50,06	9,8
18,83	4,6	50,10	10,0
24,47	4,8	50,16	10,2
30,15	5,0	50,25	10,4
35,33	5,2	50,40	10,6
39,62	5,4	50,63	10,8
42,91	5,6	51,01	11,0
45,28	5,8	51,61	11,2
46,91	6,0	52,58	11,4
48,01	6,2	54,15	11,6
48,72	6,4	56,73	11,8
49,19	6,6	61,11	12,0
49,48	6,8	68,83	12,2
49,67	7,0	83,54	12,4
49,79	7,2	116,14	12,6
49,87	7,4		
49,92	7,6		
49,95	7,8		

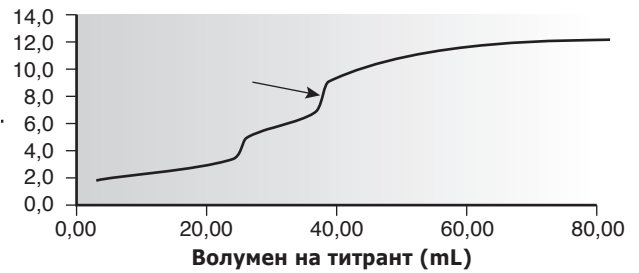
7. Schwartz има објавено некои хипотетички податоци за титрација на $1,02 \times 10^{-4}$ M раствор на монопротонска слаба киселина ($pK_a = 8,16$) со $1,004 \times 10^{-3}$ M NaOH¹⁴ 50 mL пипета се користе за префрлување на растворот од слабата киселина во титрациониот сад. Калибрацијата на пипетата покажува дека доставениот волумен е 49,94 mL. Подготви нормална, прв извод, втор извод и Gran криви на титрација за овие податоци, и определи еквивалентна точка за секоја од нив. Како овие еквивалентни точки одговараат со очекуваните еквивалентни точки? Објасни ја применливоста на секоја од кривите на титрација, за анализа на многу разредени раствори од многу слаби киселини.

Волумен на јака база (mL)	pH	Волумен на јака база (mL)	pH
0,03	6,212	4,79	8,858
0,09	6,504	4,99	8,926
0,29	6,936	5,21	8,994
0,72	7,367	5,41	9,056
1,06	7,567	5,61	9,118
1,32	7,685	5,85	9,180
1,53	7,776	6,05	9,231
1,76	7,863	6,28	9,283
1,97	7,938	6,47	9,327

2,18	8,009	6,71	9,374
2,38	8,077	6,92	9,414
2,60	8,146	7,15	9,451
2,79	8,208	7,36	9,484
3,01	8,273	7,56	9,514
3,19	8,332	7,79	9,545
3,41	8,398	7,99	9,572
3,60	8,458	8,21	9,599
3,80	8,521	8,44	9,624
3,99	8,584	8,64	9,645
4,18	8,650	8,84	9,666
4,40	8,720	9,07	9,688
4,57	8,784	9,27	9,706

8. Пресметај или скицирај (или двете) криви на титрација за 50,0 mL на 0,100 M раствор на монопротонска слаба киселина ($pK_a = 8$) со 0,1 M јака база во (а) вода, и (б) во неводен растворувач со $K_s = 10^{-20}$. Претпоставка е дека промената во растворувачот не влијае врз pK_a на слабата киселина.
9. Спектрофотометриски се следи титрација на смеша на *p*-нитрофенол ($pK_a = 7$) и *m*-нитрофенол ($pK_a = 8,3$). На бранова должина од 545 nm не апсорбираат киселините, но апсорбираат нивните конјугирани бази. *m*-нитрофенолниот јон има повисока апсорбанца од еквимоларниот раствор на *p*-нитрофенолниот јон. Скицирај ја спектрофотометриската крива на титрација за 50,0 mL смеша што содржи 0,0500 M *p*-нитрофенол и 0,0500M *m*-нитрофенол со 0,100 M NaOH, и спореди ги со очекуваните потенциометриските криви на титрација.
10. При квантитативна анализа на анилин ($C_6H_5NH_2$, $K_b = 3,94 \times 10^{-10}$) се започнува со киселинско-базна титрација, користејќи глацијална оцетна киселина како растворувач и $HClO_4$ како титрант. Познат волумен од примерокот што содржи 3–4 mmol анилин, се префрла во ерленмаер и се разредува до околу 75 mL со оцетна глацијална киселина. Се додаваат две капки од метил виолет како визуелен индикатор. Растворот се титрира со стандардизиран 0,1000 M $HClO_4$ (подготвен во глацијална оцетна киселина од анхидрид на $HClO_4$) до појава на завршната точка. Резултатите се дадени како ррт од анилин.
- (а) Објасни зошто оваа титрација се одвива во глацијална оцетна киселина, наместо во вода. (б) Еден проблем со користење на глацијална оцетна киселина како растворувач е релативно високиот коефициент на термичка експанзија од 0,11 %/°C. Пример, 100,00 mL од глацијална оцетна киселина на 25 °C, на 27 °C ќе зазема 100,22 mL. Како ќе влијае на резултатот од анилин ако стандардизацијата на $HClO_4$ е извршена на пониска температура отколку анализата на образецот? (в) Во постапката е нагласено, примерок да содржи 3–4 mmol анилин. Зошто е направено ова барање?
11. Користејќи скалест дијаграм, објасни зошто присуството на растворениот CO_2 води до определена грешка при

- стандардизацијата на NaOH ако pH на завршната точка се наоѓа помеѓу 6 и 10, но определената грешка не се забележува кога pH на завршната точка е помала од 6.
12. Киселоста на примерок од вода е определена со титрирање до завршни точки на pH 3,7 и 8,3. Притоа, првата се однесува на концентрација на јака киселина, додека втората се однесува на измерените комбинирани концентрации на јаката киселина и слаба киселина. Скицирај ја кривата на титрација за смеша од 0,10 M HCl и 0,10 M H₂CO₃ со 0,20 M јака база, и објасни зошто се користени овие крајни точки.
13. Етилендиаминтетраоцетна киселина, H₄Y е тетра протонска слаба киселина со поединечни киселински константи на дисоцијација: 0,010; 2,1 x 10⁻³; 7,8 x 10⁻⁷ и 6,8 x 10⁻¹¹. Кривата на титрација е дадена за H₄Y со NaOH. Која е стехиометриската релација меѓу H₄Y и NaOH во еквивалентната точка означена со стрелка?



14. Методата на Гран графикот беше опишана за квантитативната анализа на смеша која содржи јака киселина и монопротонска слаба киселина.¹⁵ 50,00 mL примерок со HCl и CH₃COOH и е префрлен во ерленмаер, а потоа е титриран со додавање на по 1,00 mL аликвот од 0,09186 M NaOH. Титрацијата е следена со следење на pH по додавање на секој аликвот од титрантот. Користејќи ги двете статии од референца 15 (р. 367), припреми Гран график за следните податоци и определи ги концентрациите на HCl и CH₃COOH.

Волумен на NaOH (mL)		pH		Волумен на NaOH (mL)		pH		Волумен на NaOH (mL)		pH	
1	1,83	24	4,45	47	12,14	2	1,86	25	4,53	48	12,17
3	1,89	26	4,61	49	12,20	4	1,92	27	4,69	50	12,23
5	1,95	28	4,76	51	12,26	6	1,99	29	4,84	52	12,28
7	2,03	30	4,93	53	12,30	8	2,10	31	5,02	54	12,32
9	2,18	32	5,13	55	12,34	10	2,31	33	5,23	56	12,36
11	2,51	34	5,37	57	12,38	12	2,81	35	5,52	58	12,39
13	3,16	36	5,75	59	12,40						

14	3,36	37	6,14	60	12,42
15	3,54	38	10,30	61	12,43
16	3,69	39	11,31	62	12,44
17	3,81	40	11,58	63	12,45
18	3,93	41	11,74	64	12,47
19	4,02	42	11,85	65	12,48
20	4,14	43	11,93	66	12,49
21	4,22	44	12,00	67	12,50
22	4,30	45	12,05	68	12,51
23	4,38	46	12,10	69	12,52

15. Во примерок вода, истовремено не е можно да има и OH⁻ и HCO₃⁻ како извор на алкалност. Објасни зошто.
16. За следните податоци, определи присутна алкална форма (OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻) и нивните поедини концентрации, како ppm. Во секој од примерите, 25,00 mL примерок е титриран со 0,1198 M HCl а се додаваат бромкрезол зелено и фенолфталеин за да се добијат завршните точки на титрација.

	Волумен на HCl за завршна точка (mL) со фенолфталеин	Волумен на HCl за завршна точка (mL) со бромкрезол зелено
(a)	21,36	21,38
(б)	5,67	21,13
(в)	0,00	14,28
(г)	17,12	34,26
(д)	21,36	25,69

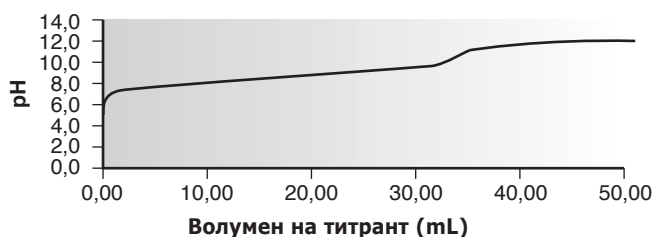
17. Примерокот може да содржи некоја од следните киселини или бази: HCl, NaOH, H₃PO₄, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ или PO₄³⁻. Компонентите од примерокот се определени со титрирање на 25,00 mL од примерокот со 0,1198 M HCl или 0,1198 M NaOH се фенолфталеин и метил оранж за да се добијат завршните точки на титрација. За секој од следните волумени, определи кои видови се дадени во примерокот, и нивните соодветни моларни концентрации.

Титрант		Волумен (mL) на титрантот за завршна точка со фенолфталеин	Волумен (mL) на титрантот за завршна точка со метил оранж
(a)	HCl	11,54	35,29
(б)	NaOH	19,79	9,89
(в)	HCl	22,76	22,78
(г)	NaOH	39,42	17,48

18. Протеин во 1,2846 g примерок на житен овес е определен со келдалова постапка за органски азот. Примерокот се загрева со H₂SO₄, добиениот раствор се алкализира со NaOH а NH₃ се дестилира во 50,00 mL од 0,09552 M на HCl. Вишокот на HCl потоа е титриран со 37,84 mL од 0,05992 M NaOH. При тоа е познато, дека средната маса на протеинот во зрна изнесува 17,54 % w/w N. Да се пресмета %w/w протеин во примерок од житен овес.
19. Концентрацијата на SO₂ во атмосферски примерок може да се определи со барбутирање на примерокот низ

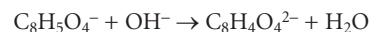
раствор на H_2O_2 . При оксидацијата на SO_2 со H_2O_2 се образува H_2SO_4 , а количеството може да се определи со титирање на NaOH . Примерокот од воздух барбутира низ пероксиден раствор со проток од $1,25 \text{ L/min}$ за 60 минути. За да се добие завршна точка со фенолфталеин, потребни се $10,08 \text{ mL}$ од $0,0244 \text{ M NaOH}$. Пресметај ppm на SO_2 ($\mu\text{L/L}$) во примерокот. Густината на SO_2 на температура која е иста со онаа на атмосферскиот примерок е $2,86 \text{ mg/mL}$.

20. Концентрацијата на CO_2 во воздухот може да се определи со индиректна киселинско-базна титрација. Примерокот од воздухот се барбутира во раствор што содржи вишок на Ba(OH)_2 при што се таложи BaCO_3 . Вишокот на Ba(OH)_2 е титриран со HCl . Во типична постапка, $3,5 \text{ L}$ од примерокот барбутира низ $50,00 \text{ mL}$ на $0,0200 \text{ M Ba(OH)}_2$. За повратната титрација со $0,0316 \text{ M HCl}$ е потребно $38,58 \text{ mL}$, за да се појави завршната точка. Пресметај ppm на CO_2 ($\mu\text{L/L}$) во примерокот, ако дадена густина на CO_2 на температура која е иста со онаа на атмосферскиот примерок е $1,98 \text{ g/L}$.
21. Чистотата на синтетизиран препарат на метилетил кетон ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) може да се определи со реакција на кетонот со хидроксилламин хидрохлорид, ослободувајќи HCl (види табела 9.10). Во типична постапка, $3,00 \text{ mL}$ примерок се раствора во $50,00 \text{ mL}$ и се титрира со вишок од хидроксилламин хидрохлорид. Ослободениот HCl е титриран со $0,9989 \text{ M NaOH}$, за кој е потребно $32,68 \text{ mL}$ до завршната точка. Пресметај ја чистотата на примерокот, ако густината на метилетил кетон е $0,805 \text{ g/L}$.
22. Животинските масти и растителните масла се триаилглицероли, или три естери, добиени со реакција на глицерол (1,2,3-пропантриол) со три долги ланци на масни киселини. Еден од методите кој се користи за да се определи некоја маст или масло е нивниот сапонификациониот број. Кога се титрира со врел раствор на KOH , естерот се сапонифицира во алкохол и масни киселини (како карбоксилатни јони). Сапонификациониот број е број на милиграми на KOH потребни за сапонификација на $1,000 \text{ g}$ од маста или маслото. Во $2,085 \text{ g}$ примерок од путер е додаден $25,00 \text{ mL}$ на $0,5131 \text{ M KOH}$. Кога сапонификацијата е завршена, вишокот на KOH е титриран со $10,26 \text{ mL}$ на $0,5000 \text{ M HCl}$. Кој е сапонификациониот број за овој примерок на путер?
23. $25,00 \text{ mg}$ примерок од органска слаба киселина е растворен во соодветен растворувач и титриран со $0,0556 \text{ M NaOH}$, при што се троши $32,58 \text{ mL}$ до завршната точка. Определи ја еквивалентната маса на соединението.
24. Потенциометриската крива на титрација е дадена за $0,4300 \text{ g}$ примерок од аминокиселина која е растворена во $50,00 \text{ mL}$ вода и титрирана со $0,1036 \text{ M NaOH}$. Определи ја аминокиселината од податоци дадени во табелата.



Амино киселина	<i>M</i>	K_a	Амино киселина	<i>M</i>	K_a
аланин	89,1	$1,36 \times 10^{-10}$	аспаргин	150	$1,9 \times 10^{-9}$
глицин	75,1	$1,67 \times 10^{-10}$	леуцин	131,2	$1,79 \times 10^{-10}$
метионин	149,2	$8,9 \times 10^{-10}$	фенилаланин	166,2	$4,9 \times 10^{-10}$
таурин	125,2	$1,8 \times 10^{-9}$	валин	117,2	$1,91 \times 10^{-10}$

25. Користејќи ја кривата на титрација, определи киселинска константа на дисоцијација за слабата киселина од задача 6.
26. Каде во скалата на операциите спаѓаат микротитрационите техники објаснети во дел 9B.8?
27. Киселинско-базна титрација може да се користи за да се определи еквивалентната маса на аналитот, но не може да се определува молската маса. Објасни зошто.
28. Комерцијалната сода за перење содржи приближно 30-40 % w/w Na_2CO_3 . Една постапка за квантитативна анализа на сода за перење е следната:
 4 g од примерокот се префрла во волуметриска колба од 250 mL . Пробата се раствора во 100 mL вода и потоа се дополнува до марката. Користејќи пипета се префрла 25 mL аликвот од овој раствор во ерленмаер од 125 mL , и се додава 25 mL вода и две капки на бромокрезол зелено. Примерокот се титрира со $0,1 \text{ M HCl}$ за да се добие завршната точка на титрација.
 Дали треба и кои промени се потребни во оваа процедура за проценка на чистотата на комерцијална Na_2CO_3 (>98 % чистотата)?
29. При стандардизирање на раствор на NaOH со калиум хидроген фталат (КНП), можни се различни систематски и случајни грешки. Идентификувај, и објасни дали се следните грешки систематски или случајни или пак немаат влијание. Ако грешките се систематски, тогаш објасни дали експериментално определената моларност за NaOH ќе биде висока или ниска. Реакцијата на стандардизација е



- (а) Вагата користена за мерење на масата на КНП не била добро калибрирана и секогаш се отчитува за $0,15 \text{ g}$ помалку. (б) визуелниот индикатор користен при стандардизацијата има промени на бојата меѓу pH 3 и 4. (в) Меурче воздух е заглавено на врвот од биретата, но подоцна поминува низ биретата (г) Примероците на КНП се измерени во ерленмаери, но вагата е тарирана само со првиот сад. (д) КНП не е исушен пред употреба. (е) NaOH не е исушен пред употреба. (е) Во постапката, примерокот на КНП треба да се раствори во 25 mL вода, но тој е случајно растворен во 35 mL .
30. Концентрацијата на *o*-фтална киселина во органски растворувач, како што е *n*-бутанол, може да се определи со киселинско-базна титрација користејќи воден раствор на NaOH како титрант. По додавање на

титрантот, *o*-фталната киселина се екстрахира во водниот раствор каде реагира со титрантот. Титрантот мора да се додава полека и да се води сметка за потребното време за екстракција. (а) Кој тип на грешка се очекува ако титрантот се додаде брзо? (б) Имај ја предвид алтернативната киселинско-базна метода за побрзо определување на концентрацијата на *o*-фтална киселина во *n*-бутанол.

31. Пресметај или скицирај (или и едното и другото) крива на титрација за 50,00 mL 0.0500 Mg^{2+} со 0.0500 M EDTA на pH 7 и 10. Определи еквивалентна точка, за секоја крива на титрација.
32. Пресметај или скицирај (или и едното и другото) крива на титрација за 25,00 mL 0.0500 Cu^{2+} со 0.0250 M EDTA на pH 10 и во присуство на 10^{-3} M и 10^{-1} M NH_3 . Определи еквивалентна точка за секоја од кривите на титрација.
33. Скицирај спектрофотометриска крива на титрација за титрација на смеша на $5,00 \times 10^{-3}$ Bi^{3+} и $5,00 \times 10^{-3}$ M Cu^{2+} со 0,0100 M EDTA. Претпостави дека само Cu^{2+} -EDTA комплексот апсорбира на избраната бранова должина.
34. EDTA титрацијата на смеша од Ca^{2+} и Mg^{2+} може да се следи термометриски, бидејќи образувањето на Ca^{2+} -EDTA комплексот е егзотермно, но образувањето на Mg^{2+} -EDTA комплексот е ендотермно. Скицирај термометриска крива на титрација за смеша на $5,00 \times 10^{-3}$ M Ca^{2+} и $5,00 \times 10^{-3}$ M Mg^{2+} со 0,0100 M EDTA. Енергијата за образување на CaY^{2-} и MgY^{2-} се, соодветно, $-23,9$ kJ/mol и $23,0$ kJ/mol.
35. EDTA е еден претставник од класата на аминокарбоксилни лиганди кои формираат мошне стабилни 1:1 комплекси со метални јони. Во нареднава табела се дадени логаритми од K_f вредностите за неколку лиганди со Ca^{2+} и Mg^{2+} . Кој лиганд е најдобриот избор за директна титрација на Ca^{2+} во присуство на Mg^{2+} ?

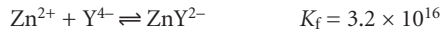
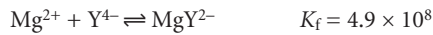
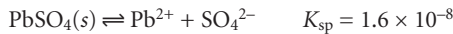
		Mg^{2+}	Ca^{2+}
EDTA	етилендиаминтетраоцетна киселина	8,7	10,7
HEDTA	N-хидроксиетилендиаминтетраоцетна киселина	7,0	8,0
EEDTA	етилетердиаминтетраоцетна киселина	8,3	10,0
EGTA	етиленгликол-bis(β -аминоетилетер)-N,N'-тетраоцетна киселина	5,4	10,9
DTPA	диетилентриаминпентаоцетна киселина	9,0	10,7
CyDTA	циклохександиаминтетраоцетна киселина	10,3	12,3

36. Количеството на калциум во физиолошки течности може да се определи со комплексометриска титрација со EDTA. При една таква анализа, 0,100 mL примерок на серум се алакализира со додавање на 2 капки NaOH и се титрира со 0,00119 M EDTA, при што се потрошени 0,268 mL титрант. Пресметај ја концентрацијата на калциум во примерокот, во mg Ca во 100 mL.
37. По отстранувањето на мембраните од лушпа од јајце, лушпата е исушена и извагана, при што е добиена маса од 5,613 g. Лушпата е пренесена во колба од 250 mL, и е растворена во 25 mL 6 M HCl. По филтрирањето,

растворот во кој се наоѓа растворената лушпа се разре-дува до 250 mL во колбата. 10,00 mL аликвот се пренесува во ерленмаерка од 125 mL, се подесува pH на вредност 10, со пуфер. Титрацијата се врши со 0,04988 M EDTA за што е потребно 44,11 mL. Определете го количеството калциум во лушпата од јајце како %w/w CaCO_3 .

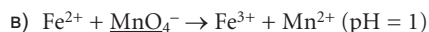
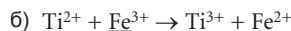
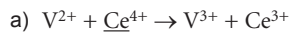
38. Концентрацијата на цијаниди, CN^- , во бања за галванопластика на бакар, може да се одреди со комплексометриска титрација со Ag^+ , при што се формира растворлив $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ комплекс. При рутинска анализа, аликвот од 5,00 mL раствор од бањата е пренесен во ерленмаерка од 250 mL и се додадени 100 mL H_2O , 5 mL 20 %w/v NaOH и 5 mL 10 %w/v KI. Примерокот е титриран со 0,1012 M AgNO_3 за што се потрошени 27,36 mL, а како сигнал на завршна точка служел талогот од AgI. Пресметајте ја концентрацијата на цијанид во ppm NaCN.
39. Пред воведувањето на EDTA, повеќето комплексометриски титрации користеле Ag^+ и CN^- како титранти. Анализите за Cd^{2+} , на пр., се вршени индиректно со додавање вишок KCN за да се формира $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$ и титрирање на вишокот CN^- со Ag^+ , при што се формира $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Во една таква анализа, примерок руда со маса 0,3000 g е растворен и титриран со 20,00 mL 0,5000 M KCN. За вишокот CN^- се потрошени 13,98 mL 0,1518 M AgNO_3 . Определете го масениот удел на Cd (%w/w) во рудата.
40. Раствори што содржат Fe^{3+} и Al^{3+} , Fe^{3+} може селективно да се анализираат со подесување на растворот со пуфер до pH = 2 и со титрирање со EDTA. pH на растворот потоа се зголемува до 5 и се додава вишок од EDTA, при што се формира Al^{3+} -EDTA комплекс. Вишокот EDTA потоа се титрира со стандарден раствор на Fe^{3+} , одредувајќи го на тој начин индиректно Al^{3+} .
- (а) Покажете дека на pH = 2 е фаворизирано образувањето на Fe^{3+} -EDTA комплексот, но не и на Al^{3+} -EDTA комплексот. (б) 50,00 mL аликвот на примерок кој содржи Fe^{3+} и Al^{3+} е пренесен во ерленмаерка од 250 mL, и растворот е пуфериран до pH = 2. Додадено е мало количество салицилна киселина при што се формира растворлив комплекс Fe^{3+} -салицилна киселина, со црвена боја. Растворот е титриран со 0,05002 M EDTA, за кој е потребно 24,82 mL за да се добие завршната точка, која се сигнализира со исчезнување на црвено обоениот комплекс Fe^{3+} -салицилна киселина. Растворот потоа е пуфериран до pH = 5 и се додадени 50,00 mL на 0,05002 M EDTA. По образувањето на Al^{3+} -EDTA комплексот, вишокот EDTA е титриран со 0,04109 M Fe^{3+} , за што се потрошени 17,84 mL, сигнализирана со повторно појавување на црвено обоен комплекс Fe^{3+} -салицилна киселина. Пресметајте ја моларната концентрација на Fe^{3+} и Al^{3+} во примерокот.
41. Prada со соработниците опишале нова индиректна метода за определување сулфати во природни примероци, како морска вода и индустриски отпадни материи.¹⁶ Методата е базирана на (1) таложување на сулфати со PbSO_4 , (2) растворање на PbSO_4 во амонијачен раствор на вишок EDTA, за да се формира растворлив комплекс PbY^{2-} , и (3) титрирање на вишокот на EDTA со стандарден раствор

на Mg^{2+} . Познати се следните реакции и рамнотежни константи:



(а) Покажете дека талогот на PbSO_4 ќе се раствори во раствор на Y^{4-} . (б) Според предложил слична метода користејќи Zn^{2+} како титрант, но констатира дека точноста не е секогаш доволно добра.¹⁷ Едно од објаснувањата е дека Zn^{2+} може да реагира со PbY^{2-} комплексот, при што се формира ZnY^{2-} . Користејќи ги дадените рамнотежни константи, покажете дека ова може да биде проблем кога се користи Zn^{2+} како титрант, но не и кога се користи Mg^{2+} како титрант. Дали таквата замена на Pb^{2+} со Zn^{2+} ќе доведе до премногу висок или премногу низок резултат за сулфати? (в) Во типична анализа, примерок од 25,00 mL индустриски отпадни материји бил третиран со 50,00 mL 0,05000 M EDTA. За титрирање на вишокот EDTA биле потребни 14,42 mL 0,1000 M Mg^{2+} . Пресметајте ја моларната концентрација на SO_4^{2-} во примерокот отпадни материји.

42. Пресметајте ги или скицирајте ги (или и едното и другото) кривите на титрација за следните (неизрамнети) редокс титрациони реакции на 25 °C. Претпоставка е дека аналитот на почетокот е присутен со концентрација 0,0100 M и дека од примерокот се земено 25,00 mL за анализа. Титрантот, подвлечен во секоја од дадените реакции, е 0,0100 M.



43. Кои се еквивалентните точки за титрациите дадени во задача 42?

44. Предложете соодветен индикатор за секоја титрација од задачата 42?

45. Содржината на железо во руда може да се определи со редокс титрација со $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ како титрант. Примерок руда е растворен во концентрирана HCl, користејќи Sn^{2+} за да се забрза растворањето на рудата, со редуцирање на Fe^{3+} до Fe^{2+} . По растворањето на примерокот, Fe^{2+} и вишокот на Sn^{2+} се оксидирани до Fe^{3+} и Sn^{4+} користејќи MnO_4^- . Железото потоа се редуцира до Fe^{2+} со додавање Sn^{2+} во вишок (2-3 капки). Се додава раствор на HgCl_2 и, откако ќе се формира бел талог на Hg_2Cl_2 се продолжува со титрирање со $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Растворот се отфрла, без да се продолжи со титрација, доколку не се појави талог, или ако тој е сив (поради издвоена Hg).

(а) Објаснете ја улогата на HgCl_2 во анализата. (б) Ќе има ли одредена грешка во анализата ако аналитичарот заборави да додаде Sn^{2+} при растворањето на железната руда? (с) Ќе има ли определена грешка ако железното не е квантитативно оксидирано до Fe^{3+} со MnO_4^- ?

46. Количеството Cr^{3+} во неоргански соли може да се определи со редокс титрација. Дел од примерокот, што содржи приближно 0,25 g Cr^{3+} , е прецизно изваган и растворен во 50 mL H_2O . Cr^{3+} е оксидиран до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ со додавање на 20 mL 0,1 M AgNO_3 , кој игра улога на катализатор, и 50 mL 10 % w/v $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, кој служи како оксидационен реагенс. По завршувањето на реакцијата, растворот се остава да врие околу 20 min за да се разложи вишокот $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, потоа се лади на собна температура и се разрежува во колба до 250 mL. 50 mL од растворот се пренесува во еrlenmeyer, се третира со 50 mL стандарден раствор Fe^{2+} и се закиселува со 200 mL 1 M H_2SO_4 , со што се редуцира $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ во Cr^{3+} . Вишокот на Fe^{2+} потоа се определува со повратна титрација со стандарден раствор на $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ со соодветен визуелен индикатор. Пресметајте го уделот (во %w/w) на Cr^{3+} .

(а) Неколку мерења на волуменот се нагласени (со подвлекување) во постапката. Во кои од подвлечените мерења треба да се користи волуметриска пипета? (б) Вишокот на пероксид сулфат $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ кој бил користен за оксидација на Cr^{3+} до $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ е разложен со вриење на растворот. Како би било влијанието врз резултатот за %w/w Cr^{3+} ако извесно количество $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ остане неразложено при овој чекор? (в) Раствор на Fe^{2+} постепено се оксидира на воздух до Fe^{3+} . Како би било влијанието врз резултатот за %w/w Cr^{3+} ако стандардниот раствор на Fe^{2+} , поради невнимание, претрпи делумна оксидација?

47. Точната концентрација на H_2O_2 во раствор, кој е номинално 6 % w/v H_2O_2 , може да се определи со редокс титрација со MnO_4^- . 25 mL аликвот од примерокот е пренесен во волуметриска колба од 250 mL и е разреден до волумен од 250 mL со дестилирана вода. 25 mL аликвот од примерокот е префрлен во еrlenmeyer и разреден до 200 mL со дестилирана вода и закиселен со 20 mL 25 % v/v H_2SO_4 . Растворот потоа е титриран со стандарден раствор на KMnO_4 до слабо розова боја која се задржува 30 секунди. Резултатот се изразува како % w/v H_2O_2 .

(а) Повеќето комерцијално достапни раствори на H_2O_2 содржат неоргански или органски стабилизатори за да се спречи саморазложувањето на пероксидот до H_2O и O_2 . Како би било влијанието на стабилизаторот врз резултатот за H_2O_2 (% w/v) ако тој реагира со MnO_4^- ? (б) Лабораториската дестилирана вода често содржи траги на растворени органски материјали коишто реагираат со MnO_4^- . Опишете едноставна метода за корекција на оваа потенцијална интерференција. (в) Какви модификации, доколку ги има, би биле потребни за да се изведе оваа процедура ако примерокот што треба да се анализира има концентрација од 30 % w/v H_2O_2 .

48. Количеството железо во метеорит е одредено со редокс титрација со KMnO_4 како титрант. 0,4185 g примерок бил растворен во киселина и присутниот Fe^{3+} бил квантитативно редуциран до Fe^{2+} , користејќи редуциона колона. Титрацијата била извршена со 0,02500 M KMnO_4 , за што се потрошени 41,27 mL. Одредете го %w/w Fe_2O_3 во примерок метеорит.

49. Во базна средина, MnO_4^- може да се користи како титрант за анализа на Mn^{2+} , при што и аналитот и титрантот преминуваат во MnO_2 . При анализата на манган во

минерален примерок, 0,5165 g примерок е растворен и манганот е редуциран до Mn^{2+} . Растворот е алкализиран и титриран со 0,03358 M $KMnO_4$, за што се потрошени 34,88 mL. Пресметајте го %w/w Mn во примерокот.

50. Количеството на ураниум во една руда може да се определи со индиректна редокс титрација. Анализата се изведува по растворањето на рудата во сулфурна киселина и редуцирање на UO_2 до U^{4+} со Валденов редуктор. Добиениот раствор се третира со вишок од Fe^{3+} , при што се формира Fe^{2+} и U^{6+} . Fe^{2+} се титрира со стандарден раствор од $K_2Cr_2O_7$ до визуелна завршна точка. При една рутинска анализа, раствор на 0,315 g примерок од руда е пропуштен низ Валденов редуктор и третиран со вишок на Fe^{3+} . Титрацијата е изведена со 0,00987 M $K_2Cr_2O_7$ за што се потрошени 10,52 mL. Колку изнесува %w/w U во примерокот?
51. Дебелината на облога од хром на автомобилски браник е определена со растворање на 30,0 cm² од браникот во киселина и оксидирање со пероксидисулфат на ослободениот Cr^{3+} до $Cr_2O_7^{2-}$. По отстранување на вишокот на пероксидисулфатот со вриење, се додава 500,0 mg $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ кој го редуцира $Cr_2O_7^{2-}$ до Cr^{3+} . Вишокот на Fe^{2+} е титриран со повратна титрација, за што се потрошени 18,29 mL 0,00389 M $K_2Cr_2O_7$. Определете ја просечната дебелина на превлакага од хром; густината на хромот изнесува 7,20 g/cm³.
52. Концентрацијата на CO во воздухот може да се определи со пропуштање познат волумен воздух низ колона со I_2O_5 , при што се формира CO_2 и I_2 . I_2 се извлекува од колоната со дестилација и се собира во раствор што содржи вишок KI, при што се добива I_3^- . I_3^- се титрира со стандарден раствор од $Na_2S_2O_3$. 4,79 L примерок воздух е третиран како што е опишано, за што се потрошени 7,17 mL 0,00329 M $Na_2S_2O_3$. Ако густината на воздухот е $1,23 \times 10^{-3}$ g/mL, определете ја содржината на CO (во ppm) во воздухот.
53. Нивото на растворен кислород во примерок вода може да се определи со Винклерова метода. При рутинска анализа, 100,0 mL примерок е алкализиран и третиран со раствор на $MnSO_4$ при што се формира MnO_2 . Додаден е KI во вишок и растворот е закиселен, при што се добиени Mn^{2+} и I_2 . Ослободениот I_2 е титриран со 0,00870 M $Na_2S_2O_3$, од кој се потрошени 8,90 mL, со индикатор скроб. Пресметајте ја концентрацијата на растворениот кислород во ppm.
54. При анализа на Cl^- со метода на Волард, се врши повратна титрација. Се додава во вишок познато количество на $AgNO_3$, и се таложи $AgCl$. Неизреагираниот Ag^+ се определува со повратна титрација со KSCN. Но, тука доаѓа до компликација, бидејќи $AgCl$ е порастворлив од $AgSCN$. (а) Зошто релативните растворливости на $AgCl$ и $AgSCN$ водат до грешка при титрација? (б) Дали грешката при титрација е позитивна или негативна одредена грешка? (в) Како може да се модифицира опишаната процедура за да се елиминира изворот на одредена грешка? (г) Ќе биде ли важен овој извор на одредена грешка ако методата на Волард се користи за анализа на Br^- ?
55. Vincina со соработниците заклучиле дека таложните титрации може да се следат со мерење на pH како функција од волуменот на титрантот ако титрантот е слаба база.¹⁸ На пр., при титрација на Pb^{2+} со CrO_4^{2-} , растворот што го содржи анализот на почетокот е закиселен до pH = 3,50 со HNO_3 . Пред еквивалентната точка, концентрацијата на CrO_4^{2-} е контролирана со производот на растворливост на $PbCrO_4$. По еквивалентната точка концентрацијата на CrO_4^{2-} е условена со количеството титрант додаден во вишок. Земајќи ги предвид реакциите кои ја контролираат концентрацијата на CrO_4^{2-} , скицирајте ја очекуваната крива на титрација за pH во однос на волуменот на титрантот.
56. Пресметајте ја или скицирајте (или и едното и другото) крива на титрација за 50,0 mL 0,0250 M KI со 0,0500 M $AgNO_3$. Нацртајте ги и pAg и pI.
57. Пресметајте ја или скицирајте (или и едното и другото) крива на титрација за 25,0 mL 0,0500 M KI и 0,0500 M KSCN со 0,0500 M $AgNO_3$.
58. 0,5131 g примерок што содржи KBr е растворен во 50 mL дестилирана вода. За титрација со 0,04614 M $AgNO_3$ се потребни 25,13 mL за да се добие завршната точка по Мор. За титрација на слепа проба се потребни 0,65 mL за да се добие истата завршна точка. Пресметајте го %w/w KBr во примерокот.
59. 0,1036 g примерок кој содржи само $BaCl_2$ и $NaCl$ е растворен во 50 mL дестилирана вода. Се титрира со 0,07916 M $AgNO_3$, од кој е потребно 19,46 mL за да се добие завршната точка по Фајанс. Пресметајте го %w/w $BaCl_2$ во примерокот.
60. 0,1093 g примерок на нечист Na_2CO_3 бил анализиран по методата на Волард. По додавање на 50,00 mL 0,06911 M $AgNO_3$, извршена е повратна титрација, за која биле потребни 27,36 mL 0,05781 M KSCN. Пресметајте ја чистотата на Na_2CO_3 во примерокот.



9J ПРЕДЛОЖЕНА ЛИТЕРАТУРА

За општата историја на титриметријата, видете во следниве извори:

Kolthoff, I. M. "Analytical Chemistry in the USA in the First Quarter of This Century," *Anal. Chem.* **1994**, 66, 241A – 249A.

Laitinen, H. A.; Ewing, G. W., eds. *A History of Analytical Chemistry*. The Division of Analytical Chemistry of the American Chemical Society: Washington, DC, 1977, pp.52–93.

Примената на маса наместо волумен како сигнал во титриметријата е дадена во следнава статија:

Kratochvil, B.; Maitra, C. "Weight Titrations: Past and Present," *Am. Lab.* **1983**, January, 22–29.

Во текстот е дадена темелна дискусија за неводни титрации, со бројни практични примери:

Fritz, J. S. *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solvents*. Allyn and Bacon: Boston, 1973.

Текстот цитиран подолу дава повеќе податоци за тоа како потенциометриските титрации може да се употребат за пресметување на рамнотежни константи. Овој текст дава бројни примери и вклучува дискусии за неколку компјутерски програми кои биле развиени за моделирање на рамнотежните реакции.

Meloun, M.; Havel, J.; Hogfeldt, E. *Computation of Solution Equilibria*. Ellis Horwood Limited: Chichester, England, 1988.

Следнава статија дава дополнителни информации за користење на Гранов график:

Schwartz, L.M. "Advances in Acido-Base Gran Plot Methodology," *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 947-950.

За примена на комплексометриска титриметрија, видете во следниве текстови:

Pribil, R. *Applied Complexometry*. Pergamon Press: Oxford, 1982.

Ringbom, A. *Complexation in Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons, Inc.: New York, 1963.

Schwarzenbach, G. *Complexometric Titrations*. Methuen & Co. Ltd: London, 1957.

Добар извор на дополнителни примери за примена на сите форми на титриметрија е

Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 4th ed. Longman: London, 1981.



9К РЕФЕРЕНЦИ

- (a) Willis, C. J. *J. Chem. Educ.* **1981**, 58, 659-663; (b) Nakagawa, K. J. *Chem. Educ.* **1990**, 67, 673-676; (c) Gordus, A. A. *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 759-761; (d) de Levie, R. J. *Electroanal. Chem.* **1992**, 323, 347-355; (e) de Levie, R. J. *Chem. Educ.* **1993**, 70, 209-217; (f) Chaston, S. J. *Chem. Educ.* **1993**, 70, 878-880; (g) de Levie, R. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 585-590.
- (a) Currie, J. O.; Whiteley, R. V. *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 923-926; (b) Breneman, G. L.; Parker, O. J. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 46-47; (c) Carter, D. R.; Frye, M. S.; Mattson, W. A. *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 67-71; (d) Freiser, H. *Concepts and Calculations in Analytical Chemistry*, CRC Press: Boca Raton, FL, 1992.
- Meites, L.; Goldman, J. A. *Anal. Chim. Acta* **1963**, 29, 472-479.
- Method 13.86 as published in *Official Methods of Analysis*, 8th Ed., Association of Official Agricultural Chemists: Washington, DC, 1955, p. 226.
- Ferek, R. J.; Lazrus, A. L.; Haagenson, P. L.; et al. *Environ. Sci. Technol.* **1983**, 17, 315-324.
- (a) Molnár-Perl, I.; Pintée-Szakás, M. *Anal. Chim. Acta* **1987**, 202, 159; (b) Barbosa, J.; Bosch, E.; Cortina, J. L., et al. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 256, 177-181.
- Gonzalez, A. G.; Asuero, A. G. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 257, 29-33.
- Papanastasiou, G.; Ziogas, I.; Kokkinidis, G. *Anal. Chim. Acta* **1993**, 277, 119-135.
- Alexio, L. M.; Godinho, O. E. S.; da Costa, W. F. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 257, 35-39.
- Steele, A. W.; Hieftje, G. M. *Anal. Chem.* **1984**, 56, 2884-2888.
- (a) Gratzl, M.; Yi, C. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 2085-2088; (b) Yi, C.; Gratzl, M. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 1976-1982; (c) Hui, K. Y.; Gratzl, M. *Anal. Chem.* **1997**, 69, 695-698; (d) Yi, C.; Huang, D.; Gratzl, M. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 1580-1584; (e) Xie, H.; Gratzl, M. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 3665-3669.
- Method 2340 C as published in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association: Washington, DC, 1998, pp. 2-27 to 2-29.
- Method 4500-ClA as published in *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed. American Public Health Association: Washington, DC, 1998, pp. 4-53 to 4-55.
- Schwartz, L. M. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 879-883.
- (a) Boiani, J. A. *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 724-726; (b) Castillo, C. A.; Jaramillo, A. *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 341.
- Prada, S.; Guekezan, M.; Suarez-Iha, M. E. V. *Anal. Chim. Acta* **1996**, 329, 197-202.
- Sporek, K. F. *Anal. Chem.* **1958**, 30, 1032.
- Voncina, D. B.; Dobcnik, D.; Gomiscek, S. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 263, 147-153.