

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Zavod za opću i anorgansku kemiju

VJEŽBE IZ KEMIJE OKOLIŠA
Interna skripta

PRIPREMILI: *Irena Kereković, dipl. inž.*
doc.dr.sc. Stjepan Milardović

Zagreb, 2010.

Sadržaj:

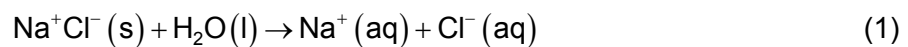
| | |
|---|----|
| 1. Uvod | 3 |
| 2. Osnove potenciometrije | 5 |
| 2.1. Referentne elektrode | 7 |
| 2.2. Indikatorske elektrode | 8 |
| 3. Ionsko-selektivne elektrode | 9 |
| 3.1. Tehnike rada s ionsko-selektivnim elektrodama | 13 |
| 4. Kapacitet izmjene kationa | 16 |
| 5. pH vrijednost tla | 18 |
| 6. Eksperimentalni rad | 19 |
| 6.1. Vježba 1: Određivanje kapaciteta izmjene kationa | 19 |
| 6.2. Vježba 2: Mjerenje pH zemlje. Određivanja koncentracije klorida u suspenziji tla metodom direktne potenciometrije | 21 |
| 6.3. Vježba 3: Mjerenje koncentracije kalija nakon ekstrakcije tla metodom direktne potenciometrije | 23 |
| 6.4. Vježba 4: Mjerenje koncentracije natrija nakon ekstrakcije tla metodom direktne potenciometrije | 24 |
| 6.5. Vježba 5: Mjerenje koncentracije kalcija nakon ekstrakcije tla metodom direktne potenciometrije. Određivanje koncentracije kalcija i magnezija titracijom s EDTA | 25 |
| Popis oznaka | 28 |
| Literatura | 29 |
| Dodatak 1: Izvedba vježbi | 30 |
| Dodatak 2: Shema rada | 31 |

1. Uvod

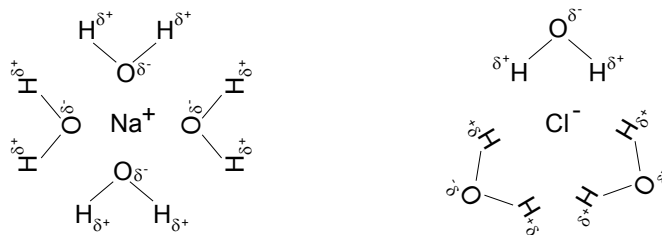
Elektrokemijske tehnike, među kojima i potenciometrija, temelje se na mjerenjima u dvofaznom sustavu *elektroda – otopina* gdje dolazi do prijenosa elektrona u kojem sudjeluju nabijene čestice, *ioni*. Za korištenje elektrokemijskih mjernih tehnika potrebno je, osim poznavanja same metode, poznavati i međusobne odnose između iona u otopini jer se većina redoks reakcija tamo i događa.

G. N. Lewis 1907. g uvodi pojam aktivnosti. **Aktivnost (aktivitet)** je kemijska mjera neidealnosti otopina. Što to znači?

Otapanjem soli u vodi nastaju ioni što se može prikazati jednostavnom reakcijom:



gdje se (s) odnosi na čvrstu tvar, (l) na kapljevину, a (aq) na hidratizirane ione. To znači da je svaki ion u otopini okružen s više molekula vode što ga vrlo dobro "izolira" od djelovanja ostalih iona. Molekula vode je neutralna (nema naboja), no zbog veće elektronegativnosti kisika, elektronski oblak pomaknut je na njegovu stranu, uslijed čega se na kisiku javlja mali negativni, a na vodiku pozitivni naboj pa kažemo da je polarna (Slika 1).



Slika 1. Hidratizirani ioni u otopini.

U razrijeđenim otopinama, u kojima postoji mali broj iona i dovoljno molekula vode da ih potpuno okruže, govorimo o potpunoj hidrataciji. Kod niskih koncentracija, udaljenost između iona dovoljno je velika da svaki od njih možemo promatrati kao zasebnu jedinku bez međusobnog utjecaja. Takav slučaj nazivamo *idealnom otopinom*.

U *neidealnoj otopini*, gdje ima puno iona i nedovoljno molekula vode da ih sve okruže, postoje odstupanja od idealnosti zbog Coulombovih privlačnih sila, koje smanjuju slobodu gibanja iona. Dakle, aktivnost je rezultat interakcija između iona i na ion utječe okoliš u kojem se on nalazi tj. ion se ne "ponaša" isto ako je okružen molekulama vode ili ako se nalazi u elektronskom oblaku iona suprotnog naboja. Činjenica da su ioni koncentriranih otopina okruženi ionima suprotnog naboja, a ne molekulama vode, utječe na elektrokemijska

mjerenja na način da efektivno smanjuje koncentraciju za neki određeni faktor koji nazivamo aktivitetnim koeficijentom (*koeficijent aktivnosti*).

$$a = \gamma \cdot c \quad (2)$$

gdje je a – aktivnost iona,

γ – aktivitetni koeficijent (koeficijent aktivnosti)

c – koncentracija otopine.

Kada je $\gamma = 1$, otopina se ponaša idealno i tada vrijedi $a = c$. Kako raste koncentracija raste i stupanj neidealnosti, tj. koeficijent aktivnosti se smanjuje.

⇒ s porastom koncentracije smanjuje se udaljenost između iona te se povećavaju privlačne sile među njima! Što znači da aktivnost možemo zamijeniti s koncentracijom samo u vrlo razrijeđenim otopinama.

Kako bi predvidjeli vrijednosti koeficijenta aktivnosti, Debye i Hückel predložili su teoriju o ponašanju otopina naglašavajući dva glavna faktora koja utječu na njegovu vrijednosti:

- *blizinu pojedinih iona* tj. koncentraciju otopine, c i
- *naboje iona, z* (privlačenje između Cu^{2+} i SO_4^{2-} bit će veće nego između Na^+ i Cl^-)

Iz toga slijedi izraz za ionsku jakost otopine:

$$I = 0,5 \sum_i c_i z_i^2 \quad (3)$$

gdje je I – ionska jakost otopine

z – nabojni broj pojedinog iona (ionske vrste)

c – koncentracija otopine.

Nadalje su Debye i Hückel pokazali kako je ionska jakost mjera za aktivnost te da se koeficijent aktivnosti može izračunati iz:

$$\log \gamma_i = -0,5091 z_i^2 I^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

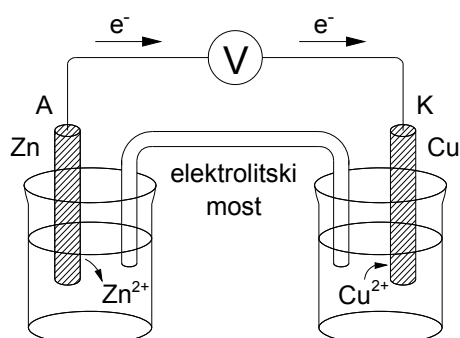
Kako jednadžba (4) vrijedi za koncentracije otopina, $c < 10^{-3}$ M za otopine monovalentnih kationa (npr. NaCl, KCl...) i za $c < 10^{-4}$ M za otopine divalentnih kationa (npr. MgCl_2 , CaCl_2 ...) nazivamo je Debye – Hückelov granični zakon.

2. Osnove potenciometrije

Potenciometrija je analitička tehnika u kojoj se, kako joj i ime govori, mjeri razlika potencijala između elektroda galvanskog članka uz *ravnotežne uvjete* (Slika 2.). Ravnotežni uvjeti odnose se na uspostavljanje ravnoteže u sustavu metal – otopina za katodni i anodni prostor, odnosno:



Mjerenja se provode bestrujno, odnosno uz protjecanje tako male struje koja ne remeti stanje ravnoteže.



Slika 2. Shematski prikaz galvanskog članka (Daniellov članak).

Galvanski članak sastoji se od dva polučlanka čije potencijale možemo izračunati Nernstovom jednadžbom:

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{oksidirani oblik})}{a(\text{reducirani oblik})} \quad (6)$$

tj. za Cu^{2+}/Cu
$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{Cu})} \quad (7)$$

Kako je aktivnost čiste tvari jednak jedinici možemo pisati da je

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \quad (8)$$

i da je
$$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Zn}^{2+}) \quad (9)$$

gdje je $E(X^{z+}/X)$ – potencijal polučlanka

$E^\ominus(X^{z+}/X)$ – standardni redukcijski potencijal X-a

R – opća plinska konstanta

T – termodinamička temperatura

F – Faradayeva konstanta.

Dakle razlika potencijala elektrokemijske ćelije koja se sastoji od ta dva polučlanka, odnosno elektromotorna sila, dana je općenitom jednačbom (10), dok se jednačba (11) odnosi na opisani sustav.

$$EMS = E(\text{katode}) - E(\text{anode}) \quad (10)$$

$$EMS = E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) - E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) \quad (11)$$

Vidljivo je kako taj potencijal ovisi o aktivnosti i Cu(II) i Zn(II) iona.

⇒ Postavlja se pitanje kako možemo potenciometrijski izmjeriti koncentraciju (tj. aktivnost) jednog iona ako potencijal ćelije ovisi o obje koncentracije (aktivnosti)?

Rješenje je da potencijal jednog polučlanka bude nepromjenjiv (stalan). Elektrodu s konstantnim potencijalom nazivamo **referentna elektroda**.

Kada bi, u gornjem primjeru, $E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$ bilo konstantno mogli bismo matematički to prikazati:

$$EMS = E^\ominus(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Cu}^{2+}) - E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) \quad (12)$$

odnosno:

$$EMS = E' + \frac{RT}{zF} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \quad (13)$$

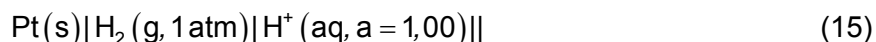
gdje E' predstavlja konstantu koja je razlika standardnog redukcijskog potencijala za bakar $E^\ominus(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$ i potencijala polučlanka $E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$.

Potencijal referentne elektrode ne ovisi o aktivnostima molekulskih vrsta u potenciometrijskoj ćeliji i zbog toga, tijekom mjerenja, ostaje stalan.

Najpoznatija referentna elektroda je *vodikova standardna elektroda (SHE)* za koju je, međunarodnom konvencijom, dogovorno uzeta vrijednost standardnog redukcijskog potencijala, $E^\ominus = 0,00 \text{ V}$, a odnosi se na reakciju prikazanu jednačbom (14).



Shematski se vodikova elektroda prikazuje sa:

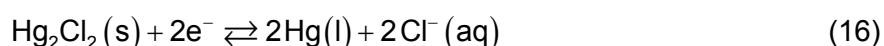


⇒ standardni elektrodni potencijal elektroda iskazuje se **relativno** u odnosu na SHE što znači da mi mjerimo elektromotornu silu članka u kojoj je vrijednost elektrodnog potencijala jednog polučlanka 0,00 V!

2.1. Referentne elektrode

Idealna referentna elektroda mora imati stabilan potencijal, takav da se promjene u mjernom sustavu odnose na promjene na indikatorskoj elektrodi tj. posredno na promjenu koncentracije analita. Također mora biti jednostavna za izradu i uporabu. Vodikova elektroda nije dovoljno praktična za svakodnevnu laboratorijsku primjenu te se više koriste Hg|Hg₂Cl₂|KCl (kalomel) i Ag|AgCl|KCl elektroda.

Kalomel elektroda temeljena je na redoks reakciji (16),



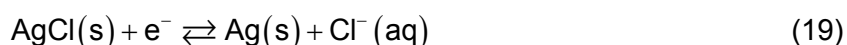
shematski se prikazuje s



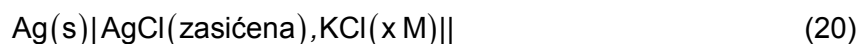
a Nernstova jednadžba za taj sustav je:

$$E = E_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\circ - \frac{0,05916}{2} \log[\text{Cl}^-]^2 = +0,2682 - \frac{0,05916}{2} \log[\text{Cl}^-]^2 \quad (18)$$

Ag/AgCl elektroda temeljena je na redoks reakciji (19),



shematski se prikazuje s



a Nernstova jednadžba za taj sustav je:

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\circ - 0,05916 \log[\text{Cl}^-] = +0,2223 - 0,05916 \log[\text{Cl}^-] \quad (21)$$

U odnosu na Ag/AgCl, potencijal kalomel elektrode značajnije ovisi o temperaturi, što se vidi u Tablici 1., gdje su pokazane vrijednosti potencijala u ovisnosti o temperaturi i koncentraciji KCl. Elektrode kod kojih se koristi nezasićeni KCl manje su ovisne o temperaturi, ali kod njih se javlja promjena potencijala kada, radi isparavanja, dođe do promjene koncentracije KCl. Kalomel elektroda se može koristiti samo do 80 °C. Ag/AgCl elektroda bolja je pri višim temperaturama.

| | <i>E</i> / V, kalomel | <i>E</i> / V, Ag/AgCl |
|-----------------|-----------------------|-----------------------|
| zasićena, 25 °C | + 0,2444 | + 0,1978 |
| zasićena, 35 °C | +0,2376 | +0,1972 |
| 3 M, 25 °C | + 0,2578 | +0,2119 |

Tablica 1. Vrijednosti potencijala standardnih elektroda.

2.2. Indikatorske elektrode

Indikatorske tj. mjerne elektrode dijele se na:

- elektrode prve vrste – metalne elektrode (metal M uronjen u otopinu koja sadrži metalne ione)
- elektrode druge vrste – metalna elektroda presvučena slojem soli metala i uronjena u otopinu metalnih iona ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Ag}^+$)
- redoks elektrode – potencijal elektrode ovisi o prisutnosti oksidiranog i reduciranog oblika redoks para
- membranske elektrode, ionsko-selektivne elektrode – ISE.

Prilikom izbora mjerne elektrode trebalo bi voditi računa da elektrode imaju Nernst-ovski odziv na mjerenu tvar, da ne pokazuju odziv na druge tvari prisutne u uzorku tj. da budu selektivne, da ne reagiraju kemijski s drugim tvarima prisutnim u uzorku i da površina elektrode, tijekom mjerenja, ostane nepromijenjena.

Malo elektroda zadovoljava sve navedene uvjete, a najveći problem pri mjerenjima predstavlja selektivnost. U današnje vrijeme u potenciometrijskim mjerenjima najviše se koriste ISE.

Na primjeru galvanskog članka Zn/Cu objašnjeno je kako možemo koristiti Nernstovu jednadžbu da bi povezali oksidirani oblik metala s elektromotornom silom. No moguće su izvedbe ISE koje omogućavaju mjerenje i kationa i aniona tj. oksidiranih i reduciranih oblika. Tada je jednadžbu (13) zgodnije pisati u obliku:

$$EMS = E' \pm \frac{RT}{zF} \ln a_i \quad (22)$$

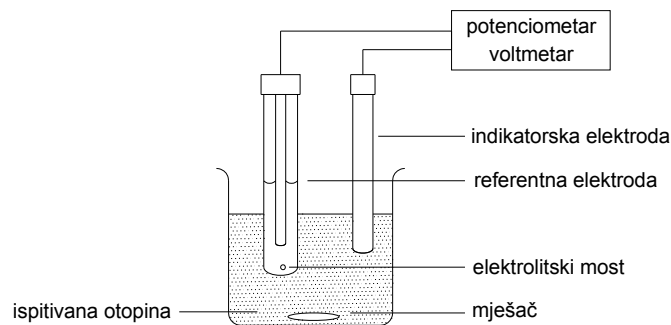
koji je primjenjiv na uobičajnu ćeliju za potenciometrijska mjerenja prikazanu na slici 3.

Jednadžbu (22) možemo prikazati u logaritamskom obliku:

$$EMS = E' \pm 2,303 \frac{RT}{zF} \log a_i \quad (23)$$

što na 298 K postaje:

$$EMS = E' \pm \frac{0,0591}{z} \log a_i \quad (24)$$



Slika 3. Shematski prikaz tipične ćelije za potenciometrijsku analizu.

Dakle ukratko....Mjerenja se provode u **elektrokemijskoj ćeliji** u koju su uronjene dvije elektrode: **referentna elektroda** koja ima stalni potencijal nezavisan o aktivnosti analita u ćeliji i **indikatorska elektroda** kojoj se potencijal mijenja ovisno o aktivnosti (koncentraciji) jednog ili više analita u otopini. Dakle potenciometrijsko mjerenje svodi se na mjerenje elektromotorne sile članka, koji se sastoji od dvije elektrode (dva polučlanka) uronjene u otopinu elektrolita.

3. Ionsko-selektivne elektrode

Ionsko-selektivnim elektrodama nazivaju se elektrode koje pokazuju selektivan odziv na neki od iona prisutnih u otopini. Potencijal takve elektrode logaritamski ovisi o aktivnosti iona na koji je elektroda selektivna i može se prikazati Nernstovom jednačbom (6).

Glavni dio svake ionsko-selektivne elektrode je njena membrana odgovorna za osjetljivo i selektivno prepoznavanje određene ionske vrste. Prema sastavu membrane elektrode se mogu podijeliti u dvije skupine:

- elektrode s čvrstom membranom
- elektrode s ionsko-izmjenjivačkom membranom

U prvu se skupinu ubrajaju elektrode čija je membrana sastavljena od jedne ili više kristaličnih tvari i to u obliku monokristala, diska dobivenog prešanjem mnoštva sitnih kristala ili kristala dispergiranih u nekom inertnom nosiocu kao što je silikonska guma. Kristalna tvar od koje je membrana izrađena ponaša se kao ionski vodič struje, a potencijal takve membrane ovisan je o koncentraciji iona – prenosioca naboja uz njenu površinu.

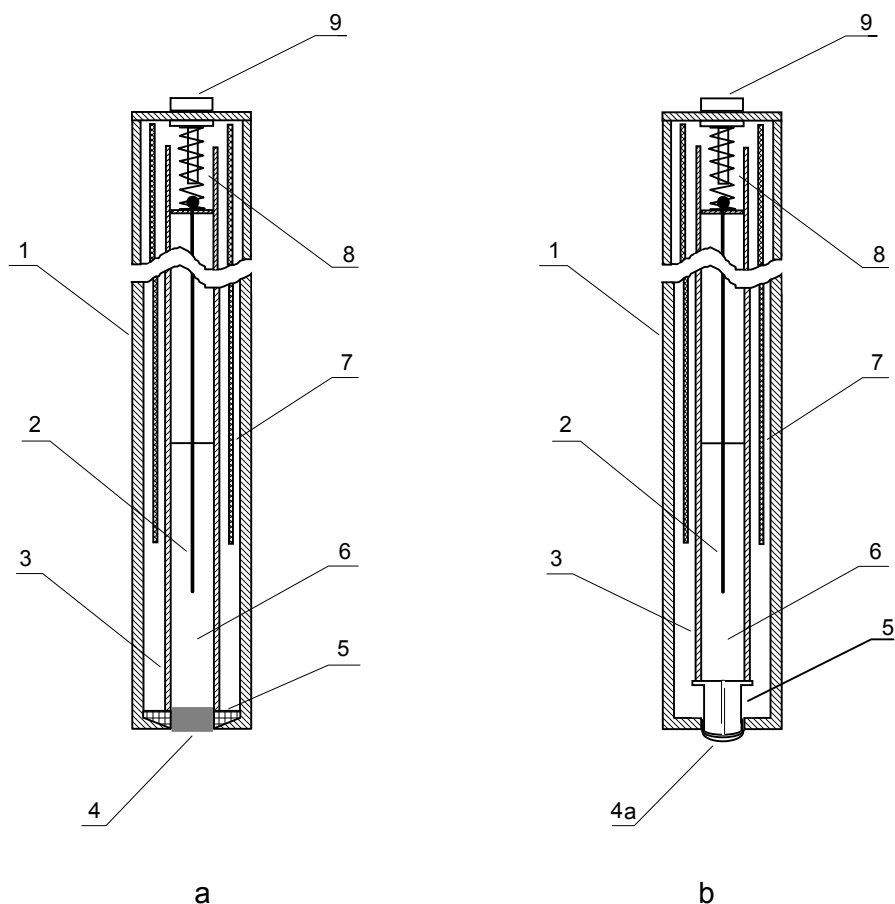
Drugom skupinom obuhvaćene su elektrode čija membrana sadrži tvar koja posjeduje sposobnost izmjene iona. Takva membrana može biti izrađena od posebne vrste stakla (pa se govori o *staklenim elektrodama*, npr. pH elektroda) ili od neke organske ionsko-

izmjenjivačke tvari otopljene u pogodnom otapalu vezanom u plastičnu (najčešće PVC) osnovu. Potencijal membrane određen je izmjenom iona iz otopine s ionima vezanim na izmjenjivačku tvar u membrani.

Kao referentni polučlanaki redovito se koristi Ag/AgCl referentna elektroda, pa je ukupni potencijal koji ionsko-selektivna elektroda poprima u nekoj otopini jednak sumi potencijala na membrani i potencijala unutarnje referentne elektrode:

$$E_{\text{ISE}} = E_{\text{membrane}} + E_{\text{Ag/AgCl}} \quad (25)$$

Konstrukcija pojedinih vrsta ionsko-selektivnih elektroda prikazana je na slici 4:

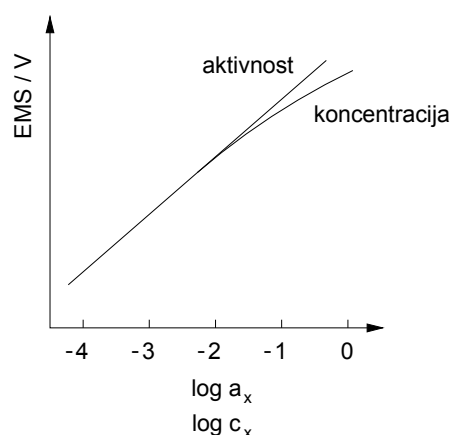


Slika 4. Konstrukcija ionsko-selektivnih elektroda s čvrstom (a) i ionsko-izmjenjivačkom membranom (b); 1 - tijelo elektrode, 2 - Ag/AgCl žica, 3 - tijelo unutarnje referentne elektrode, 4 - čvrsta polikristalna membrane, 4a - PVC membrane, 5 - nosač membrane, (brtva), 6 - unutarnji elektrolit, 7 - čelični oklop, 8 - spoj s referentnom elektrodom, 9 – konektor.

Kao što je već rečeno ovisnost potencijala ionsko-selektivne elektrode o aktivnosti određivanog iona može se opisati Nernstovom jednačicom. Taj je izraz dobiven na temelju teorijskih razmatranja pa je u praksi čest slučaj da ionsko-selektivna elektroda pokazuje malo

odstupanje od Nernstove jednadžbe. Ipak, dokle je god to odstupanje reproducibilno, elektroda se može iskoristiti u analitičke svrhe.

Na slici 5 prikazana je baždarna krivulja koja pokazuje promjenu potencijala ISE kao funkcije promjene aktivnost odnosno koncentracije mjenenog analita. Ako se prikaže odnos EMS prema $\log c_x$ dobiva se pravac (linearna ovisnost) pri nižim koncentracijama (zbog zanemarivih međuionskih sila tj. male ionske jakosti) koji se pri višim vrijednostima zakrivljuje. S druge strane za odnos EMS prema $\log a_x$ dobiva se pravac na cijelom koncentracijskom području.



Slika 5. Baždarne krivulje za ISE; EMS kao funkcija $\log a_x$ i EMS kao funkcija $\log c_x$.

U znanstvenom radu i u svakodnevnim analizama jednostavnije je baratati s pravcem, no s druge strane nemoguće je pripremiti otopine poznate aktivnosti. Kako bi se riješio taj problem tj. održala stalna ionska jakost otopina u svaku baždarnu otopinu i mjerni uzorak dodaje se otopina za podešavanje ionske jakosti (ISA – ionic strenght adjustor).

Na koji način se navedeno izvodi?

Koncentracija i aktivnosti povezani su koeficijentom aktivnosti (jed. 2). Uvrštavanjem te ovisnosti u Nernstovu jednadžbu dobivamo:

$$E = E^\ominus \pm \frac{2,303RT}{zF} \log \gamma \pm \frac{2,303RT}{zF} \log c \quad (26)$$

Vrijednost koeficijenta aktivnosti ovisi o ukupnom ionskom sastavu otopine kvantitativno izraženom veličinom zvanom **ionska jakost** (jed. 4). Održava li se ionska jakost otopine konstantnom, tada će i vrijednost koeficijenta aktivnosti biti konstantna, pa se prva dva člana u gornjoj jednadžbi mogu sažeti u novu konstantu, E^* :

$$E = E^* \pm \frac{2,303RT}{zF} \log c \quad (27)$$

Dakle pri konstantnoj ionskoj jakosti izmjerena *EMS* direktno je proporcionalna logaritmu koncentracije.

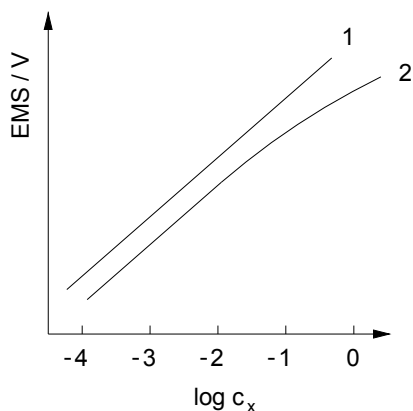
Otopina za podešavanje ionske jakosti je koncentrirana otopina inertnog elektrolita (koji ne reagira s tvarima u otopini i ne sudjeluje u elektrodnim reakcijama). Kada je ta otopina dodana baždarnoj otopini i mjernom uzorku, ionsku jakost možemo izraziti:

$$I(\text{mješavine}) = I(\text{ISA}) + I(\text{uzorka}) \quad (28)$$

Kako je $I(\text{ISA}) \gg I(\text{uzorka})$ (29)

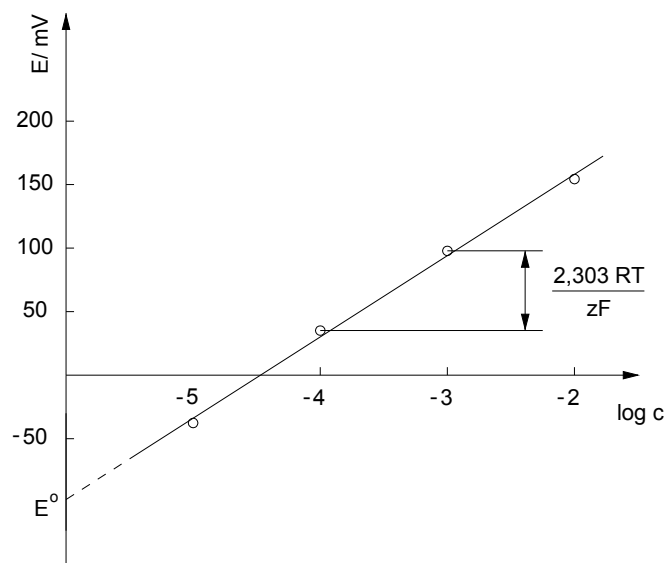
slijedi da je $I(\text{mješavine}) = I(\text{ISA})$ (30)

Na slici 6 uspoređeni su odzivi baždarnih krivulja sa i bez otopine za podešavanje ionske jakosti.



Slika 6. Usporedba baždarnih krivulja *EMS* prema $\log c_x$ (1) sa podešavanjem ionske jakosti i (2) bez podešavanja ionske jakosti.

Nernstova jednadžba grafički se može prikazati pravcem čiji je odsječak na ordinati jednak E^\ominus , a nagib $\frac{2,303 RT}{zF}$ (Slika 7). Spomenuta odstupanja odnose se upravo na nagib tog pravca, koji je kod ionsko-selektivnih elektroda ponekad nešto manji od teorijskog.



Slika 7. Grafički prikaz ovisnosti izražene Nernstovom jednačbom.

3.1. Tehnike rada s ionsko-selektivnim elektrodama

Potenciometrijska određivanja koncentracije nekog iona pomoću ionsko-selektivnih elektroda provode se uglavnom na dva načina: direktnom potenciometrijom ili potenciometrijskom titracijom.

Određivanje koncentracije direktnom potenciometrijom

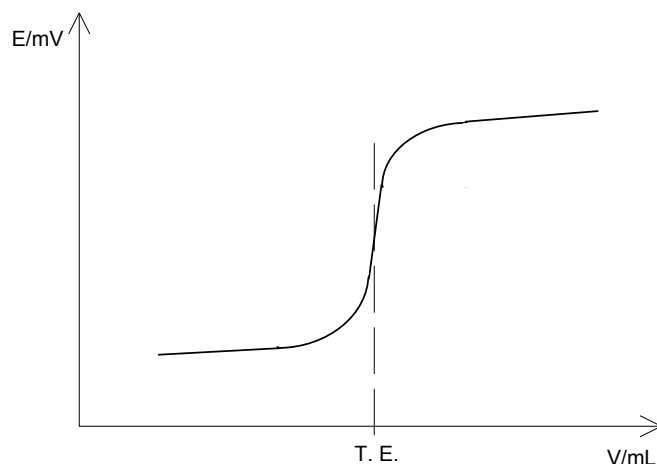
Ova metoda najčešće se koristi kada je potrebno izvršiti brza mjerenja na velikom broju uzoraka. Pogodna ionsko-selektivna elektroda uranja se zajedno s referentnom elektrodom u niz otopina točno poznatih koncentracija. Izmjereni potencijali unose se kao funkcija koncentracije u koordinatni sustav s polulogaritamskim osima. Spajanjem dobivenih točaka dobije se baždarna krivulja (slike 5, 6, 7). Koncentracija određivane tvari odredi se uranjanjem ionsko-selektivne i referentne elektrode u mjerni uzorak, merenjem potencijala i očitavanjem pripadajuće koncentracije iz baždarne krivulje odnosno uvrštavanjem vrijednosti u baždarni pravac (tj. dobije se kao rezultat jednog mjerenja).

Određivanje koncentracije indirektnom potenciometrijom tj. potenciometrijskom titracijom

Indirektna potenciometrija je postupak pri kojem se u elektrokemijsku ćeliju dodaje titrant (kompleksirajući reagens) koji kemijski reagira s mjerenim analitom. Na taj se način mijenja

aktivnost (koncentracija) analita u otopini, a time i potencijal indikatorske elektrode osjetljive na promjenu koncentracije analita.

Uređaj pomoću kojeg provodimo potenciometrijsku titraciju uz automatsko kontinuirano dodavanje titranta u elektrokemijsku ćeliju i istovremeni zapis promjene potencijala u ovisnosti o volumenu titranta nazivamo **automatski titrator**. Titrant se dodaje s pomoću klipne birete ili peristaltičke pumpe. Krivulja E je funkcija V (titranta) koju pritom dobijemo naziva se titracijska krivulja i najčešće ima sigmoidalan oblik s točkom infleksije (Slika 8). Najčešće je titrant standardna otopina poznate koncentracije, dok je u ćeliji otopina poznatog analita nepoznate koncentracije.



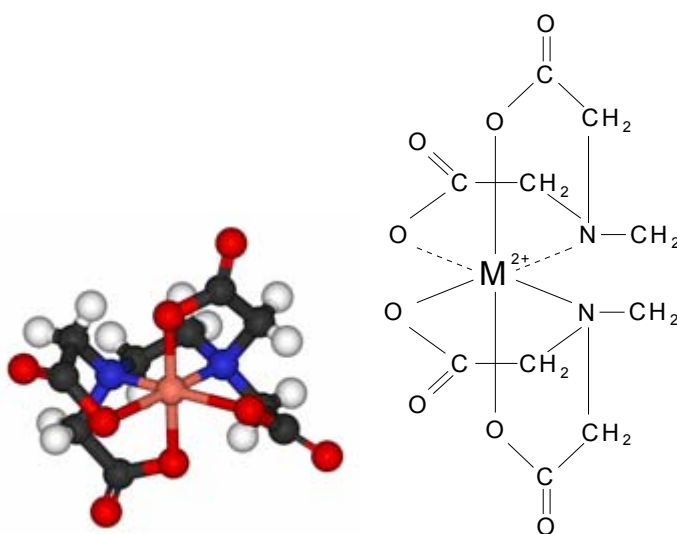
Slika 8. Potenciometrijska titracijska krivulja i način određivanja točke ekvivalencije.

Gotovo svaki metalni ion za kojeg postoji ISE može se odrediti i kompleksometrijskom titracijom, no s direktnom potenciometrijom mogu se odrediti niže koncentracije.

Mjerena elektromotorna sila služi samo kao indikator završne točke titracije, a koncentracija se izračunava iz ekvivalentnog volumena titranta. Kod ove metode baždarenje elektrode nije potrebno. Prema vrsti reakcije između analita i titranta razlikujemo potenciometrijske titracije; kiselo-bazne titracije, taložne titracije, kompleksometrijske titracije, titracije uz prisutnosti indikatora, i sl.

Određivanje tvari može se izvesti i klasičnom titracijom, uz odgovarajući indikator. Klasičnom titracijom određuje se množina tvari titranta potrebna za kvantitativnu reakciju s mjerenom tvari, a završetak reakcije uočava se promjenom boje indikatora. Za klasičnu titraciju nije potrebno izrađivati baždarnu krivulju.

Etilendiamintetraoctena kiselina ili skraćeno **EDTA** je heksadentantni ligand (koordinacijski broj je 6) koji tvori komplekse i s prijelaznim metalima i s metalima glavnih skupina. EDTA se koristi kao dinatrijeva sol zbog slabe topljivosti kiseline. Negativni ion EDTA^{4-} okruži metalni ion uspostavljajući koordinativne veze sa svih šest koordinacijskih mjesta (četiri na kisikovom i dva na dušikovom atomu). EDTA se često koristi kao aditiv detergentima jer stvara kompleks s kalcijevim i magnezijevim ionima čime se poboljšava moć pranja detergenta, upotrebljava se i kao stabilizator u proizvodnji hrane i kao antikoagulans za krv u bankama krvi. EDTA je najčešći reagens u kompleksometrijskoj titraciji.



Slika 9. Prikazi kompleksa metala M^{2+} s EDTA.

Indikator koji će se koristiti na vježbama je **Eriokrom crno-t**. Njegova molekulska formula je $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$, a naziv 2-Hidroksi-1-(1-hidroksi-2-naftilazo)-6-nitronaftalen-4-sulfonska kiselina natrijeva sol. Za titraciju se koristi pomješan s natrijevim kloridom u omjeru masa 10 g NaCl / 1,0 g $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{NaO}_7\text{S}$. Može se naći i pod nazivima Krom crno T i indikator za titraciju metala.

4. Kapacitet izmjene kationa

Poznavanje koncentracije iona u tlu vrlo je važno za određivanje namjene zemljišta.

Koncentracija *klorida* u tlu varira ovisno o njegovom podrijetlu odnosno lokaciji. Kloridi u tlu, a time posredno i u vodi, nisu štetni za ljudsko zdravlje, tako da je maksimalna dozvoljena koncentracija u vodi 250 mg/L. Prevelika koncentracija klorida u zemlji inhibira rast biljaka što je posebno važno kod poljoprivrednih zemljišta.

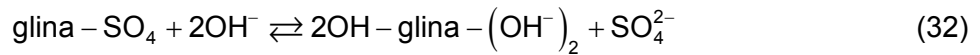
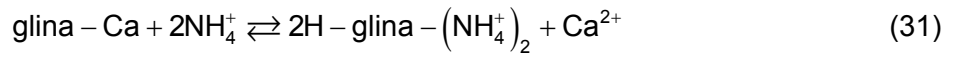
Kalij je esencijalni element. Biljke ga adsorbiraju u većoj količini nego druge elemente (osim dušika i kalcija u nekim slučajevima). Gradi proteine, važan je za fotosintezu, osigurava kvalitetu uroda i smanjuje bolest u biljaka.

Natrij nije važan za biljke, ali potrebno je poznavati njegovu koncentraciju jer sudjeluje u ukupnoj izmjeni iona.

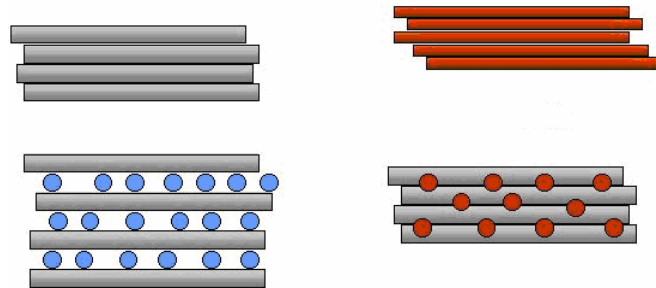
Kalcij i *magnezij* su također esencijalni elementi potrebni u velikoj količini. Kalcij je važan za izgradnju stanične stijenke, omogućava normalni transport i zadržavanje drugih elemenata. Suzbija djelovanje alkalnih soli i organskih kiselina unutar biljke. Magnezij je dio klorofila svake biljke i esencijalan je za fotosintezu. Također aktivira određene enzime potrebne za rast.

Kapacitet izmjene kationa – KIK (engl. cation exchange capacity, CEC) korisan je kako indikator plodnosti tla jer pokazuje sposobnost tla da biljke snadbijeva s tri važna nutrijenta: kalcijem, magnezijem i kalijem. KIK je ujedno i mjera sposobnosti tla da zadrži katione elektrostatskim silama. Pet najčešćih kationa su Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Al^{3+} . Al^{3+} nije prisutan kada je pH tla veći od 5 jer dolazi do njegovog taloženja u obliku hidroksida.

Glina i humus se u tlu i sedimentima sastoje od koloidnih čestica (minerala) s velikom površinom i električnim nabojem na njoj. Većina čestica gline je negativno nabijena (osim u tropima). Negativni naboji nastaju usljed izomorfne supstitucije (zamjena jednog atoma drugim slične veličine u kristalnoj rešetci prilikom čega ne dolazi do promjene kristalne strukture minerala). Površinski naboji neutralizirani su česticama suprotnog naboja, koje su vezane vezane za njega. Ti ioni, vezani elektrostatskim silama za koloidne čestice tla, mogu biti zamjenjeni drugim ionima iz otopine. Taj proces nazivamo *izmjena iona* (aniona i kationa). Shematski izmjenu možemo prikazati reakcijama (31) i (32).



Zbog različite strukture tla (glina, pjesak, ilovača...) i količina adsorbiranih iona je različita. Na slici 10 dani su shematski prikazi vrsta tla, sastavljena od različitih minerala povezanih na različit način.



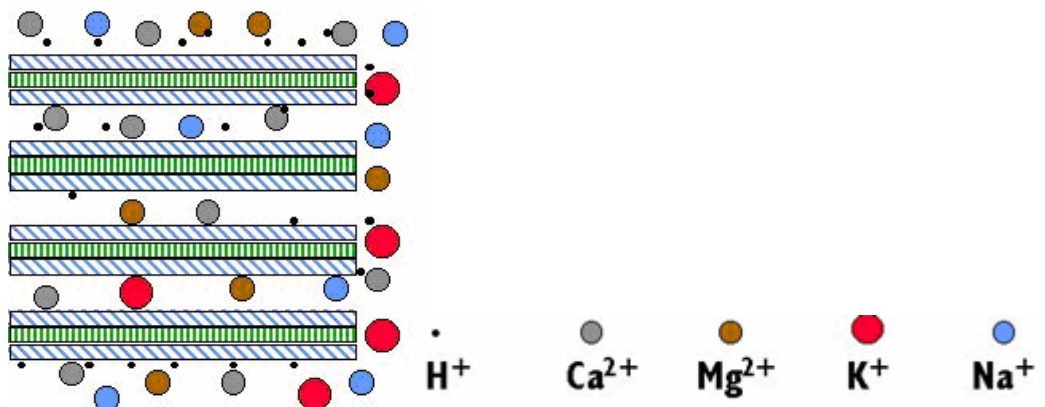
Slika 10. Prikazi različitih vrsta tla.

Kapacitet izmjene kationa definiran je kao kapacitet tla da adsorbira i izmjenjuje katione odnosno to je mjera svih kationa koji su adsorbirani na površinu tla ili sedimentne čestice, a mjeri se preko količine amonijaka (jedn. 33).

$$\text{KIK} = n(\text{NH}_4^+) \text{ mmol} / 100 \text{ g tla} \quad (33)$$

Bolje je definiran od kapaciteta izmjene aniona jer je količina vezanih aniona vrlo mala u usporedbi s kationima.

Na slici 11 prikazani su adsorbirani kationi koji mogu biti zamijenjeni amonijevim ionom.



Slika 11. Presjek tla s adsorbiranim kationima

5. pH vrijednost tla

pH vrijednost tla jedan je od važnijih pokazatelje kvalitete koji utječe na kemijske, fizičke i biološke kvalitete tla. Također je vrlo važan za kapacitet izmjene kationa jer kako raste pH, raste i broj negativnih naboja .

Utjecaj pH može biti izravan i neizravan. Izravnih utjecaja ima malo, ali zato mogu biti kritični.

U slučaju kada je tlo prekiselo ili prelužnato može doći do:

- (1) štetnih utjecaja na samu biljku
- (2) neoptimalne ravnoteže kiselo-baznih elemenata potrebnih za rast.

Neizravni utjecaji mogu se podijeliti:

- (1) dostupnost esencijalnih elemenata tj. hranjivih tvari
- (2) kiselost mikroorganizama
- (3) topljivost potencijalnih onečišivača
- (4) zaštita biljaka od bolesti
- (5) kompeticija različitih biljnih vrsta
- (6) fizičko stanje tla

| pH | Klasifikacija tla |
|-----------|-------------------|
| > 8,5 | jako lužnato |
| 7,9 – 8,5 | umjereno lužnato |
| 7,3 – 7,9 | malo lužnato |
| 6,7 – 7,3 | neutralno |
| 6,2 – 6,7 | malo kiselo |
| 5,6 – 6,2 | umjereno kiselo |
| 3,0 – 5,6 | jako kiselo |

Tablica 2. Klasifikacija tla u ovisnosti od pH.

6. Eksperimentalni rad

6.1. Vježba 1: Određivanje kapaciteta izmjene kationa

- Osušiti zemlju u sušioniku 1 h. Svaki student svoj uzorak.
- Pripremiti potrebne otopine!
 - 0,5 M otopinu amonijeva acetata, pripremiti vaganjem **38,54 g** $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ i otapanjem u 1 L destilirane vode.
 - Otopinu kalijeva klorida, pH = 2,5 pripremiti vaganjem 100 g KCl i otapanjem u cca 800 mL vode. Izmjeriti pH i podesiti ga sa cca 3 mL 1 M HCl, staviti u odmjernu tikvicu od 1 L i nadopuniti vodom do oznake.
 - **Baždarna otopina za amonijak.** Jedan student će pripremiti **100 mL** 10^{-1} M baždarne otopine amonijeva klorida odvagom **0,5349 g** NH_4Cl i otapanjem u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici. Standardne otopine koncentracija od 10^{-2} M do 10^{-6} M pripremiti razrijeđivanjem 10^{-1} M otopine.
 - Drugi student će uzeti **10 mL** 10^{-1} M otopine, staviti u tikvicu od 100 mL, nadopuniti vodom do oznake i na taj način pripremiti otopinu koncentracije 10^{-2} M. Dalje kako slijedi....**10 mL** 10^{-2} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-3} M otopina!), **10 mL** 10^{-3} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-4} M otopina!), **10 mL** 10^{-4} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-5} M otopina!), **10 mL** 10^{-5} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-6} M otopina!).
 - Pripremiti **100 mL** 4 M otopine magnezijeva sulfata za podešavanje ionske jakosti odvagom **98,592 g** MgSO_4 i otapanjem u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici.
- Provesti ekstrakciju. Usitniti zemlju u tarioniku (**ne** prati prije korištenja, već samo dobro prebrisati filter papirom, **obavezno** oprati nakon korištenja) i vagati **5 g** osušene zemlje. Prebaciti je u polietilensku bocu od 100 mL, dodati **25 mL** amonijeva acetata i staviti na tresilicu 1 h.
- Filtrirati preko Büchnerovog lijevka. Büchnerov lijevak **mora** biti čist jer je filtrat potreban za daljnje analize!
- Ispirati s malim obrocima amonijeva acetata. Napraviti provjeru s oksalatom. Pažljivo podići Büchnerov lijevak, uzeti par kapi filtrata i dodati par kapi amonijevog oksalata. Ako nema taloga znači da u filtratu nema više kalcija. Ako je test pozitivan nastaviti s ispiranjem. Menzurom izmjeriti ukupni volumen filtrata.

- **Ne bacati talog zemlje!** Kvantitativno, zajedno s filter papirom, prenijeti ga u označenu polietilensku bocu od 100 mL, dodati **25 mL** destilirane vode (pranje kako bi se uklonio površinski adsorbiran NH_4^+), protresti cca 10 min i ostaviti za idući put.
- Centrifugirati filtrat 10 min na 3000 okr/min kako bi se odvojile koloidne čestice (pozvati asistenta).
- Otopinu nakon centrifugiranja staviti u označenu (otopina za određivanje kationa!) polietilensku bocu i ostaviti za idući put. Izmjenjeni kationi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) odredit će se na idućim vježbama.

Kapacitet izmjene kationa određuje se mjerenjem količine NH_4^+ , koji je zamijenio ione vezane na zemlju (jed. 31).

- Tlo ostalo od ekstrakcije pomiješati sa **25 mL** kalijeva klorida ($\text{pH} = 2,5!$) i staviti na tresilicu 30 min.
- Odmah filtrirati (aparatura za filtriranje, obični filter papir). Talog zaostao na filter papiru sukcesivno ispirati s malim količinama KCl. Izmjeriti volumen filtrata (potrebno za računanje $n(\text{NH}_4^+)$). Centrifugirati 10 min na 3000 okr/min kako bi se odvojile koloidne čestice (pozvati asistenta).
- Sastaviti aparaturu kao na Slici 3. Koristiti pripremljenu ISE za amonijak (optimalni pH 0 do 8,5, optimalna temperatura 5-50 °C) i standardnu elektrodu. Pozvati asistenta.
- Napraviti baždarnu krivulju tj. očitati vrijednosti potencijala za svaku koncentraciju NH_4Cl . U posudu za mjerenje staviti **10 mL** 10^{-6} M standardne otopine NH_4Cl i **0,25 mL** 4 M otopine MgSO_4 . Paziti da elektrode budu pravilno uronjene. Ponoviti mjerenja za ostale standardne otopine (očitalavati vrijednosti potencijala od najniže koncentracije prema najvišoj!). Svaki student mjeri jednu koncentraciju (jednu točku krivulje).
- Nacrtati baždarnu krivulju (primijeniti Microsoft Office Excel ili Origin – asistent).
- Uzeti **1 mL** uzorka ostalog od ekstrakcije, staviti ga u mjernu ćeliju (čaša) uz miješanje, dodati **9 mL** destilirane vode i **0,25 mL** 4 M otopine MgSO_4 , uroniti elektrode i očitati signal kada se vrijednost očitavanja stabilizira (cca 2 min).
- Odrediti koncentraciju amonijaka (mmol/100g zemlje) u uzorku iz dobivenog baždarnog pravca i izmjerene vrijednosti *EMS* uzorka (uzeti u obzir da je uzorak razrijeđen 10 puta!).

Suma svih kationa trebala bi biti jednaka određenom amonijaka, no usljed adsorpcije amonijaka na površinu zemlje obično je manja.

6.2. Vježba 2: Mjerenje pH zemlje. Određivanja koncentracije klorida u suspenziji tla metodom direktne potenciometrije

- Sušiti zemlju u sušioniku 1 h. Svaki student svoj uzorak.
- Usitniti zemlju u tarioniku i vagati **5 g**, prebaciti ih u polietilensku bocu od 100 mL, dodati **25 mL** destilirane vode i staviti na tresilicu 1 h. Obilježiti bocu!
- **Baždariti pH-metar** pripremljenim puferima pH = 4,00 i pH = 8,00. Pozvati asistenta! Prije svakog uranjanja pH elektrode u otopinu, isprati istu s destiliranom vodom i pažljivo prebrisati filter papirom (postupak baždarenja mora se ponoviti svaki put kada se pH-metar isključi).
- Prebaciti dio suspenzije u čašu i izmjeriti pH.

- Pripremiti potrebne otopine! Jedan student priprema jednu otopinu i baždarnu krivulju priprema grupa studenata zajedno.
 - **Baždarna otopina za kloride.** Jedan student će pripremiti **100 mL** 10^{-1} M baždarne otopine NaCl odvagom **0,5844 g** NaCl i otapanjem u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici. Standardne otopine koncentracija od 10^{-2} M do 10^{-6} M pripremiti razrijeđivanjem 10^{-1} M otopine.
 - Drugi student će uzeti **10 mL** 10^{-1} M otopine, staviti u tikvicu od 100 mL, nadopuniti vodom do oznake i na taj način pripremiti otopinu koncentracije 10^{-2} M. Dalje kako slijedi...**10 mL** 10^{-2} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-3} M otopina!), **10 mL** 10^{-3} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-4} M otopina!), **10 mL** 10^{-4} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-5} M otopina!), **10 mL** 10^{-5} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-6} M otopina!).
 - Pripremiti **250 mL** 5 M otopine natrijeva nitrata za podešavanje ionske jakosti odvagom **106,2375 g** NaNO_3 i otapanjem u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici.

- Sastaviti aparaturu kao na Slici 3. Koristiti pripremljenu ISE za kloride (optimalni pH 1 do 12, optimalna temperatura 25 °C), standardnu elektrodu i elektrolitski most s 2 M NaNO_3 . Pozvati asistenta.
- Napraviti baždarnu krivulju tj. očitati vrijednosti potencijala za svaku koncentraciju NaCl. U posudu za mjerenje (čašu) staviti **10 mL** 10^{-6} M standardne otopine NaCl i **0,2 mL** 5 M otopine NaNO_3 . Paziti da elektrode budu pravilno uronjene. Ponoviti mjerenja za ostale standardne otopine (očitalavati vrijednosti potencijala od najniže

- Nacrtati baždarnu krivulju (primijeniti Microsoft Office Excel ili Origin - asistent).
- Uzeti **1 mL** suspenzije i staviti u mjernu ćeliju (čaša), dodati **9 mL** destilirane vode i **0,2 mL** 5 M otopine NaNO_3 . Uroniti elektrode i očitati signal kada se vrijednost očitavanja stabilizira (približno nakon 2 min).
- Odrediti koncentraciju klorida (mmol/100g zemlje) u uzorku iz dobivenog baždarnog pravca i izmjerene vrijednosti *EMS* uzorka (uzeti u obzir da je uzorak razrijeđen 10 puta!).

6.3. Vježba 4: Mjerenje koncentracije natrija nakon ekstrakcije tla metodom direktne potenciometrije

Nema pogodne otopine za podešavanje ionske jakosti.

- Pripremiti baždarnu krivulju. Baždarnu krivulju priprema grupa studenata zajedno!
 - **Baždarna otopina za natrij.** Jedan student će pripremiti **100 mL** 10^{-1} M baždarne otopine natrijeva klorida odvagom **0,5844 g** NaCl i otapanjem u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici. Standardne otopine koncentracija od 10^{-2} M do 10^{-6} M pripremiti razrijeđivanjem 10^{-1} M otopine.
 - Drugi student će uzeti **10 mL** 10^{-1} M otopine, staviti u tikvicu od 100 mL, nadopuniti vodom do oznake i na taj način pripremiti otopinu koncentracije 10^{-2} M. Dalje kako slijedi....**10 mL** 10^{-2} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-3} M otopina!), **10 mL** 10^{-3} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-4} M otopina!), **10 mL** 10^{-4} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-5} M otopina!), **10 mL** 10^{-5} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-6} M otopina!).
- Sastaviti aparaturu kao na Slici 3. Koristiti pripremljenu ISE za natrij (optimalni pH 3 do pH 10 i optimalna temp 25°C), standardnu elektrodu i elektrolitski most s 2 M KCl. Pozvati asistenta.
- Napraviti baždarnu krivulju tj. izmjeriti vrijednosti potencijala za svaku koncentraciju NaCl. U posudu za mjerenje staviti **10 mL** 10^{-6} M standardne otopine NaCl. Paziti da elektrode budu pravilno uronjene. Ponoviti mjerenja za ostale standardne otopine (očitalavati vrijednosti potencijala od najniže koncentracije prema najvišoj!). Svaki student mjeri jednu koncentraciju (jednu točku krivulje).
- Nacrtati baždarnu krivulju (primijeniti Microsoft Office Excel ili Origin - asistent).
- Uzeti **1 mL** uzorka otopine za određivanje kationa, dodati **9 mL** destilirane vode i staviti u mjernu ćeliju (čaša) uz miješanje, uroniti elektrode i očitati signal kada se vrijednost očitavanja stabilizira (približno nakon 2 min).
- Odrediti koncentraciju natrija (mmol/100g zemlje) u uzorku iz dobivenog baždarnog pravca i izmjerene vrijednosti *EMS* uzorka (uzeti u obzir da je uzorak razrijeđen 10 puta!).

6.4. Vježba 3: Mjerenje koncentracije kalija nakon ekstrakcije tla metodom direktne potenciometrije

- Pripremiti baždarnu krivulju. Baždarnu krivulju priprema grupa studenata zajedno!
 - **Baždarna otopina za kalij.** Jedan student će pripremiti **100 mL** 10^{-1} M baždarne otopine kalijeva klorida odvagom **0,7456 g** KCl i otapanjem u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici. Standardne otopine koncentracija od 10^{-2} M do 10^{-6} M pripremiti razrijeđivanjem 10^{-1} M otopine.
 - Drugi student će uzeti **10 mL** 10^{-1} M otopine, staviti u tikvicu od 100 mL, nadopuniti vodom do oznake i na taj način pripremiti otopinu koncentracije 10^{-2} M. Dalje kako slijedi....**10 mL** 10^{-2} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-3} M otopina!), **10 mL** 10^{-3} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-4} M otopina!), **10 mL** 10^{-4} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-5} M otopina!), **10 mL** 10^{-5} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-6} M otopina!).
 - Pripremiti **250 mL** 2,5 M otopine natrijeva klorida za podešavanje ionske jakosti odvagom **36,525 g** NaCl i otapanjem u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici.
- Sastaviti aparaturu kao na Slici 3. Koristiti pripremljenu ISE za kalij (optimalni pH 1 do pH 9 i optimalna temp 25°C), standardnu elektrodu i elektrolitski most s 2 M NaNO_3 . Pozvati asistenta.
- Napraviti baždarnu krivulju tj. izmjeriti vrijednosti potencijala za svaku koncentraciju KCl. U posudu za mjerenje (čaja) staviti **10 mL** 10^{-6} M standardne otopine KCl i **0,2 mL** 2,5 M otopine NaCl. Paziti da elektrode budu pravilno uronjene. Ponoviti mjerenja za ostale standardne otopine (očitalavati vrijednosti potencijala od najniže koncentracije prema najvišoj!). Svaki student mjeri jednu koncentraciju (jednu točku krivulje).
- Nacrtati baždarnu krivulju (primijeniti Microsoft Office Excel ili Origin - asistent).
- Uzeti **1 mL** uzorka otopine za određivanje kationa, staviti ga u mjernu ćeliju (čaja) uz miješanje, dodati **9 mL** destilirane vode i **0,2 mL** 2,5 M otopine NaCl, uroniti elektrode i očitati signal kada se vrijednost očitavanja stabilizira (približno nakon 2 min).
- Odrediti koncentraciju kalija (mmol/100g zemlje) u uzorku iz dobivenog baždarnog pravca i izmjerene vrijednosti *EMS* uzorka (uzeti u obzir da je uzorak razrijeđen 10 puta!).

6.5. Vježba 5: Mjerenje koncentracije kalcija nakon ekstrakcije tla metodom direktne potenciometrije. Određivanje koncentracije kalcija i magnezija titracijom s EDTA

Direktnom potenciometrijom odrediti će se ukupni kalcij (Ca^{2+}).

- Prije pripreme standardnih otopina za izradu baždarnе krivulje potrebno je sušiti CaCl_2 u sušioniku 2 h na $105\text{ }^\circ\text{C}$.
- Pripremiti baždarnu krivulju. Baždarnu krivulju priprema grupa studenata zajedno!
 - **Baždarna otopina za kalcij.** Jedan student će pripremiti **100 mL** 10^{-1} M baždarnе otopine kalcijeva (II) klorida odvagom **1,1098 g** CaCl_2 i otapanjem u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici. Standardne otopine koncentracija od 10^{-2} M do 10^{-6} M pripremiti razrjeđivanjem 10^{-1} M otopine.
 - Drugi student će uzeti **10 mL** 10^{-1} M otopine, staviti u tikvicu od 100 mL, nadopuniti vodom do oznake i na taj način pripremiti otopinu koncentracije 10^{-2} M. Dalje kako slijedi....**10 mL** 10^{-2} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-3} M otopina!), **10 mL** 10^{-3} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-4} M otopina!), **10 mL** 10^{-4} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-5} M otopina!), **10 mL** 10^{-5} M otopine u tikvicu od 100 mL (10^{-6} M otopina!).
 - Pripremiti **250 mL** 4 M otopine kalijeva klorida za podešavanje ionske jakosti odvagom **74,551 g** KCl i otapanjem u destiliranoj vodi u odmjernoj tikvici.
- Sastaviti aparaturu kao na Slici 3. Koristiti pripremljenu ISE za kalcij (optimalni pH 3,5 do pH 11 i optimalna temp 25°C), standardnu elektrodu i elektrolitski most s 2 M NaNO_3 . Pozvati asistenta.
- Napraviti baždarnu krivulju tj. izmjeriti vrijednosti potencijala za svaku koncentraciju CaCl_2 . U posudu za mjerenje staviti **10 mL** 10^{-6} M standardne otopine CaCl_2 i **0,2 mL** 4 M otopine KCl. Paziti da elektrode budu pravilno uronjene. Ponoviti mjerenja za ostale standardne otopine (očitalavati vrijednosti potencijala od najniže koncentracije prema najvišoj!). Svaki student mjeri jednu koncentraciju (jednu točku krivulje).
- Nacrtati baždarnu krivulju (primijeniti Microsoft Office Excel ili Origin - asistent).
- Uzeti **1 mL** uzorka otopine za određivanje kationa, staviti ga u mjernu ćeliju (čša) uz miješanje, dodati **9 mL** destilirane vode i **0,2 mL** 4 M otopine KCl, uroniti elektrode i očitati signal kada se vrijednost očitavanja stabilizira (približno nakon 2 min).

- Odrediti koncentraciju kalcija (mmol/100g zemlje) u uzorku iz dobivenog baždarnog pravca i izmjerene vrijednosti *EMS* uzorka (uzeti u obzir da je uzorak razrijeđen 10 puta!).

Titracijom će se odrediti ukupni kalcij i magnezij (Ca^{2+} i Mg^{2+}).

Titracijom s EDTA odrediti će se **ukupni** kalcij i magnezij. Koncentraciju magnezija odrediti oduzimanjem dobivene vrijednosti titracije i koncentracije Ca^{2+} dobivene direktnom potenciometrijom.

- Pripremiti potrebne otopine!
 - Pufer pH = 10, amonijak / amonijev klorid. Otopiti **570 mL** koncentriranog NH_3 i **70 g** NH_4Cl u odmjernoj tikvici od 1 L i nadopuniti do oznake.
 - 0,005 M otopinu EDTA. Staviti 50 mL 0,1 M EDTA u odmjernu tikvicu od 1 L i nadopuniti destiliranom vodom do oznake.
- Otpipetirati **1 mL** uzorka otopine za određivanje kationa, staviti ga u Erlenmeyerovu tikvicu, dodati **9 mL** destilirane vode, **1 mL** pufera, pH = 10 i vrškom žličice indikatora Eriokrom crno-t uslijed čega otopina postane **svijetlo ljubičasta**.
- Staviti 0,005 M otopinu EDTA u biretu i pažljivo titrirati do promjene boje u **sivu**. Nakon par minuta otopina **poplavi**. Ako je otopina odmah postala plava, došlo je do pretitracije (Slika 12).
- Iz utrošenog volumena EDTA izračunati koncentraciju kalcija i magnezija.



Slika 12. Promjena boje pri titraciji.

Kalcij i magnezij reagiraju s EDTA u omjeru 1:1 iz čega slijedi da je:

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

$$c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = c(\text{Ca}^{2+}) \cdot V(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+}) \cdot V(\text{Mg}^{2+})$$

kako je $V(\text{Ca}^{2+}) = V(\text{Mg}^{2+}) = V(\text{uzorka})$

slijedi.... $c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) = V(\text{uzorka}) [c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+})]$

$$c(\text{Ca}^{2+}) + c(\text{Mg}^{2+}) = \frac{c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA})}{V(\text{uzorka})}$$

Kako je koncentracija kalcija izmjerena sa ISE izračunati koncentraciju magnezija.

$$c(\text{Mg}^{2+}) = \dots\dots$$

Napomena: $V(\text{uzorka})$ je onaj volumen koji se dobije nakon filtriranja i ispiranja, kad je proba na amonijev oksalat negativna!

Primjer računa:

Nakon izrade baždarnog dijagrama dobiva se područje linearnost određenog senzora definirano jednačbom pravca oblika $y = a \cdot x + b$ odnosno $EMS = a \cdot \log c(\text{iona}) + b$ ili $EMS = a \cdot pc(\text{iona}) + b$

Uvrštavanjem izmjerene vrijednost za EMS dobiva se:

$$\frac{EMS - b}{a} = \log c(\text{iona}) \text{ ili } \frac{EMS - b}{a} = pc(\text{iona}) \text{ iz čega se računa koncentracija (jednice su } \text{mol dm}^{-3} / 5\text{g zemlje).}$$

Dobivenu vrijednost treba množiti s faktorom 10 jer smo uzorak razrijedili 10 puta.

Kako bi dobili množinu tvari potrebno je dobivenu koncentraciju pomnožiti sa **stvarnim** volumenom uzorka. Rezultate prikazati u obliku mmol / 100g zemlje.

Popis oznaka:

| | |
|-------------------------|--|
| a | aktivnost iona, $[\text{mol dm}^{-3}]$ |
| γ | aktivitetnim koeficijentom (<i>koeficijent aktivnosti</i>) |
| c | koncentracija, $[\text{mol dm}^{-3}]$ |
| z | nabojni broj, broj elektrona |
| I | ionska jakost otopine, $[\text{mol dm}^{-3}]$ |
| $E(X^{z+} / X)$ | potencijal polučlanka, elektrodni potencijal, [V] |
| $E^\ominus(X^{z+} / X)$ | standardni redukcijski potencijal X-a, [V] |
| R | opća plinska konstanta, $[8,314 = \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}]$ |
| T | termodinamička temperatura, [K] |
| F | Faradayeva konstanta, $[96500 = \text{Cmol}^{-1}]$ |
| EMS | elektromotornu silu članka, [V] |
| E' | konstanta koja u sebi sadrži $E^\ominus(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu})$ i $E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn})$, [V] |

Literatura:

1. I. Piljac: *Elektroanalitičke metode*, Zagreb, 1995.
2. A. Evans: *Potentiometry and Selective Electrodes*, London, 1987.
3. David Harvey: *Modern Analytical Chemistry*, Boston, 2000.
4. M. Radojević, V.N.Bashkin: *Practical Environmental Analysis*, London, 1999.
5. I. Filipović, S. Lipanović: *Opća i anorganska kemija*, Zagreb, 1987.
6. D. Midgley, K. Torrance: *Potentiometric water analysis*, London, 1978.

Dodatak 1.

Izvedba vježbi

- **1 . termin** – sušenje zemlje, ekstrakcija
 - prvo zemlju staviti u sušionih 1 h
 - dok se zemlja suši... upoznavanje s aparaturom, rad s pH metrom i općenito s elektrodama, izrada otopina (tko i kako radi otopine, baždarac zajednički, ali svaki svoj uzorak!)
 - amonijev acetat, kalijev klorid i magnezijev sulfat – pripremljeno
 - nakon sušenja vagati 2 x 5 g zemlje i prebaciti je u dvije označene (ime i prezime, grupa) polietilenske boce.
 - 1 boca: 5 g zemlje + amonijev acetat...započeti ekstrakciju, boce staviti na tresilicu 1 h
 - 2 boca: 5 g zemlje + voda...određivanje pH i klorida
 - filtrirati otopinu nakon ekstrakcije
 - filtrat nakon centrifugiranja spremi u označenu bocu (otopina za određivanje kationa)
 - napraviti pranje zemlje s vodom. Nakon pranja talog prebaciti u bocu i dodati 25 mL destilirane vode
 - **ako se stigne** u 1 terminu.....
 - pripremiti otopine klorida za baždarac

- **2. termin** – pranje zemlje, Cl⁻, pH
 - drugo pranje zemlje
 - vježba 2 po propisu
 - natrijev nitrat (2 M i 5M) – pripremljeno
 - pripremiti baždarne otopine za NH₄⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺

- **3. termin** – određivanje kationa i kapacitet izmjene kationa
 - Kapacitet izmjene kationa; izliti vodu iz boce (ili je izvući pipetom), dodati KCl....postupak
 - 2,5 M NaCl, 10^{-1} M CaCl₂, 4 M KCl, NH₃/ NH₄Cl pufer, 0,005 M EDTA – pripremljeno
 - odrediti koncentraciju NH₄⁺
 - odrediti koncentraciju K⁺, Na⁺ i Ca⁺

- **4. termin** – što se od kationa nije stiglo, titracija s EDTA

Dodatak 2.

Shema rada

