

# UVOD U KEMIJU OKOLIŠA

**Doc. dr. sc. Šime Ukić**

**Zavod za analitičku kemiju  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Sveučilište u Zagrebu**

## Koraci u analizi

- definiranje problema
- uzorkovanje i čuvanje uzoraka
- priprema uzorka za analizu
- analiza uzoraka
- interpretacija rezultata

# Uzorkovanje

# UZORKOVANJE

- UZORKOVANJE → najveći uzrok nesigurnosti rezultata
- POGREŠKE UZORKOVANJA:
  - slučajne
  - sustavne
  - (grube)
- IZVORI POGREŠAKA:
  - onečišćenje primjenjenih alata i posuđa
  - vrijeme i učestalost uzorkovanja
  - reprezentativnost uzorka
  - relevantni broj i količina uzorka
  - čuvanje uzoraka

# UZORKOVANJE

- PLANIRANJE UZORKOVANJA:

- Poželjno uključiti sve prethodne spoznaje o uzorku koji se određuje

- Mora se definirati:

- količina uzoraka
- broj uzoraka
- mjesto uzorkovanja
- vrijeme uzorkovanja

ovisno o zahtijevanoj točnosti i preciznosti metode, te svrsi analize

## Uzorkovanje

- uzeti uzorak mora biti reprezentativan, tj. mora predstavljati ukupni uzorak ukoliko nije drugačije naznačeno
- posuđe za uzorke mora biti odgovarajuće (npr., plastično za analizu metala, staklo za organske spojeve) i posebno čisto
- iznimno važna stavka je transport i čuvanje uzoraka

# Shematski prikaz kriterija uzorkovanja:

## 1. CILJEVI

- praćenje pozadinskog šuma
- detekcija trenda
- granica dozvoljene pogreške

## 3. EKONOMSKI FAKTORI

- troškovi uzorkovanja
- troškovi analize
- odnos fiksnih i minimalnih troškova

- 
- ```
graph TD; A[1. CILJEVI] --> C[1. KOLIKO? 2. GDJE? 3. KADA?]; B[2. VARIJABILNOSTI] --> C; D[3. EKONOMSKI FAKTORI] --> C; E[4. OSTALI FAKTORI] --> C;
```
1. KOLIKO?  
2. GDJE?  
3. KADA?

## 2. VARIJABILNOSTI

- prostorna odstupanja
- vremenska promjenjivost

## 4. OSTALI FAKTORI

- pristupačnost
- dostupnost resursa
- regulative

# Shematski prikaz kriterija uzorkovanja:

## 1. CILJEVI

- praćenje pozadinskog šuma
- detekcija trenda
- granica dozvoljene pogreške

## 3. EKONOMSKI FAKTORI

- troškovi uzorkovanja
- troškovi analize
- odnos fiksnih i minimalnih troškova

- 
- ```
graph TD; A["1. CILJEVI  
• praćenje pozadinskog šuma  
• detekcija trenda  
• granica dozvoljene pogreške"] --> C["1. KOLIKO?  
2. GDJE?  
3. KADA?"]; B["2. VARIJABILNOSTI  
• prostorna odstupanja  
• vremenska promjenjivost"] --> C; D["3. EKONOMSKI FAKTORI  
• troškovi uzorkovanja  
• troškovi analize  
• odnos fiksnih i minimalnih troškova"] --> C; E["4. OSTALI FAKTORI  
• pristupačnost  
• dostupnost resursa  
• regulative"] --> C;
```
1. KOLIKO?  
2. GDJE?  
3. KADA?

## 2. VARIJABILNOSTI

- prostorna odstupanja
- vremenska promjenjivost

## 4. OSTALI FAKTORI

- pristupačnost
- dostupnost resursa
- regulative

**NAPOMENA: Uzorak mora biti reprezentativan!!!!**



Plan uzorkovanja može se temeljiti na:

1. STATISTIČKOM UZORKOVANJU:

Primjenjuje se kada ne postoje spoznaje o populaciji koju treba uzorkovati.

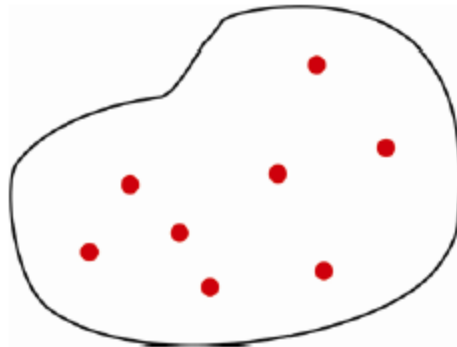
## Plan uzorkovanja može se temeljiti na:

### 1. STATISTIČKOM UZORKOVANJU:

A. uzorci se izabiru nasumično

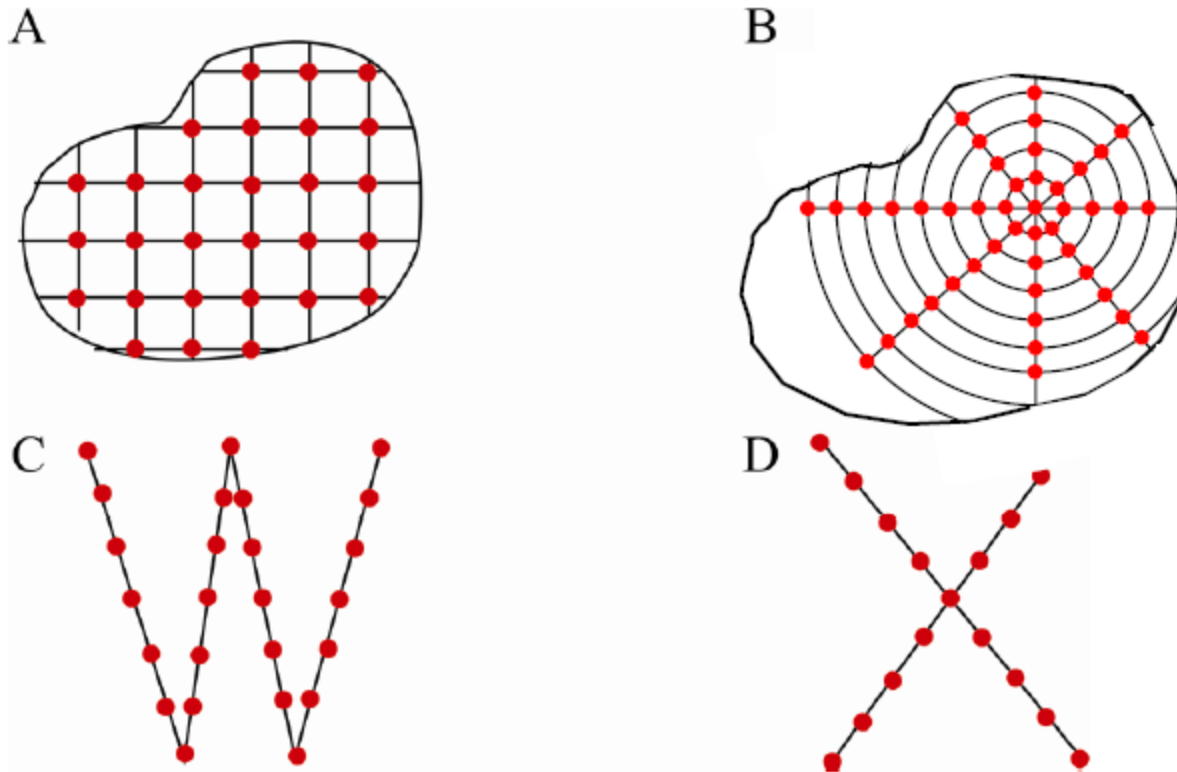
→ “slučajno uzorkovanje”

→ svaki član populacije ima podjednaku vjerojatnost da bude izabran



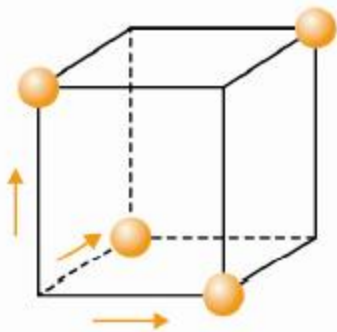
## Plan uzorkovanja može se temeljiti na:

- B. uzorci se izabiru prema nekom od modela eksperimentalnog dizajniranja  
→ “sustavno uzorkovanje”

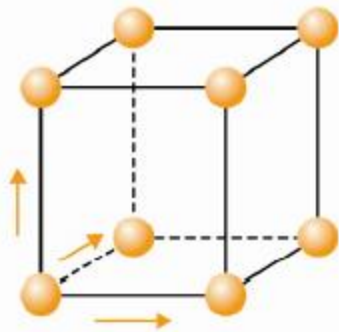


## Plan uzorkovanja može se temeljiti na:

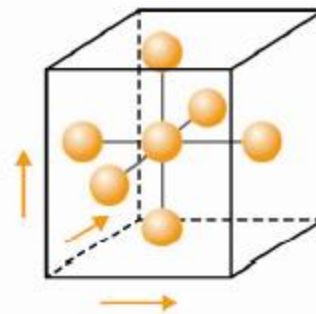
- B. uzorci se izabiru prema nekom od modela eksperimentalnog dizajniranja  
→ “sustavno uzorkovanje”



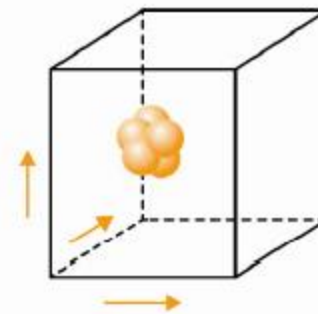
Djelomični faktorski dizajn



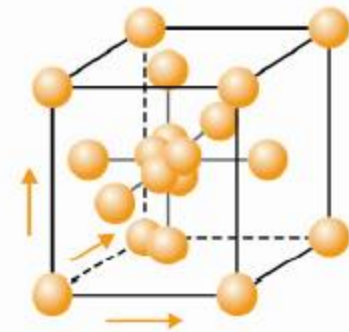
Potpuni faktorski dizajn



Zvezdasti dizajn



Ponavljajući dizajn



Središtem osmišljeni dizajn

Plan uzorkovanja može se temeljiti na:

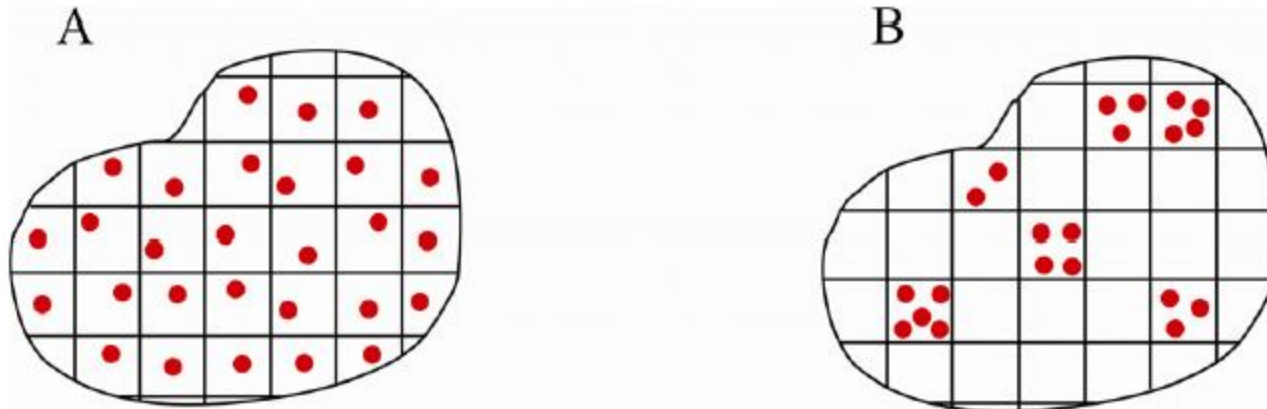
- B. uzorci se izabiru prema nekom od modela eksperimentalnog dizajniranja  
→ “sustavno uzorkovanje”

POTPUNI FAKTORSKI DIZAJN:

$$\text{BROJ UZORAKA} = \text{BROJ RAZINA}^{\text{BROJ FAKTORA}}$$

## Plan uzorkovanja može se temeljiti na:

### C. kombinacija sustavnog i slučajnog uzorkovanja



Plan uzorkovanja može se temeljiti na:

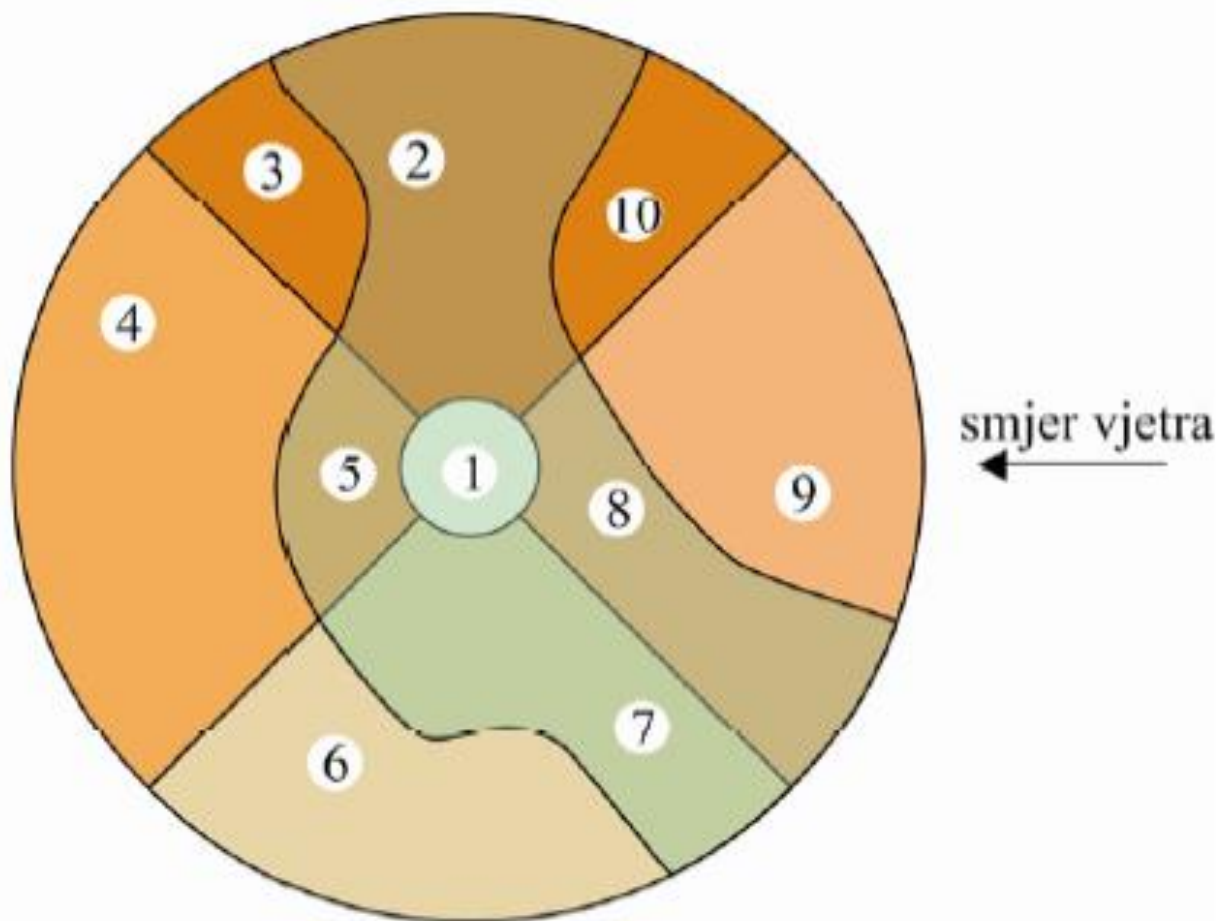
## 2. INTUITIVNOM UZORKOVANJU:

- temeljeno na znanju i iskustvu stručnjaka koji provodi uzorkovanje

## Slojevito uzorkovanje:

**PRIMJER:** Kao čimbenike promatramo smjer vjetra i sastav tla

- 1 izvor zagađenja
- 2 niz vjetar  
pjeskovito tlo
- 3 glineno tlo
- 4 niz vjetar  
glineno tlo
- 5 niz vjetar  
pjeskovito tlo
- 6 okomito na smjer vjetra  
glineno tlo
- 7 okomito na smjer vjetra  
pjeskovito tlo
- 8 uz vjetar  
pjeskovito tlo
- 9 uz vjetar  
glineno tlo
- 10 glineno tlo





# Metode uzorkovanja



**RUČNO**

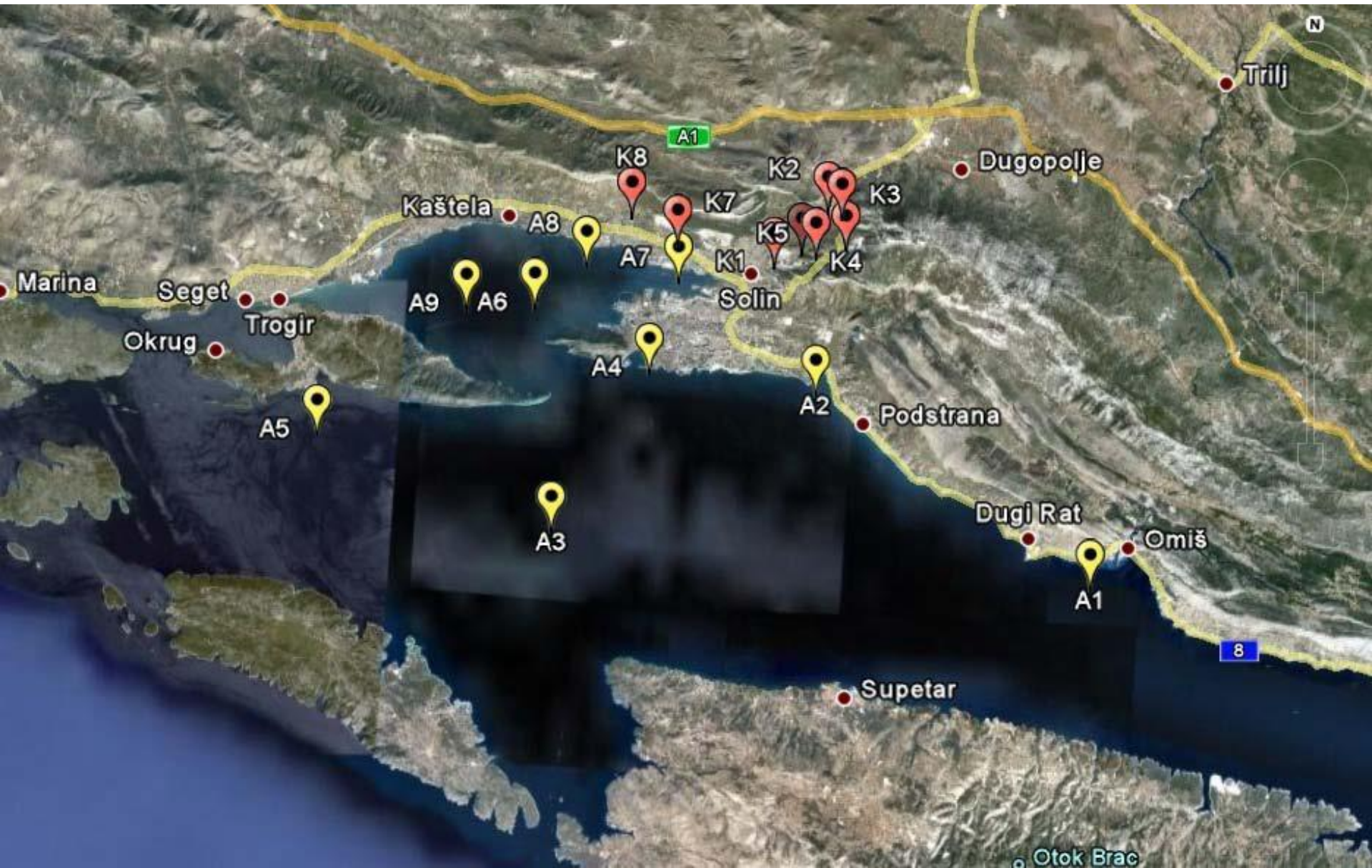


**AUTOMATSKI**

## Promjenjive veličine kod uzorkovanja

- vremenska promjenjivost
- prostorna nehomogenost (heterogenost)
  - okomita slojevitost
  - čestice
- koncentracija i protok
  - oboje može varirati
  - brzina protoka može utjecati na koncentraciju

## Prostorna heterogenost: sedimenti





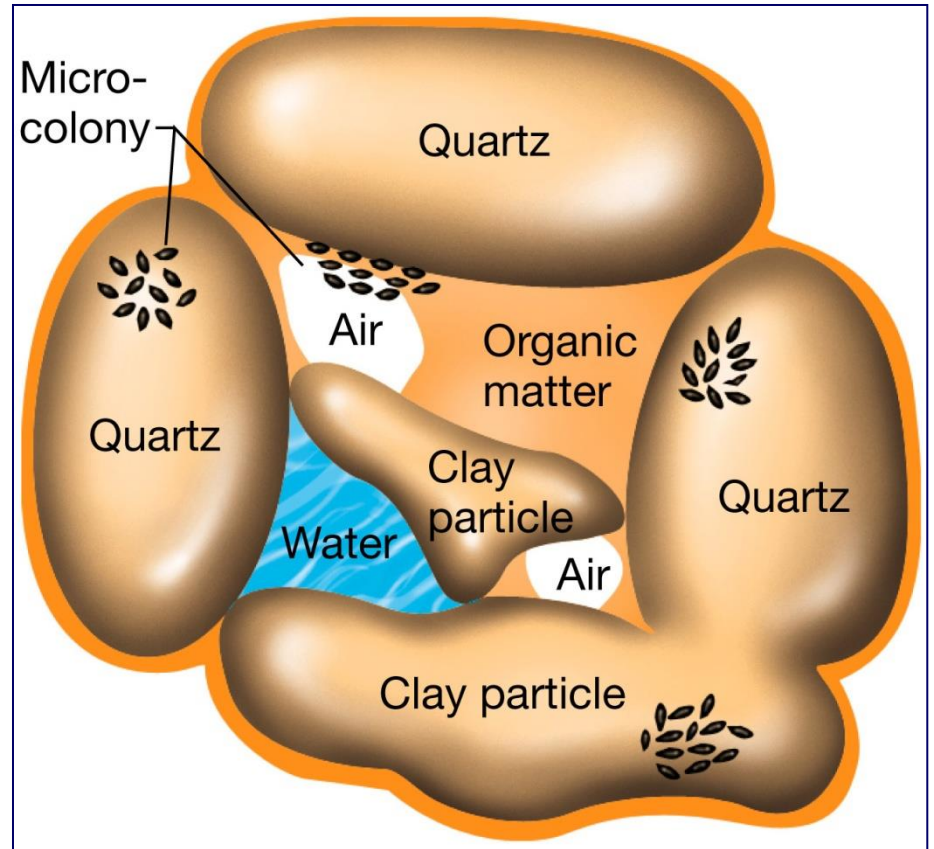
## **GRAVITACIJSKI KORER (JEZGRILO)**

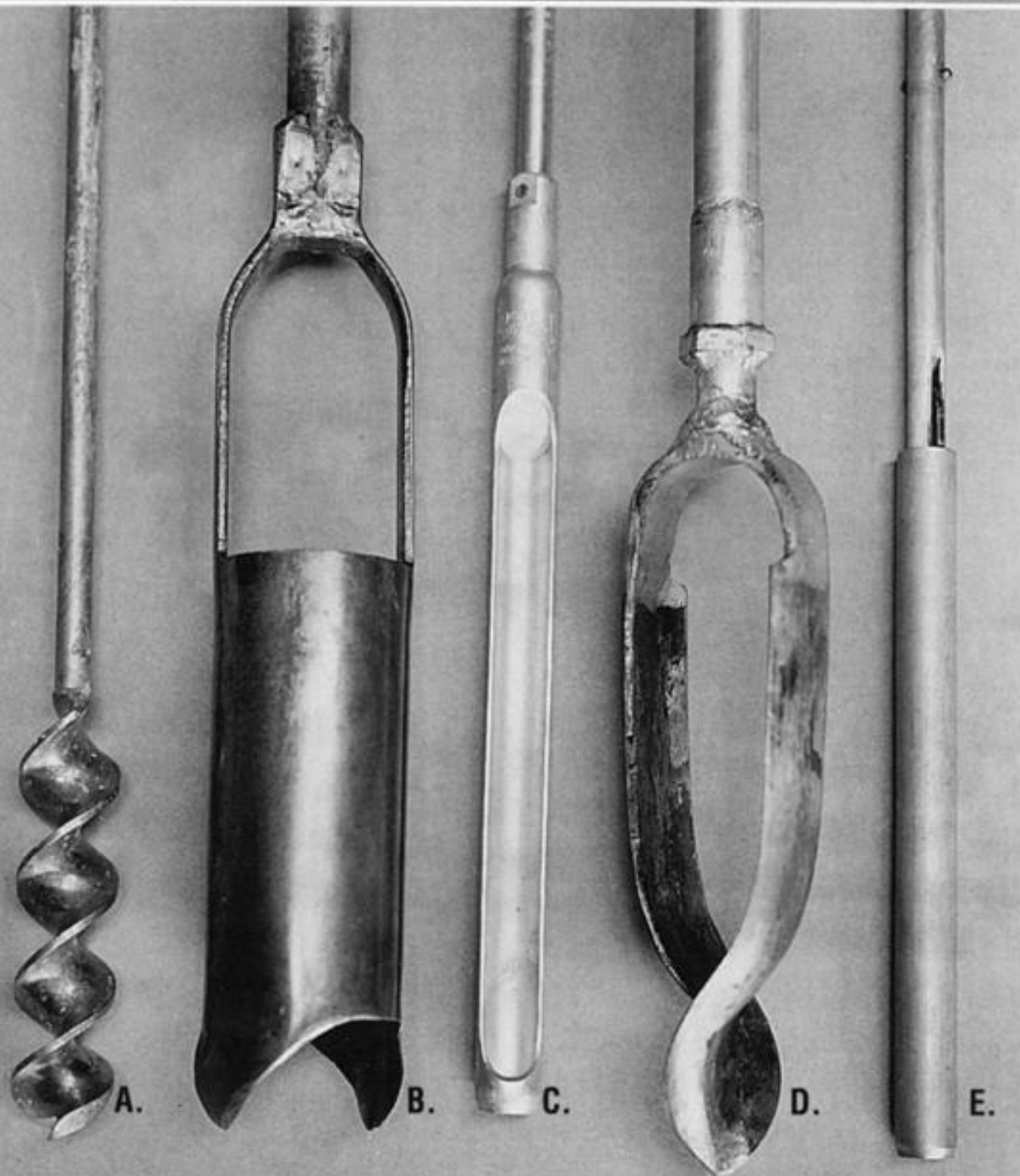


**VAN VEENOV  
GRABILO**

2008

# Prostorna heterogenost: tlo





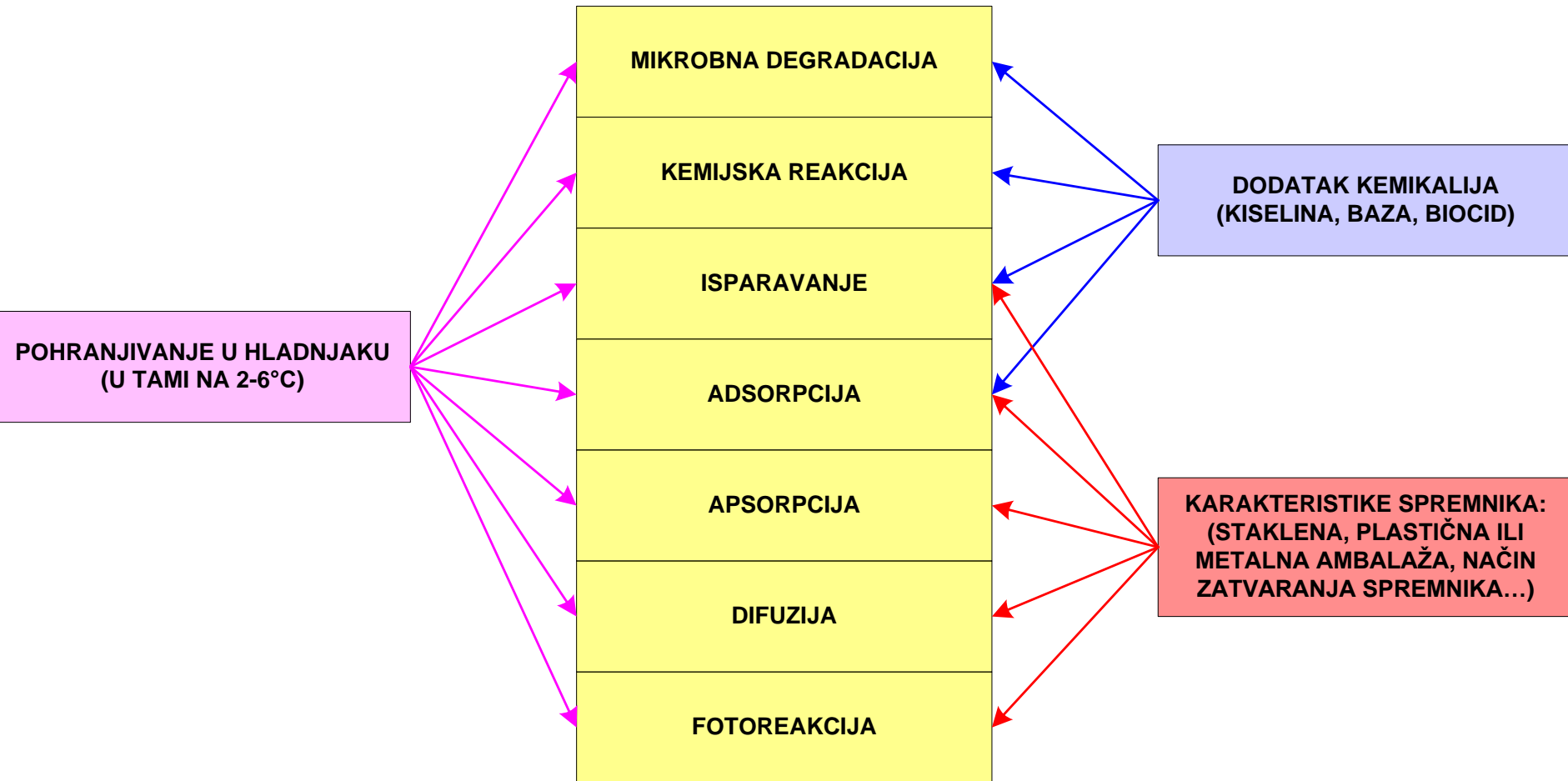
- A. VIJKASTO SVRDLO
- B. CIJEVNO SVRDLO
- C. CIJEV ZA UZORKOVANJE
- D. SVRDLO ZA MULJ
- E. UZORKOVAČ ZA TRESETIŠTA



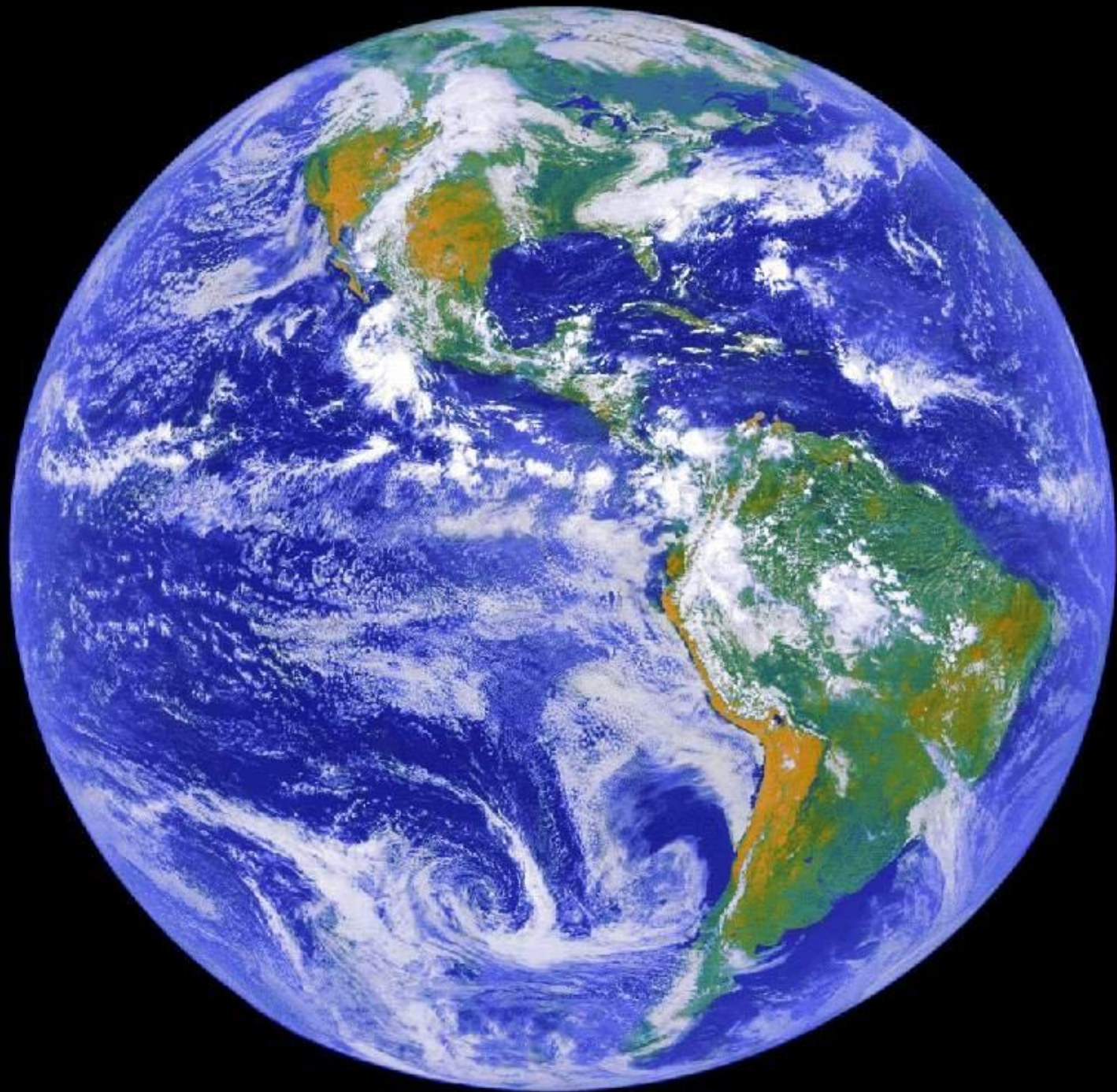




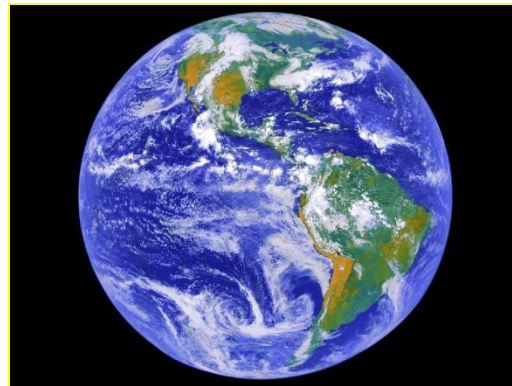
# Metode prezervacije uzoraka

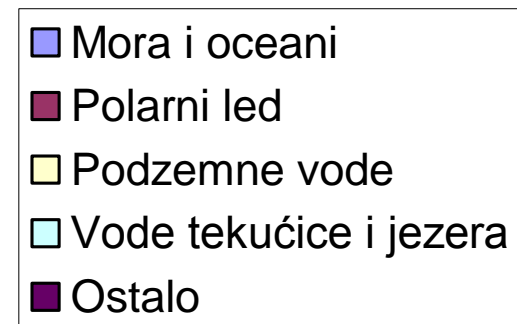
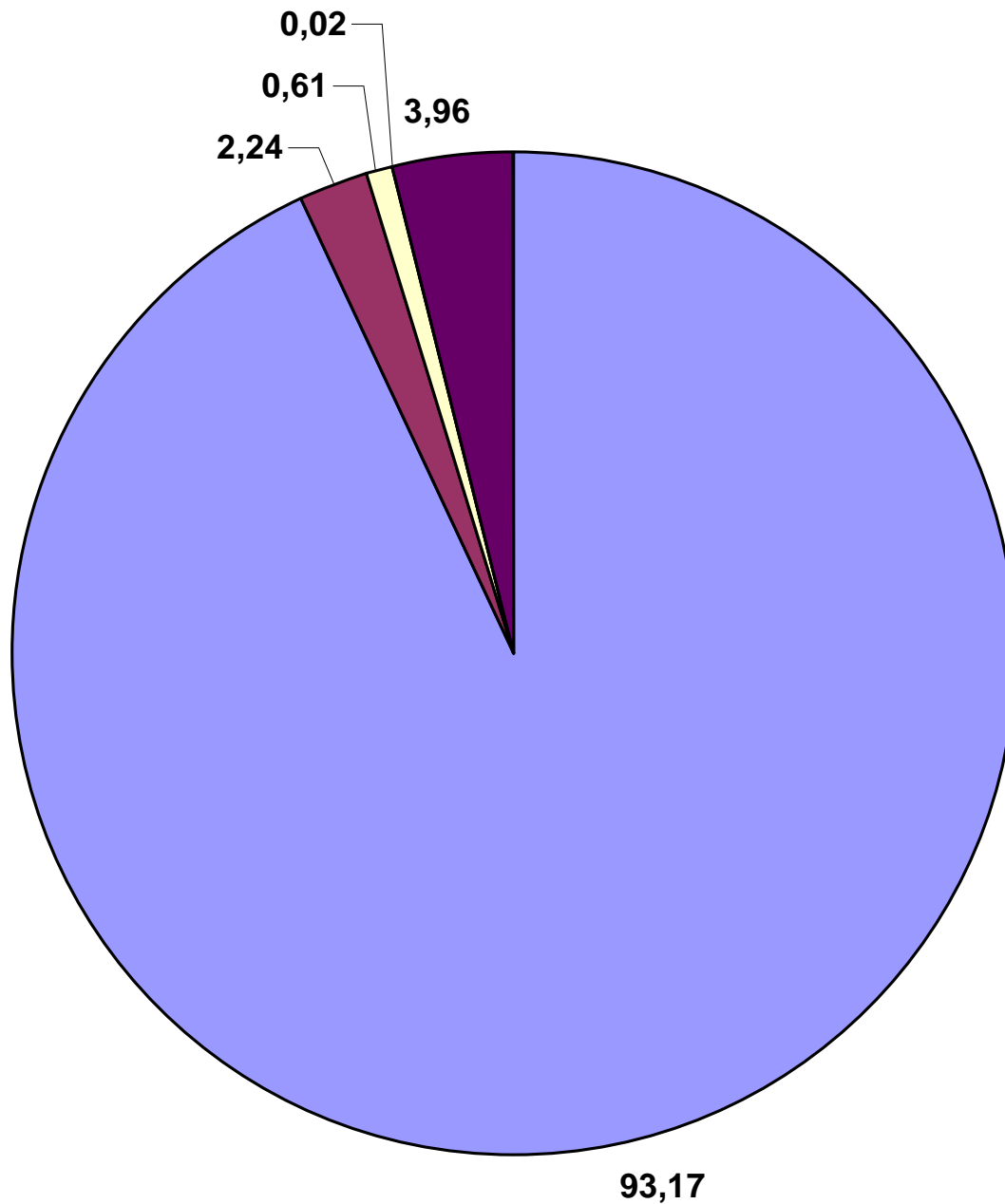


# **Regulacija kemijskog sastava prirodnih voda**

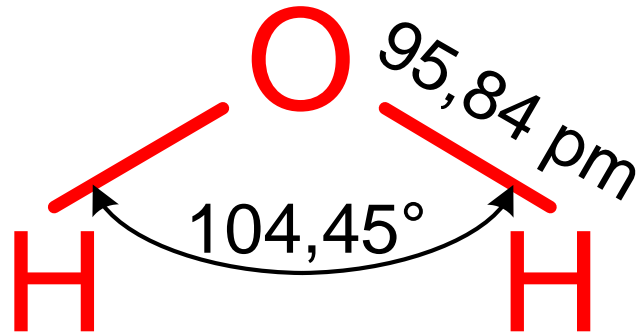


- Voda → izvorište života; pretpostavka nastanka života prije više od 4 milijarde godina s formiranjem prvih oceana
- prelazak života iz vode na kopno
  - do danas vezani za vodu (voda čini 65-70% ljudskog organizma)
  - 93,17% more, 6,83% slatka voda





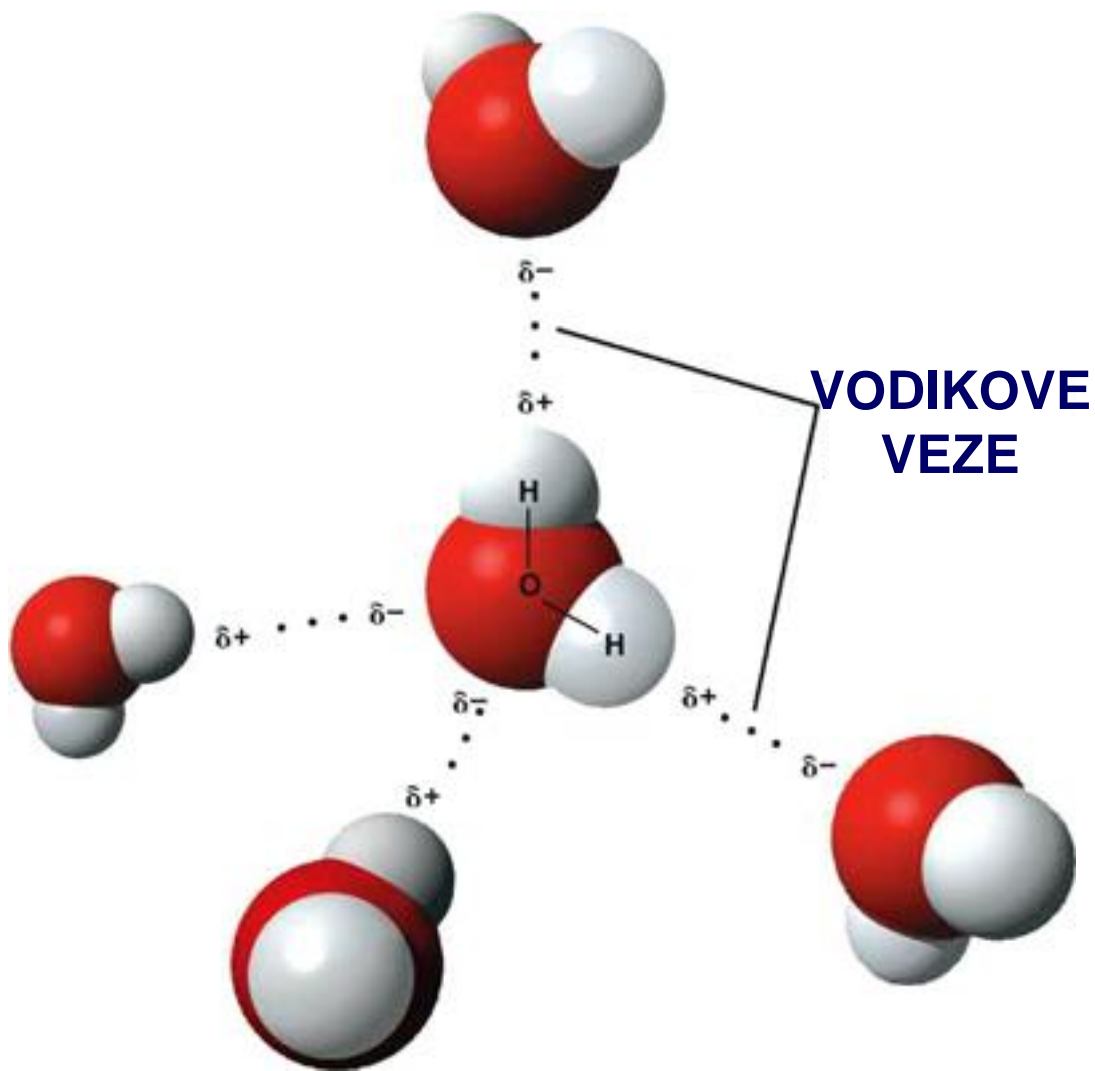
93,17



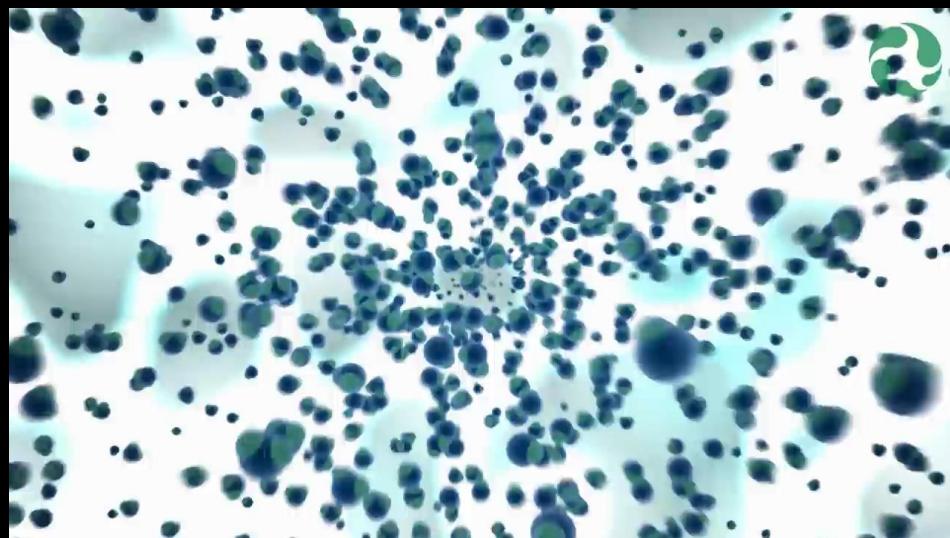
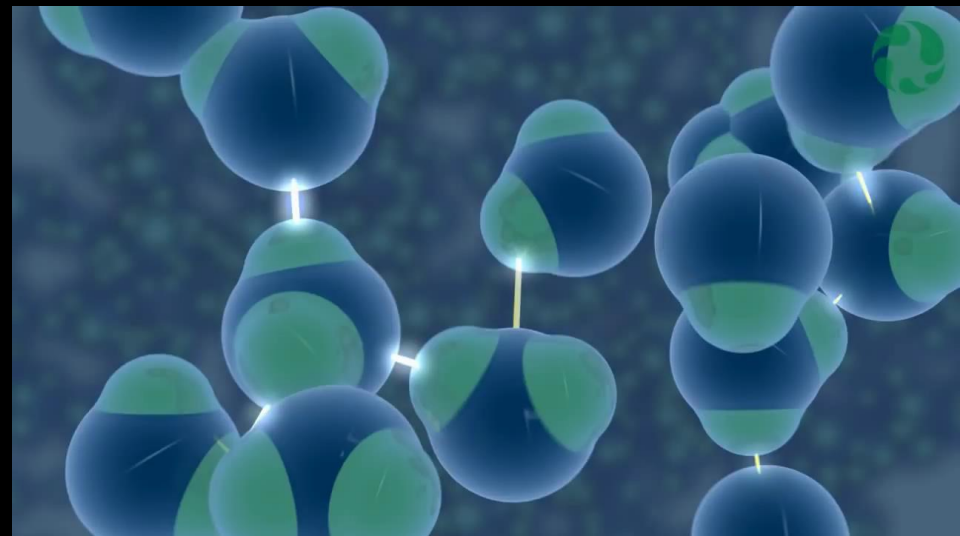
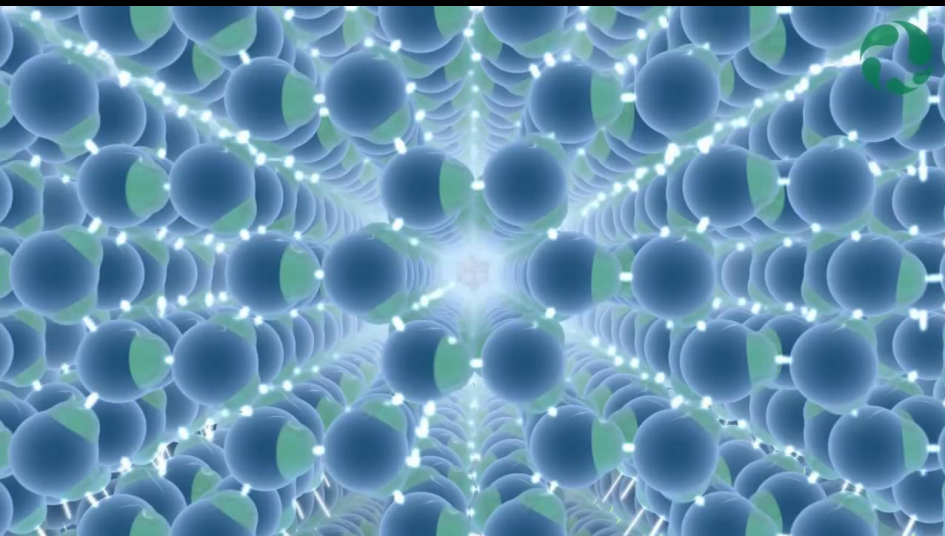
Voda → kovalentna veza

→ velika elektronegativnost kisika → dipolni karakter

→ vodikove veze

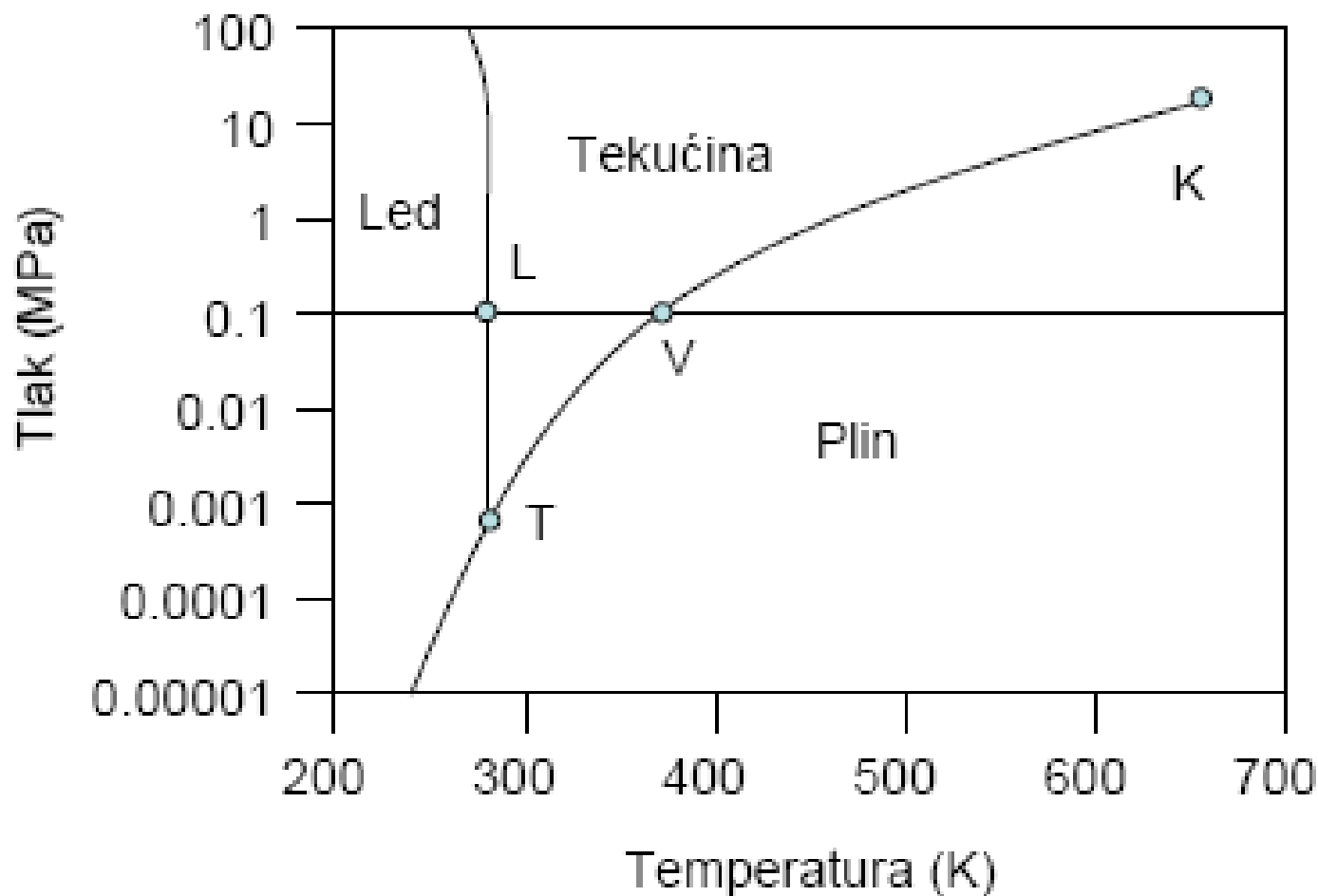


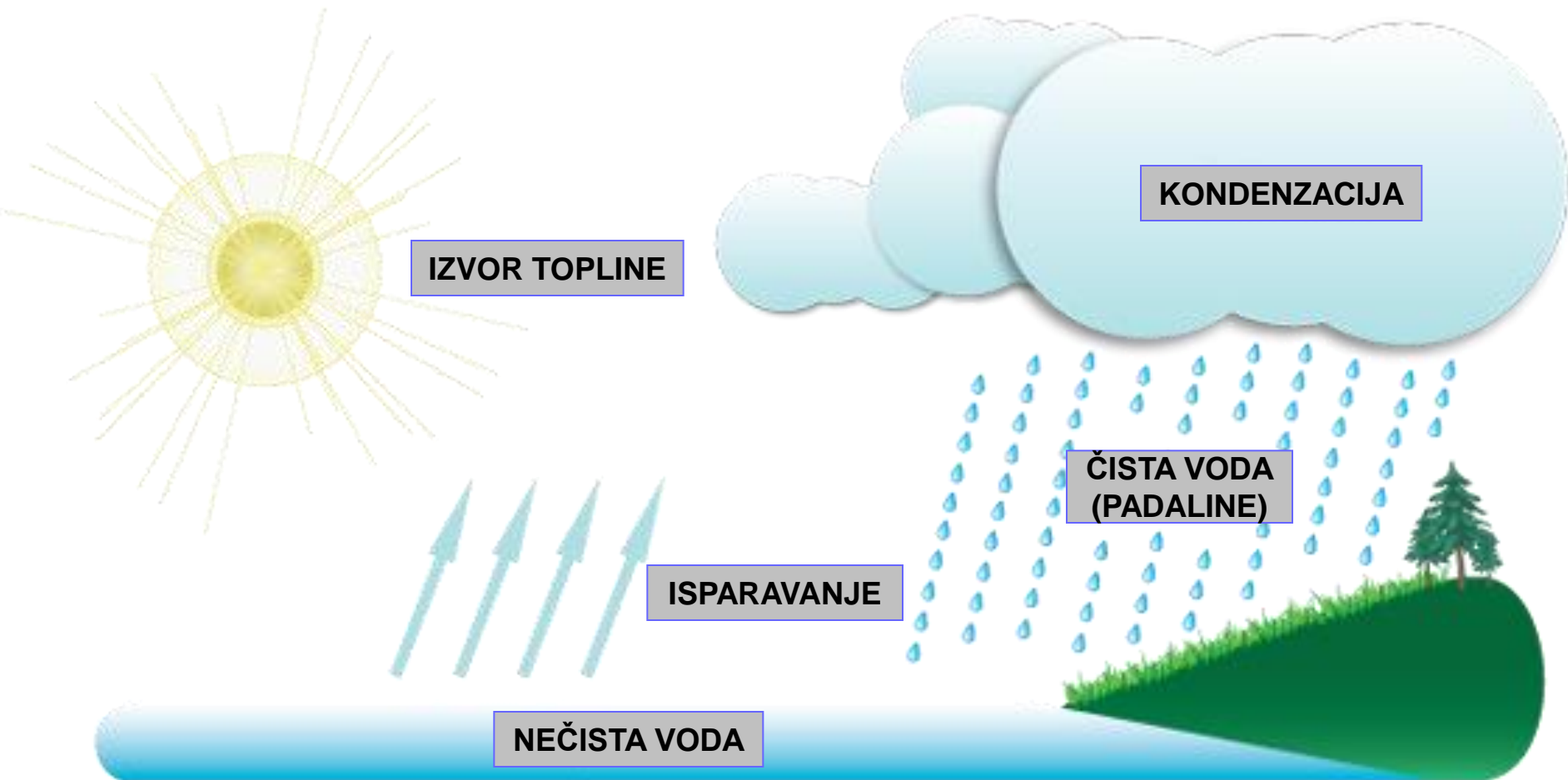




Voda → tri agregatna stanja: ❶ krutina  
❷ kapljevina  
❸ plin

### Trojna točka vode





## KRUŽNI TOK VODE U PRIRODI

# Prosječan sastav 1 kg morske vode

TVAR	KONCENTRACIJA (mg/kg)
$\text{Na}^+$	10500
$\text{Mg}^{2+}$	1350
$\text{Ca}^{2+}$	400
$\text{K}^+$	380
$\text{Cl}^-$	19000
$\text{SO}_4^{2-}$	2700
$\text{HCO}_3^-$	142
$\text{Br}^-$	65
ostale soli ( $\text{Li}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{I}^-$ , ...)	34
ukupna masa otopljenih soli	34571 ~ 34,5‰
voda (ostatak)	965429

## Regulacija kemijskog sastava prirodnih voda:

### a) Uklanjanje smetajućih tvari:

1. taloženjem
2. filtriranjem
3. ekstrakcijom
4. prevođenjem u kompleks
5. destilacijom
6. elektrolizom
7. ionskom izmjenom
8. kromatografijom

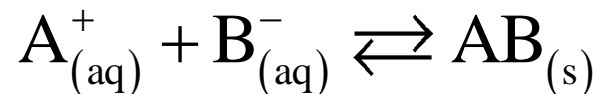
b) Razrjeđivanje

c) Koncentriranje

d) Podešavanje pH područja otopine

# 1. Taloženje

---



$$a(\text{A}^{+}) \cdot a(\text{B}^{-}) < K_{\text{pt}} \Rightarrow \text{ne taloži!!!}$$

$$a(\text{A}^{+}) \cdot a(\text{B}^{-}) > K_{\text{pt}} \Rightarrow \text{taloži!!!}$$

$$a(\text{A}^{+}) \cdot a(\text{B}^{-}) = K_{\text{pt}} \Rightarrow \text{ravnoteža otopina – talog!!!}$$

# 1. Taloženje

---

## Taloženje:

→ **direktno taloženje**

- *taloženje sulfata*

- *taloženje klorida*

→ **taloženje u homogenoj otopini**

- *taloženje željeza*

# 1. Taloženje

---

Nukleacija:

1. SPONTANA (*homogena*)
2. INDUCIRANA (*heterogena*)

Talozi:

1. KOLOIDNI – čestice veličine  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  mm  
– prolaze kroz sredstva za filtraciju  
– Tyndalov efekt
2. KRISTALIČNI – čestice veličine  $\approx 0.01$ -1 mm

Koagulacija koloida:

1. zagrijavanjem
2. miješanjem
3. dodavanjem elektrolita



# 1. Taloženje

---

Topljivost taloga ovisi o:

1. učinku zajedničkog iona
2. učinku stranog iona
3. prisutnosti kompleksirajućeg agensa
4. pH vrijednosti otopine
5. temperaturi
6. prirodi otapala

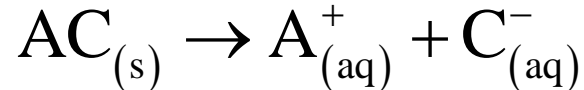
# 1. Taloženje: UČINAK ZAJEDNIČKOG IONA

---



$$s(\text{AB}) = c(\text{A}^{+}) = c(\text{B}^{-})$$

$$\underline{\underline{K_{\text{pt}}(\text{AB}) = c(\text{A}^{+}) \cdot c(\text{B}^{-})}}$$



$$\underline{\underline{c(\text{A}^{+}) = c(\text{A}_{(\text{AB})}^{+}) + c(\text{A}_{(\text{AC})}^{+})}}$$

$$K_{\text{pt}}(\text{AB}) = c(\text{A}^{+})_{(\nearrow)} \cdot c(\text{B}^{-})_{(\searrow)}$$

$$s(\text{AB}) = c(\text{B}^{-})$$

# 1. Taloženje: UČINAK STRANOG IONA

---



$$a(\text{A}^{+}) = \gamma \cdot c(\text{A}^{+}) \quad a(\text{B}^{-}) = \gamma \cdot c(\text{B}^{-})$$

$$K_{\text{pt}}(\text{AB}) = a(\text{A}^{+}) \cdot a(\text{B}^{-})$$

$$K_{\text{pt}}(\text{AB}) = \gamma(\text{A}^{+}) \cdot c(\text{A}^{+}) \cdot \gamma(\text{B}^{-}) \cdot c(\text{B}^{-})$$

# 1. Taloženje: UČINAK STRANOG IONA

---

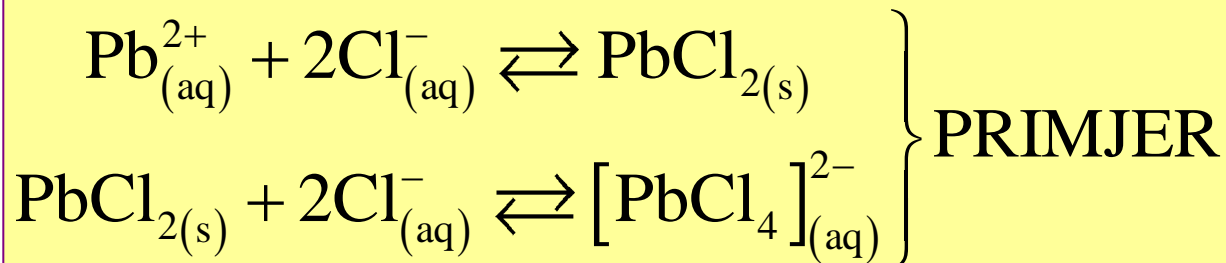
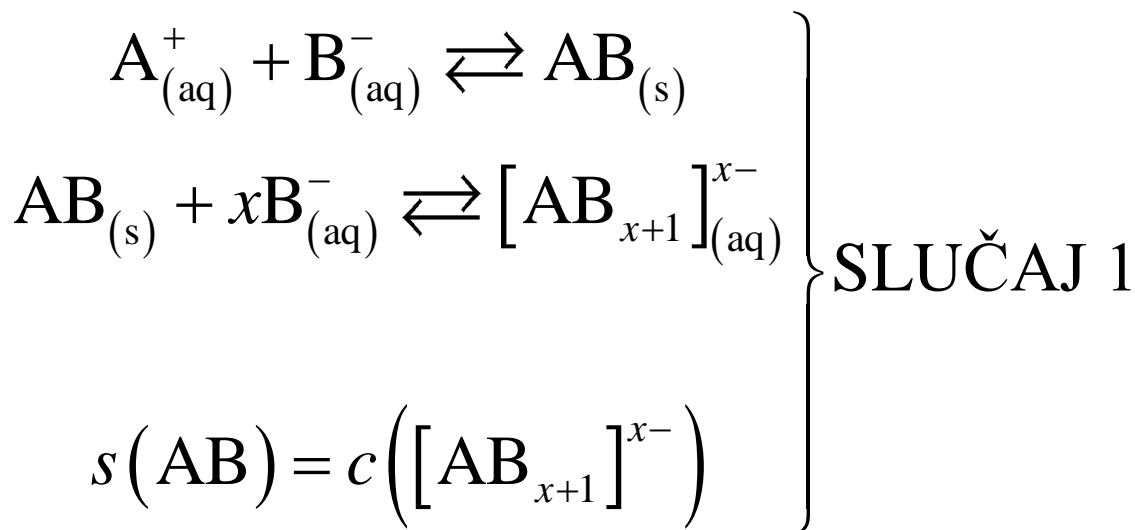
$$I = \frac{1}{2} \sum_i |z_i|^2 \cdot c_i$$
$$-\log \gamma_i = \frac{0,51 \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + 0,33 \cdot d_i \cdot \sqrt{I}}$$

$d_i \rightarrow$  efektivni promjer hidratiziranog iona  $i$  u angstromima (Å)

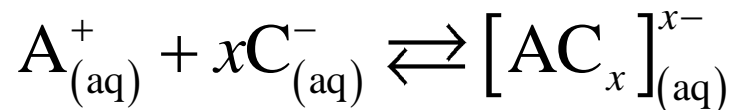
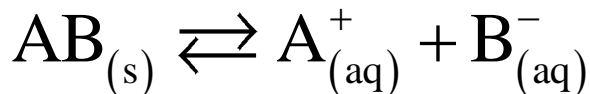
$$i(\nearrow) \Rightarrow I(\nearrow) \Rightarrow \frac{1}{\gamma}(\nearrow) \Rightarrow \gamma(\searrow)$$

$$c(\text{A}^+) \cdot c(\text{B}^-) = \frac{K_{\text{pt}}(\text{AB})}{\gamma(\text{A}^+) \cdot \gamma(\text{B}^-)}$$

# 1. Taloženje: UČINAK KOMPLEKSIRAJUĆEG AGENSA



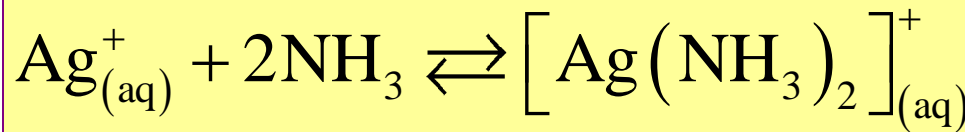
# 1. Taloženje: UČINAK KOMPLEKSIRAJUĆEG AGENSA



$$K_{pt}(AB) = c(A^+)_{(\searrow)} \cdot c(B^-)_{(\nearrow)}$$

$$s(AB) = c(B^-)$$

SLUČAJ 2



PRIMJER

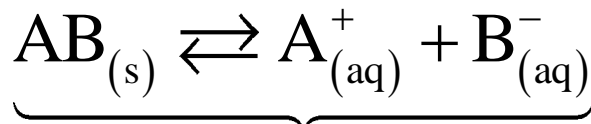
# 1. Taloženje: UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI OTOPINE

---

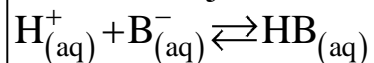
Utjecaj dvojak:

1. Kada  $\text{OH}^-$  ulazi u kemijski sastav taloga  
→ efekt zajedničkog iona

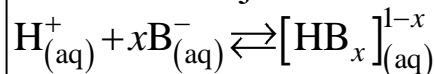
2. Kada anion ili kation taloga reagiraju s  $\text{H}^+$  ili  $\text{OH}^-$



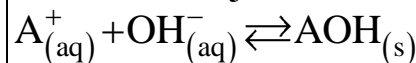
Slučaj 1:



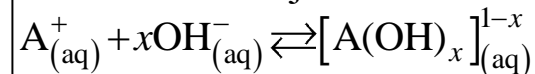
Slučaj 2:



Slučaj 3:



Slučaj 4:

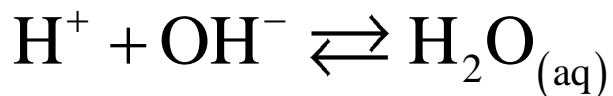
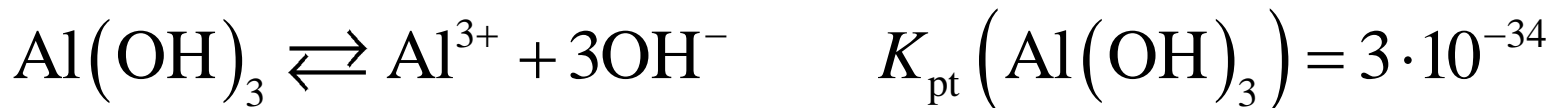


Povećava se topljivost!!!

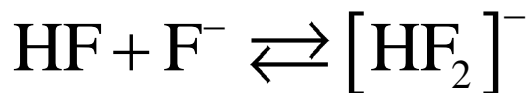
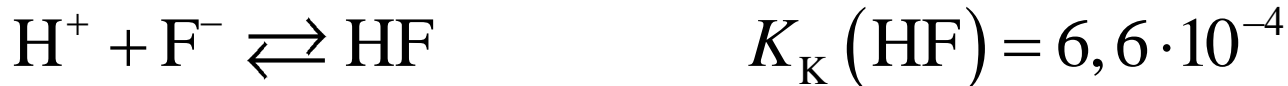
# 1. Taloženje: UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI OTOPINE

---

PRIMJER 1:



PRIMJER 2:





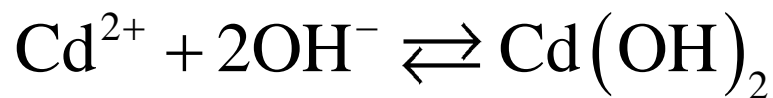
# 1. Taloženje: UTJECAJ pH VRIJEDNOSTI OTOPINE

---

PRIMJER 3:

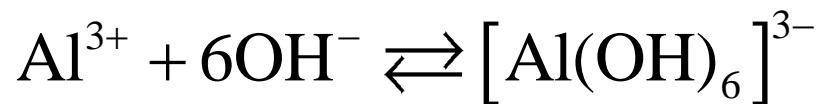
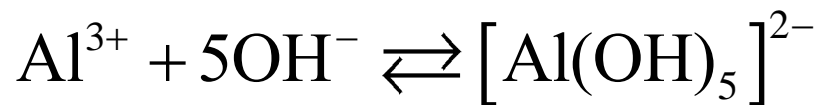
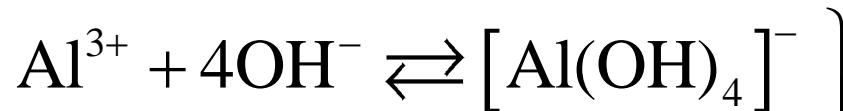
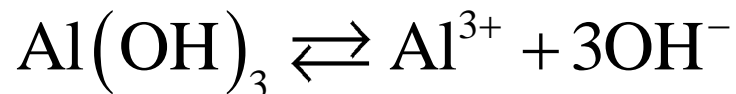


$$K_{\text{pt}}(\text{CdF}_2) = 6,44 \cdot 10^{-3}$$



$$K_{\text{pt}}(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 7,2 \cdot 10^{-15}$$

PRIMJER 4:



} Ovisno o lužnatosti medija!

$$K_{\text{st}}([\text{Al}(\text{OH})_4]^-) = 3,30 \cdot 10^{33}$$

# 1. Taloženje: TEMPERATURA

---

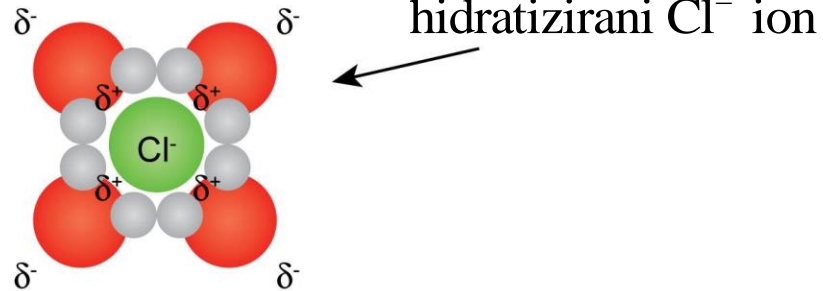
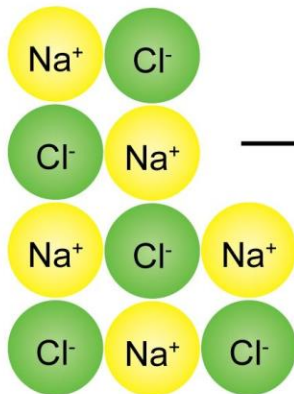
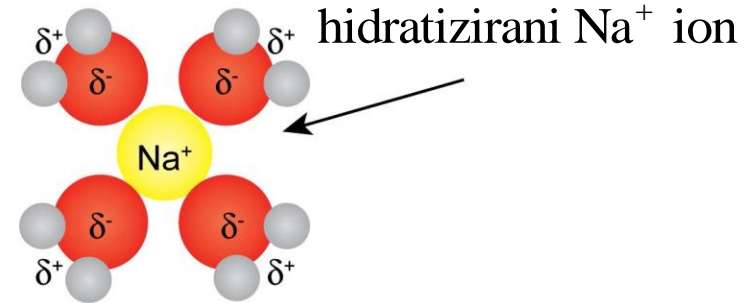
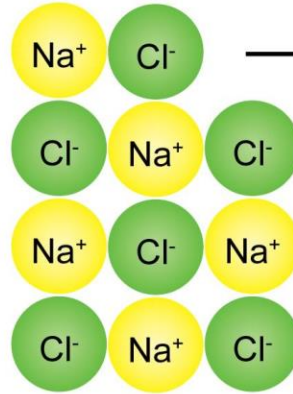
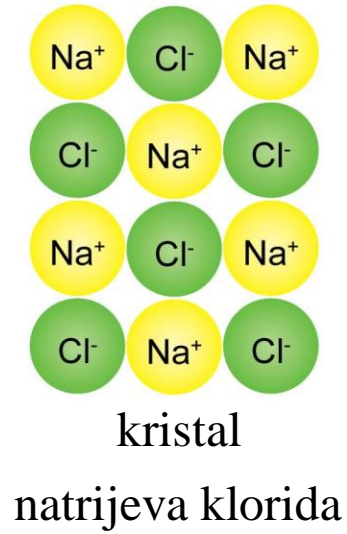


$$K_{\text{pt}}(\text{AB}) = f(T)$$

# 1. Taloženje: PRIRODA OTAPALA

---

- ❖ Dipolna priroda vode
  - hidratacija tvori → povečanje topljivosti
- ❖ Organska otapala
  - znatno manje izražen dipolni efekt
  - dodatak vodi (npr. alkohola) → smanjenje topljivosti



## 2. Filtracija

---

- ❖ Zadržavanje čestica promjera većeg od 0,01 mm.
- ❖ Filtracijsko sredstvo odabire se prema prirodi taloga:
  - filtarski papir:
    - ⇒ *tvari koje se kod gravimetrije ne mijenjaju pod redukcijskim djelovanjem ugljika*
    - ⇒ *želatinozni talozi*
  - filtarski lončić:
    - Goochov lončić (azbest)
    - stakleni lončić (sintrovano porozno staklo)
    - porculanski lončić (porozna keramika)
    - ⇒ *tvari koje se kod gravimetrije mijenjaju pod redukcijskim djelovanjem ugljika*

## 2. Filtracija

---

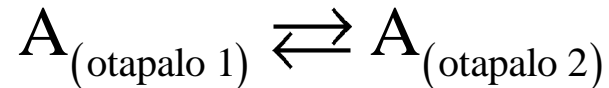
### Vrste filtarskog papira:

1. Crna vrpca (*najveća propusnost*)
2. Bijela vrpca (*srednja propusnost*)
3. Plava vrpca (*najmanja propusnost*)

### 3. Ekstrakcija

---

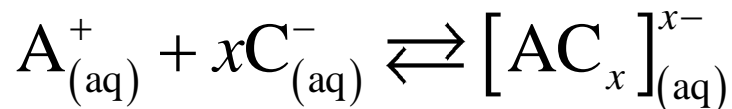
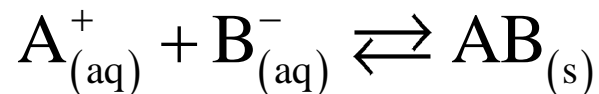
**Raspodjela komponente između dviju kapljeviti  
nemješljivih faza.**



$$K_D = \frac{a\left(A_{(\text{otapalo } 2)}\right)}{a\left(A_{(\text{otapalo } 1)}\right)} = \boxed{f(T)}$$

## 4. Prevođenje u kompleks (“maskiranje”)

---



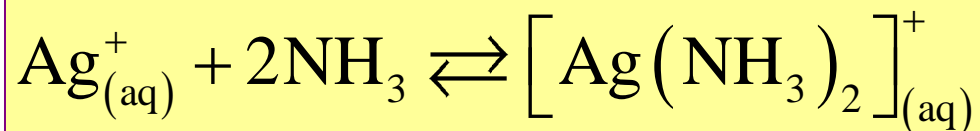
$$K_{pt}(AB) < K_{st}([AC_x]^{x-})$$

Zbog stabilnosti kompleksa ne dolazi do taloženja tvari AB!!!



## 4. Prevođenje u kompleks (“maskiranje”)

---



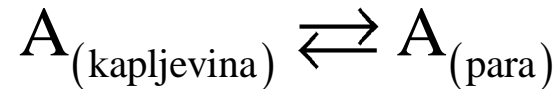
$$K_{\text{pt}}(\text{AgCl}) = 1,77 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{\text{st}}\left(\left[ \text{Ag}(\text{NH}_3)_2 \right]^{+}\right) = 1,67 \cdot 10^7$$

## 5. Destilacija

---

**Odjeljivanje komponenti čiji se omjeri raspodjele u otopini i parnoj fazi međusobno znatno razlikuju.**



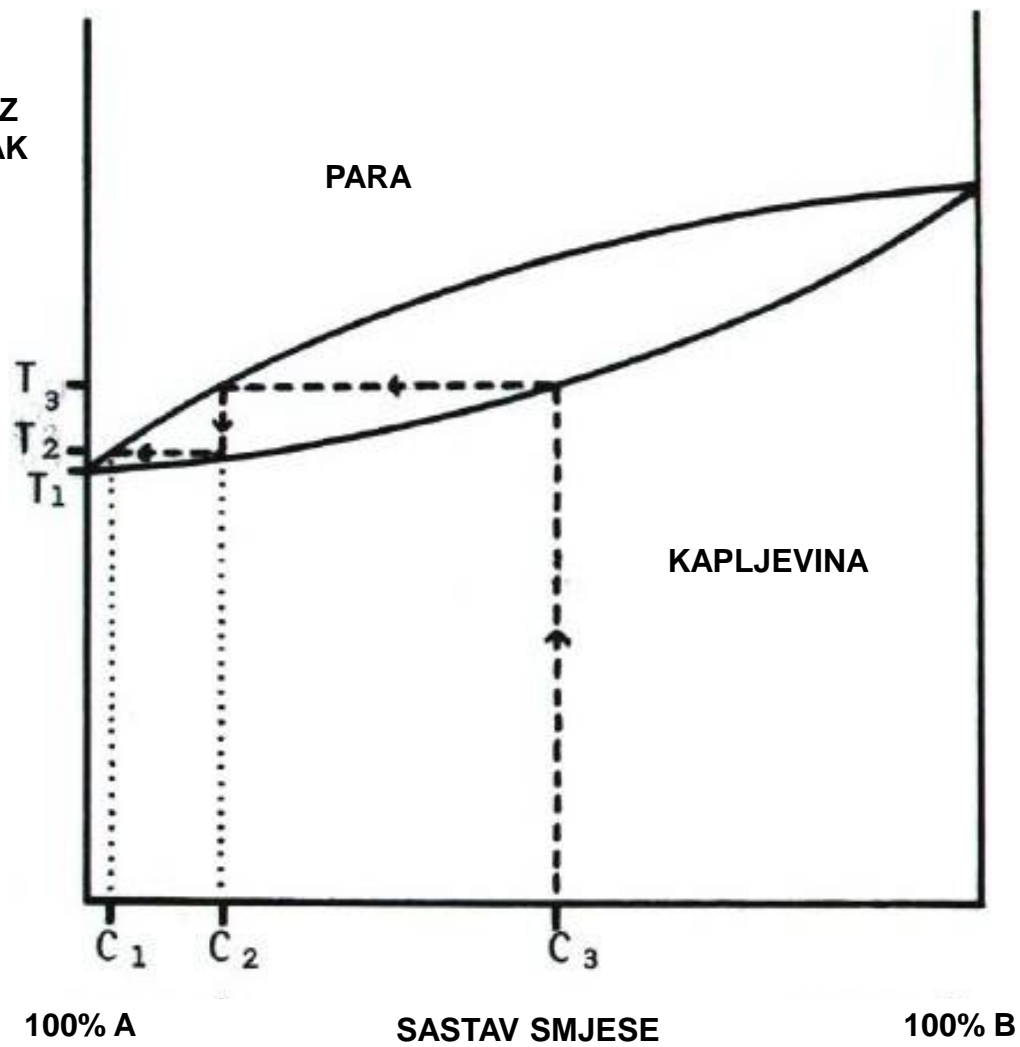
$$K_A = \frac{y_A}{x_A} = f(p, T)$$

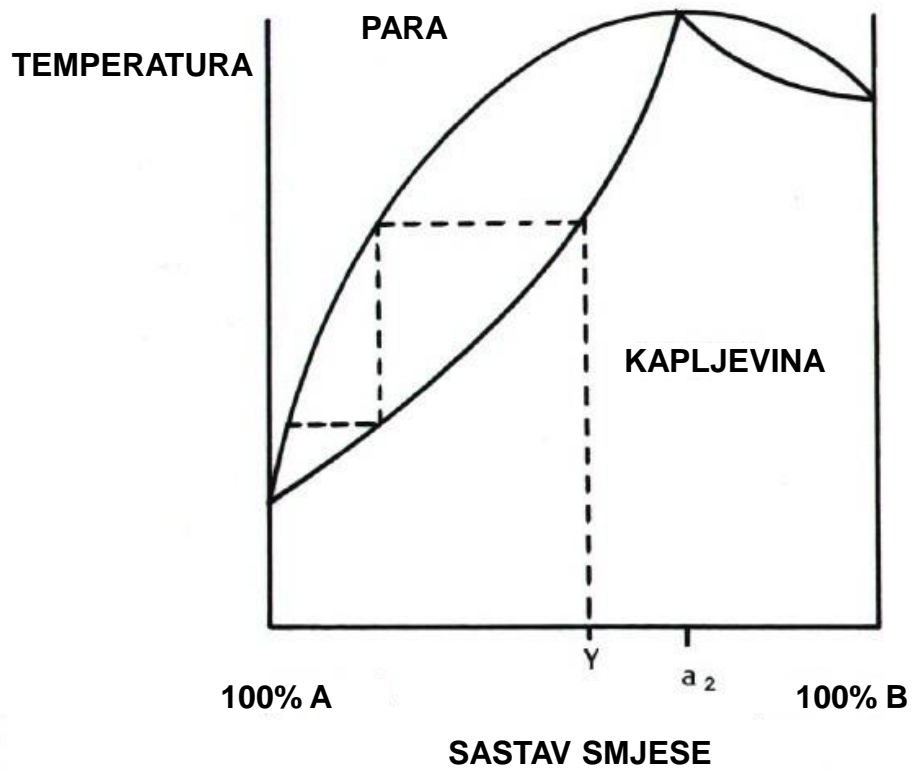
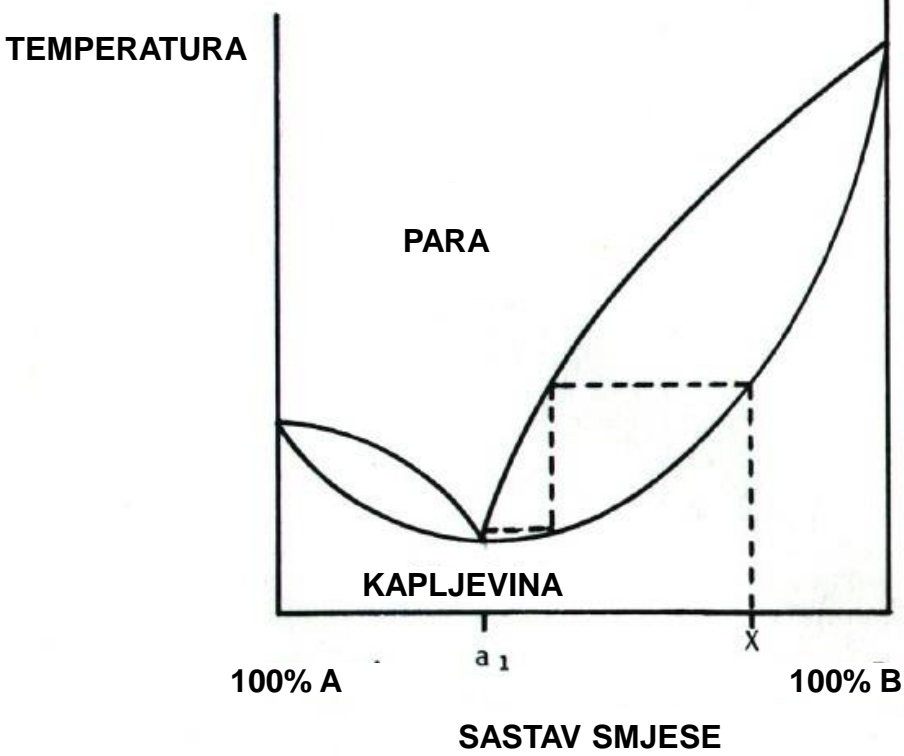
$K_A \Rightarrow$  konstanta ravnoteže

$y_A \Rightarrow$  molni udio komponente A u parnoj fazi

$x_A \Rightarrow$  molni udio komponente A u kapljevitoj fazi

TEMPERATURA UZ  
KONSTANTAN TLAK





## 5. Destilacija: Odjeljivanje nekih anionskih vrsta

ANALIT	OBRADA UZORKA	HLAPLJIVE VRSTE	METODA SAKUPLJANJA
$\text{CO}_3^{2-}$	zakiseljenje	$\text{CO}_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_{2(\text{aq})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{BaCO}_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{SO}_3^{2-}$	zakiseljenje	$\text{SO}_2$	$\text{SO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$
$\text{S}^{2-}$	zakiseljenje	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{g})} \rightarrow \text{CdS}_{(\text{s})} + 2\text{H}^+$
$\text{F}^-$	dodatak $\text{SiO}_2$ i zakiseljenje	$\text{H}_2\text{SiF}_6$	bazična otopina
Si	dodatak HF	$\text{SiF}_4$	bazična otopina
$\text{H}_3\text{BO}_3$	dodatak $\text{H}_2\text{SO}_4$ i metanola	$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	bazična otopina
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	dodatak konc. HCl	$\text{CrO}_2\text{Cl}_2$	bazična otopina
$\text{NH}_4^+$	dodatak NaOH	$\text{NH}_3$	kisela otopina
As, Sb	dodatak konc. HCl i $\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{AsCl}_3$ $\text{SbCl}_3$	voda
Sn	dodatak HBr	$\text{SnBr}_4$	voda

## 6. Elektroliza

---

**Elektrolitičkim procesima razlažu se ili talože tvari, pod utjecajem električne energije.**

Osnovni pojmovi:

Elektroliti →

- a) tvari koje rastaljene ili otopljene u otapalu provode električnu struju (*tekući metali ne smatraju se elektrolitima*)
- b) kruti ionski vodiči (npr.  $\text{Na}_2\text{S}$ )

Neelektroliti → tvari koje u otopinama ne disociraju i ne provode električnu struju

## 6. Elektroliza

---

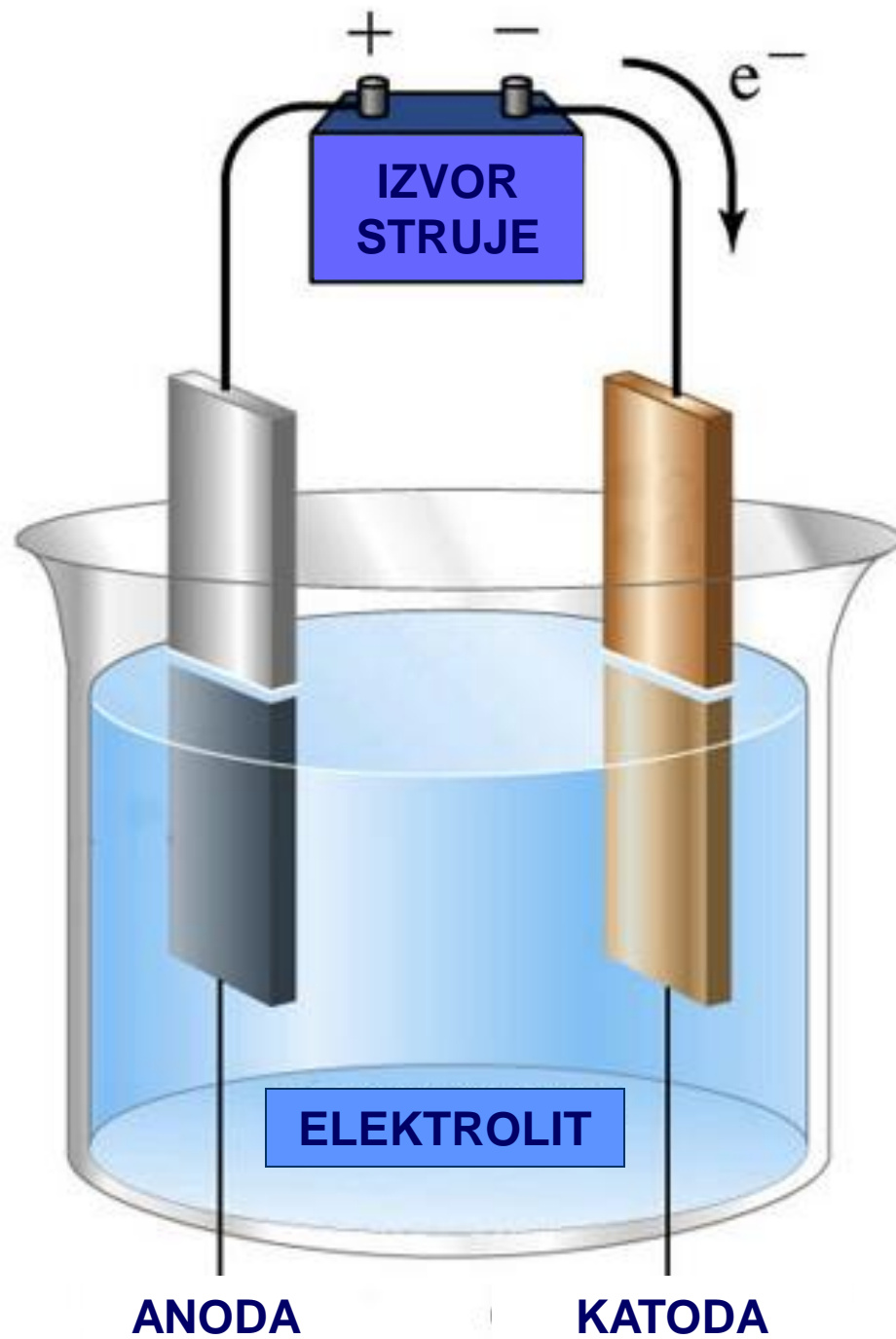
### Elektrodni potencijal

- razlika potencijala neke ispitivane elektrode i standardne vodikove elektrode
- odnosi se isključivo na polureakcije napisane kao reakcije redukcije

Katoda → odvija se proces redukcije

Anoda → odvija se proces oksidacije

Ako je moguće više istovremenih različitih elektrodnih reakcija, odvijat će se ona za koju je potrebno najmanje energije.





## 6. Elektroliza

---

Elektrokemijski članci:

→ ELEKTROLITIČKI

- nespontan proces
- potreban vanjski izvor energije  $\Rightarrow$  struja uslijed narinutog potencijala

→ GALVANSKI

- reakcije na elektrodama teku spontano
- uslijed razlike potencijala dvaju sustava u članku nastaje struja

$$E_{\text{članka}} = E_{\text{katode}} - E_{\text{anode}}$$

## 6. Elektroliza

---

Nernstova jednađba:



$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^{y_1}(\text{R}_1) \cdot a^{y_2}(\text{R}_2)}{a^{x_1}(\text{O}_1) \cdot a^{x_2}(\text{O}_2)}$$

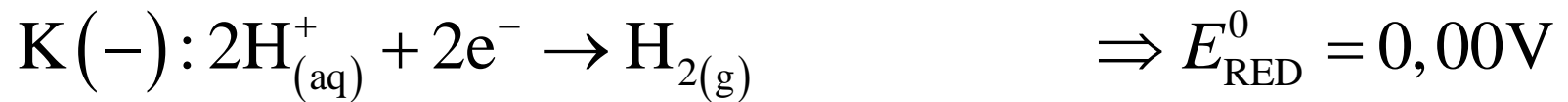
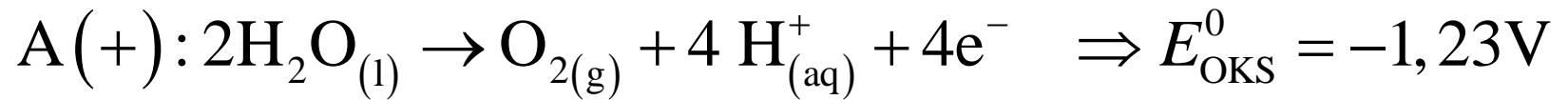
$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{a^{y_1}(\text{R}_1) \cdot a^{y_2}(\text{R}_2)}{a^{x_1}(\text{O}_1) \cdot a^{x_2}(\text{O}_2)}$$

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \log \frac{\prod_j a(\text{R}_j)^{y_j}}{\prod_i a(\text{O}_i)^{x_i}}$$

## 6. Elektroliza

---

Elektroliza vode:



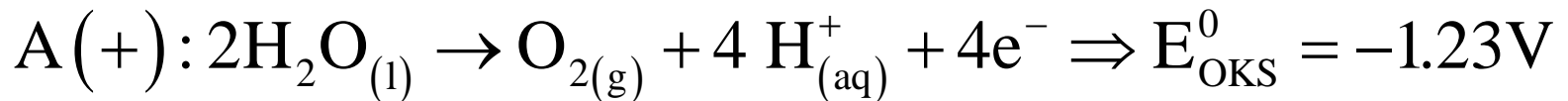
## 6. Elektroliza

---

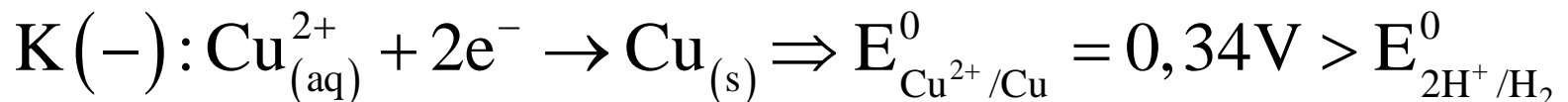
Izlučivanje metala:

→ ELEKTROGRAVIMETRIJA

→ odijeljivanje kationa s potencijalom pozitivnijim od vodikovog, od onih koji imaju negativniji potencijal



*PRIMJER*



## 6. Elektroliza

---

Izlučivanje metala:

**A) bez kontrole potencijala radne elektrode:**

- ne kontrolira se potencijal radne elektrode
- napon priključen na članak konstantan
- taloženje metala na elektrodi
- ometan dolazak metala na površinu elektrode (smanjena brzina dolaska → ograničenje struje):  
*KONCENTRACIJSKA POLARIZACIJA KATODE*
- smanjenje pada napona ( $I \cdot R$ )

## 6. Elektroliza

---

Izlučivanje metala:

**B) uz konstantni potencijal katode:**

- odjeljivanje komponenti čiji se potencijali razlikuju svega za nekoliko desetinki volta
- održavanje konstantnosti potencijalatom

## 6. Elektroliza

Uobičajene primjene elektrogravimetrijskih postupaka bez kontrole potencijala.

ANALIT	IZLUČENO	KATODA	ANODA	MEDIJ
Ag <sup>+</sup>	Ag	Pt	Pt	alkalna otopina CN <sup>-</sup>
Br <sup>-</sup>	AgBr (na anodi)	Pt	Ag	-
Cd <sup>2+</sup>	Cd	Cu na Pt	Pt	alkalna otopina CN <sup>-</sup>
Cu <sup>2+</sup>	Cu	Pt	Pt	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /HNO <sub>3</sub> otopina
Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>2</sub> (na anodi)	Pt	Pt ploča	HCOOH/HCCONa otopina
Ni <sup>2+</sup>	Ni	Cu na Pt	Pt	amonijakalna otopina
Pb <sup>2+</sup>	PbO <sub>2</sub> (na anodi)	Pt	Pt	koncentrirana otopina HNO <sub>3</sub>
Zn <sup>2+</sup>	Zn	Cu na Pt	Pt	kisela citratna otopina

## 7. Ionska izmjena

---

Ionski izmjenjivači:

❖ PRIRODNI

❖ SINTETSKI



## 7. Ionska izmjena

---

Ionski izmjenjivači:

❖ ANORGANSKI

- prirodni i umjetni alumosilikati:

- zeoliti

- glina

- hidratizirani oksidi cirkonija, torija i kositra

❖ ORGANSKI

- celuloza

- humusne tvari u tlu

- kosti i zubi

## 7. Ionska izmjena

---

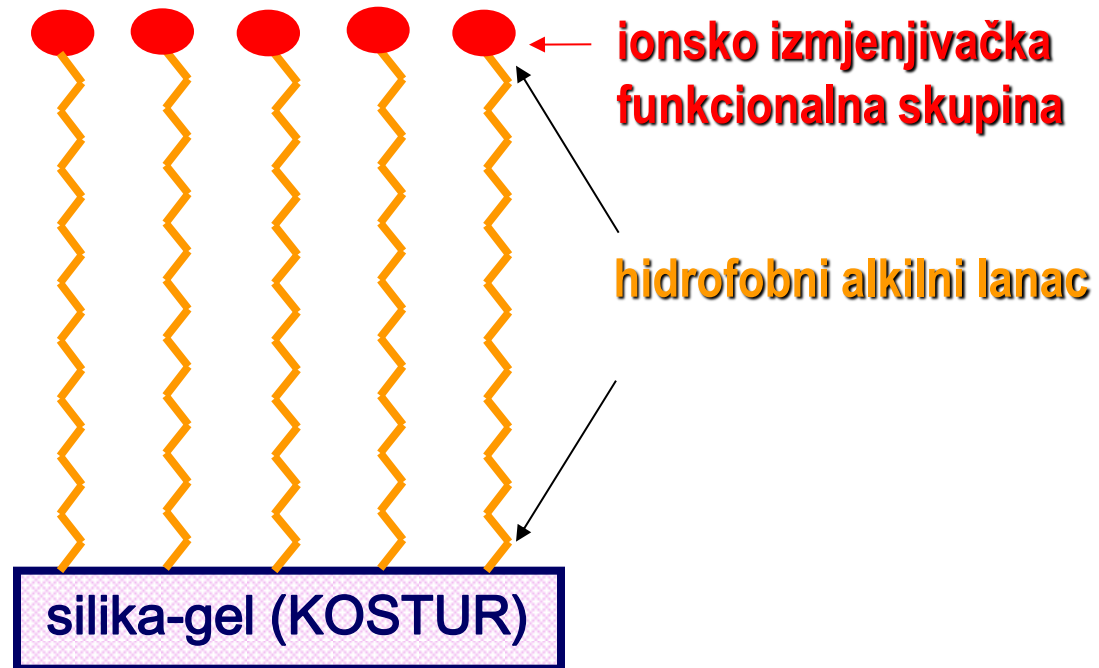
Dvojni mehanizam izmjene

- ❖ Adsorpcija
  - Koloidni sustavi
  - Vežanje neelektrolita i elektrolita na krutu tvar
- ❖ Ionska izmjena
  - Tvari u ionskom obliku
  - Izmjenjivač predaje otopini ekvivalentnu količinu naboja

## 7. Ionska izmjena

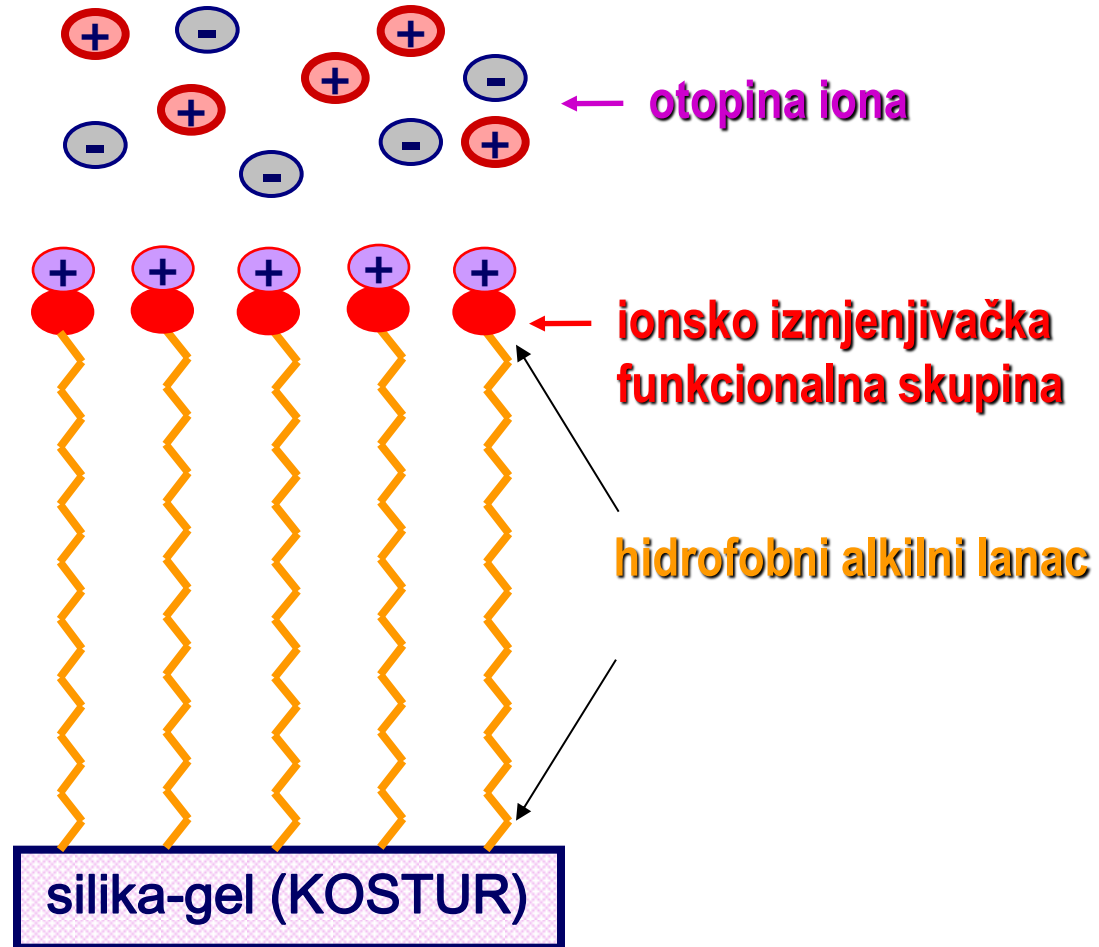
---

Struktura ionskog izmjenjivača:



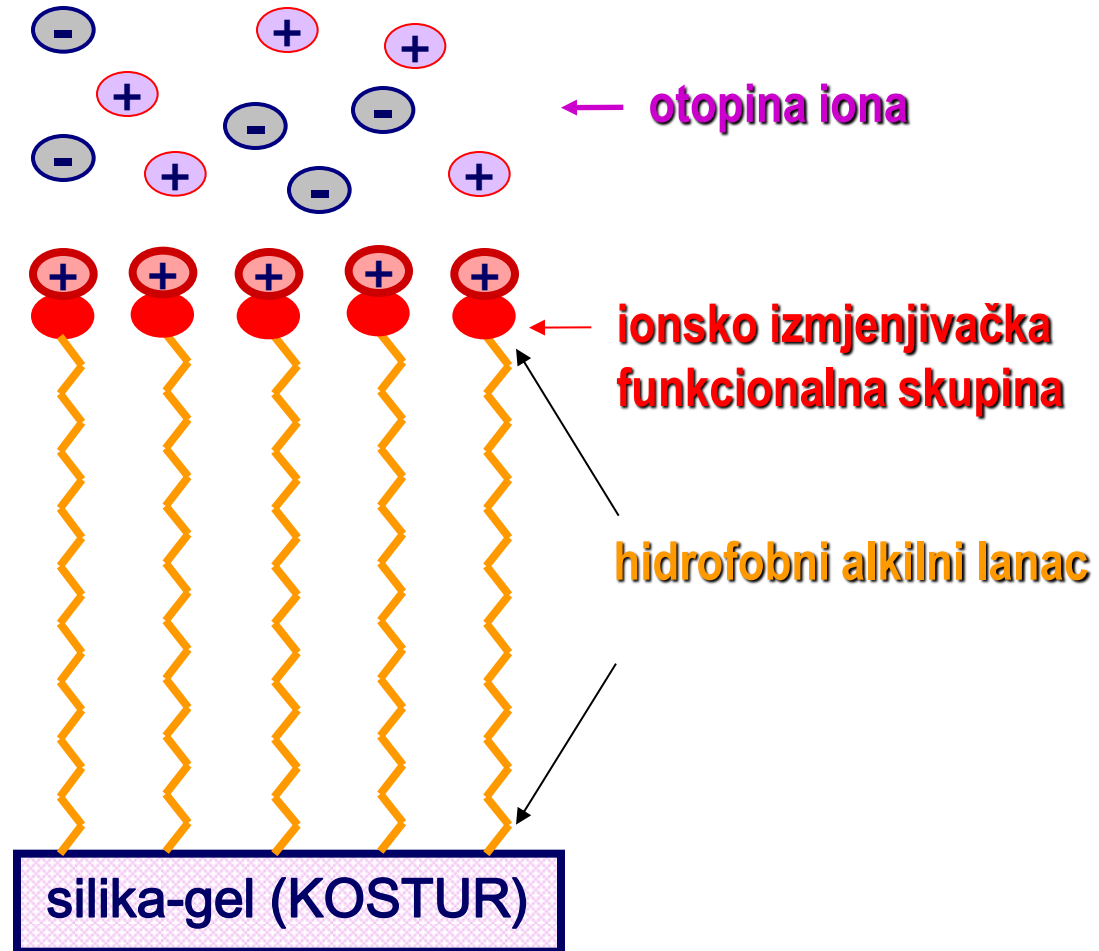
# 7. Ionska izmjena

Shematski prikaz izmjene:



# 7. Ionska izmjena

Shematski prikaz izmjene:



## 7. Ionska izmjena

---

Funkcionalne skupine:

### ❖ KATIONSKE IZMJENJIVAČI

– Sulfonska: -  $\text{SO}_3\text{H}$

– Karboksilna: -  $\text{COOH}$

– Fenolna: -  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$

# 7. Ionska izmjena

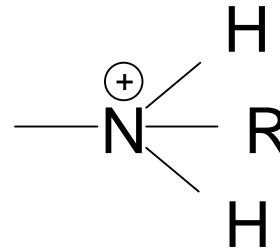
---

Funkcionalne skupine:

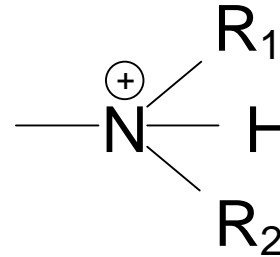
## ❖ ANIONSKI IZMJENJIVAČI

– Aminska:

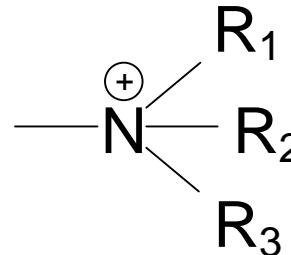
① Primarni amini



② Sekundarni amini



③ Tercijarni amini



## 7. Ionska izmjena

---

### Selektivnost ionskog izmjenjivača:

- ❖ Vezanje iona različitim jačinama
- ❖ Ovisi o:
  - Prirodi iona koji se izmjenjuje
  - Sastavu otopine
  - Prirodi izmjenjivača
- ❖ Iz razrijeđene otopine jače se vežu viševalentni ioni
- ❖ Jače hidratizirani, jednakog naboja slabije se vežu



## 7. Ionska izmjena

---

### Svojstva kvalitetnog ionskog izmjenjivača:

- ❖ netopivost u vodi
- ❖ hidrofilna struktura → bubrenje
- ❖ visok kapacitet izmjene
- ❖ kemijska otpornost prema kiselinama i lužinama
- ❖ mehanička otpornost
- ❖ sposobnost brze izmjene

## 7. Ionska izmjena

---

Kapacitet izmjene izmjenjivača:

$$CEC = \frac{A_0 - A_1}{m_{iz}}$$

$A_0 \Rightarrow$  koncentracija iona u otopini prije izmjene

$A_1 \Rightarrow$  koncentracija iona u otopini nakon izmjene

$m_{iz} \Rightarrow$  odvagana masa izmjenjivača

## 7. Ionska izmjena

---

### Karakteristike tipičnog kationskog izmjenjivača:

Type:	Strong Acid Cation Exchanger
Active Group:	sulfonic acid
% divinylbenzene:	2%, 4%, or 8%
Supplied ionic form:	H <sup>+</sup>
Moisture content:	51% to 54%
Volume change:	Na <sup>+</sup> to H <sup>+</sup> is +8%
pH range:	0 to 14
Selectivity:	Na <sup>+</sup> /H <sup>+</sup> is about 1.5
Order of Selectivity:	Ba <sup>2+</sup> > Ca <sup>2+</sup> > Mg <sup>2+</sup> > Be <sup>2+</sup> > Ag <sup>+</sup> > Cs <sup>+</sup> > Rb <sup>+</sup> > K <sup>+</sup> > NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> > Na <sup>+</sup> > H <sup>+</sup> > Li <sup>+</sup>

## 7. Ionska izmjena

---

### Karakteristike tipičnog anionskog izmjenjivača:

Type:	Strong Base Anion Exchanger
Active Group:	trimethylbenzylammonium
% divinylbenzene:	2%, 4%, or 8%
Supplied ionic form:	Cl <sup>-</sup>
Moisture content:	43% to 48%
Volume change:	Cl <sup>-</sup> to OH <sup>-</sup> is +20%
pH range:	0 to 14
Selectivity:	Cl <sup>-</sup> /OH <sup>-</sup> is about 25
Order of Selectivity:	I <sup>-</sup> > NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> > Br <sup>-</sup> > Cl <sup>-</sup> > acetate > OH <sup>-</sup> > F <sup>-</sup>

## 7. Ionska izmjena

---

### Kinetika ionske izmjene:

- ❖ transport od otopine do aktivnog mjesta izmjenjivača
    - ❖ difuzija kroz Nernstov difuzni sloj
      - smanjenje sloja s mehaničkim miješanjem
    - ❖ difuzija kroz poru zrna izmjenjivača
  - ❖ reakcija izmjene
  - ❖ transport od izmjenjivača do otopine
- 
- ➔ Razrijeđene otopine: spori stupanj je difuzija u filmu
  - ➔ Koncentrirane otopine: spori stupanj je difuzija u zrnu

## 7. Ionska izmjena

---

### Povećanje stupnja difuzije:

- ❖ Povećanim miješanjem
- ❖ Povećanjem koncentracije iona izmjene u otopini
- ❖ Povećanjem površine smole
  - Smanjenjem veličine čestica smole
  - Povećanjem poroznosti čestica smole
- ❖ Povećanjem temperature

## 8. Kromatografija

---

Kromatografija je fizikalna metoda separacije u kojoj se sastojci raspodjeljuju između dviju faza, od kojih je jedna nepokretna, dok se druga kreće u određenom smjeru. (IUPAC)

- ❖ Mogućnost kvalitativne i kvantitativne informacije o ispitivanoj tvari
  - ❖ vrijeme zadržavanja komponente pri definiranim uvjetima (vrh kromatografske krivulje)  
→ **kvalitativna analiza**
  - ❖ površina ispod kromatografske krivulje  
→ **kvantitativna analiza**
  - ❖ visina kromatografske krivulje  
→ **kvantitativna analiza**

# 8. Kromatografija

---

## Podjela kromatografije:

- ❖ Općenita podjela
  - **FRONTALNA KROMATOGRFIJA**
  - **KROMATOGRFIJA ISTISNUĆEM**
  - **KROMATOGRFIJA ISPIRANJEM**
  
- ❖ Prema obliku podloge
  - **KOLONSKA KROMATOGRFIJA**
  - **PLOŠNA KROMATOGRFIJA**



# 8. Kromatografija

---

## Podjela kromatografije:

- ❖ Prema fizikalnom stanju pokretne faze
  - **PLINSKA KROMATOGRFIJA**
  - **TEKUĆINSKA KROMATOGRFIJA**
  - **FLUIDNA KROMATOGRFIJA PRI SUPERKRITIČNIM UVJETIMA**
  
- ❖ Prema fizikalnom stanju obiju faza
  - **PLINSKO-TEKUĆINSKA KROMATOGRFIJA**
  - **PLINSKO-ČVRSTA KROMATOGRFIJA**
  - **TEKUĆINSKO-TEKUĆINSKA KROMATOGRFIJA**
  - **TEKUĆINSKO-ČVRSTA KROMATOGRFIJA**

# 8. Kromatografija

---

## Podjela kromatografije:

- ❖ Prema mehanizmu separacije
  - **ADSORPCIJSKA KROMATOGRFIJA**
  - **RAZDJELNA KROMATOGRFIJA**
  - **IONSKO-IZMJENJIVAČKA KROMATOGRFIJA**
  - **KROMATOGRFIJA ISKLJUČENJEM**
  - **AFINITETNA KROMATOGRFIJA**
  
  - **MAGNETSKA KROMATOGRFIJA**

## 8. Kromatografija

---

### POSEBNE KROMATOGRAFSKI PRISTUPI:

- ❖ Izokratična analiza
- ❖ Gradijentna analiza
- ❖ Stupnjevito ispiranje
  
- ❖ Dvodimenzionalna kromatografija

## 8. Kromatografija

---

### POSEBNE KROMATOGRAFSKE TEHNIKE:

- ❖ Izotermna kromatografija
- ❖ Kromatografija uz programiranje temperature
- ❖ Kromatografija uz programiranje protoka
  
- ❖ Reakcijska kromatografija
  - ❖ **PRIJEKOLONSKA DERIVATIZACIJA**
  - ❖ **POSLJEKOLONSKA DERIVATIZACIJA**
  - ❖ **PIROLITIČKO-PLINSKA KROMATOGRFIJA**

ODZIV DETEKTORA

Komponenta 1

$h_{(1)}$

$t_{R(1)}$

$2\sigma_{(1)}$

$w_{0;5(1)}$

$t_{R(2)}$

Komponenta 2

$h_{(2)}$

$2\sigma_{(2)}$

$w_{0;5(2)}$

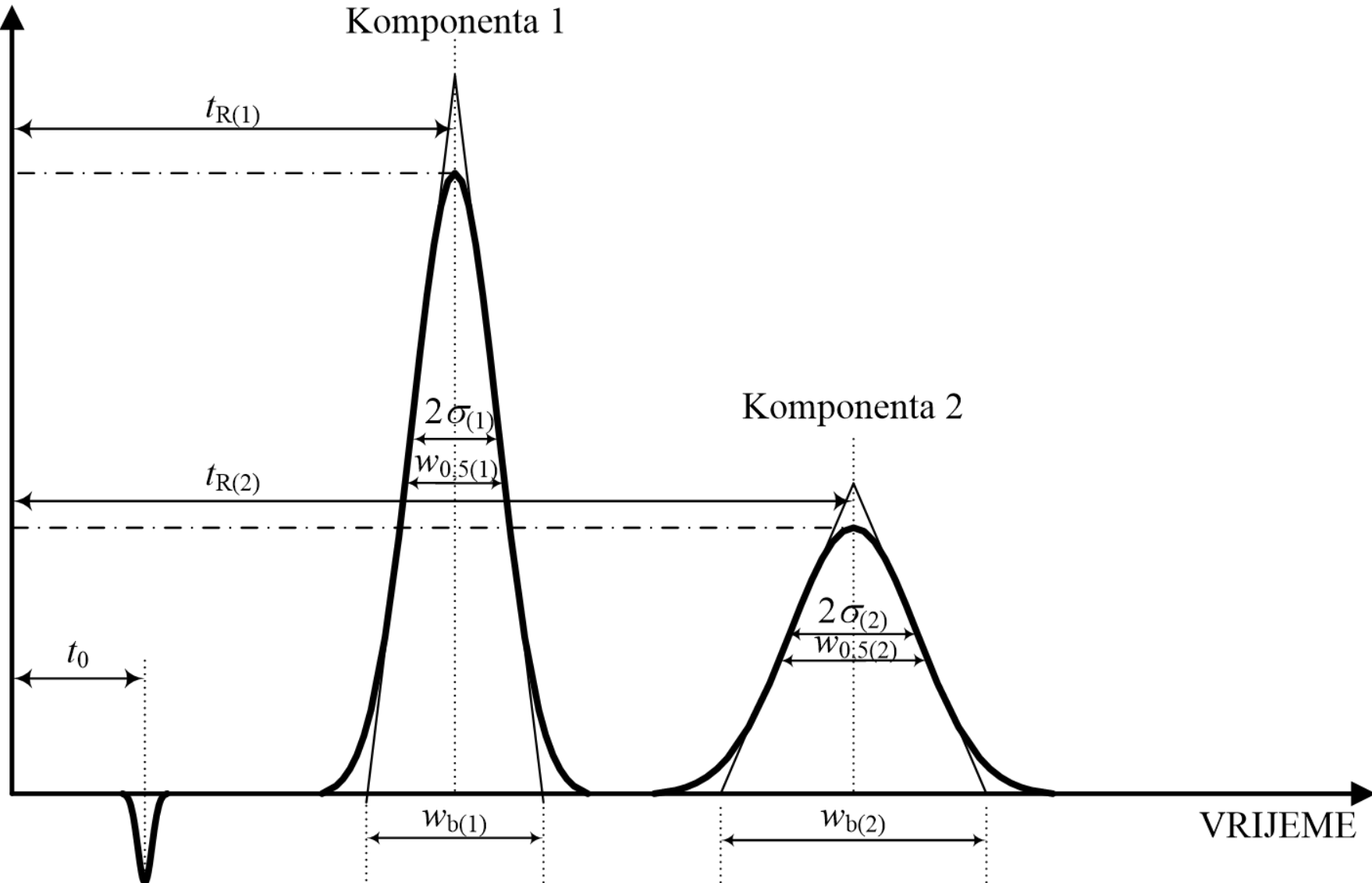
$t_0$

$w_b(1)$

$w_b(2)$

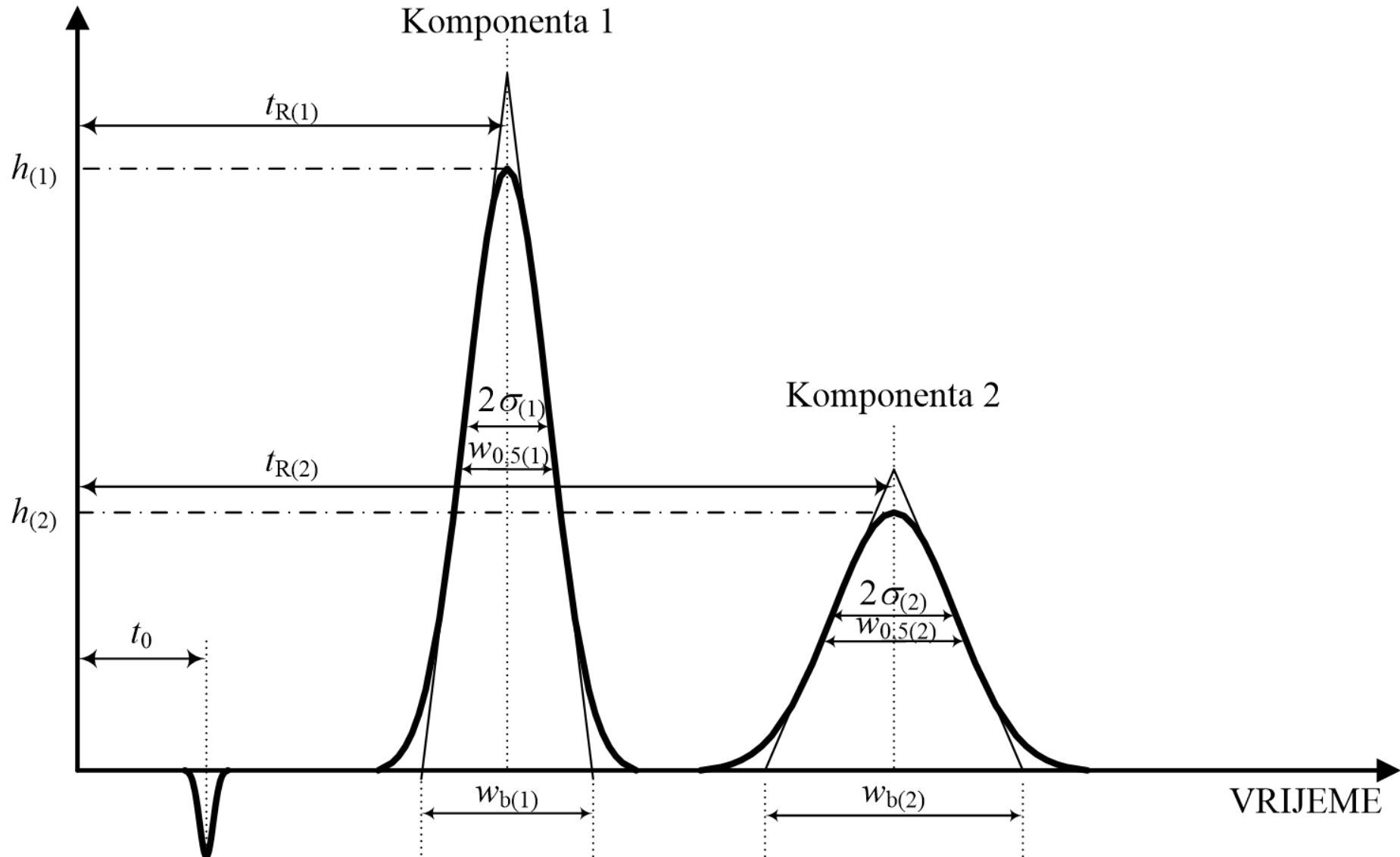
VRIJEME

**Shema odziva kromatografske analize s naznačenim karakterističnim parametrima**



ODZIV DETEKTORA

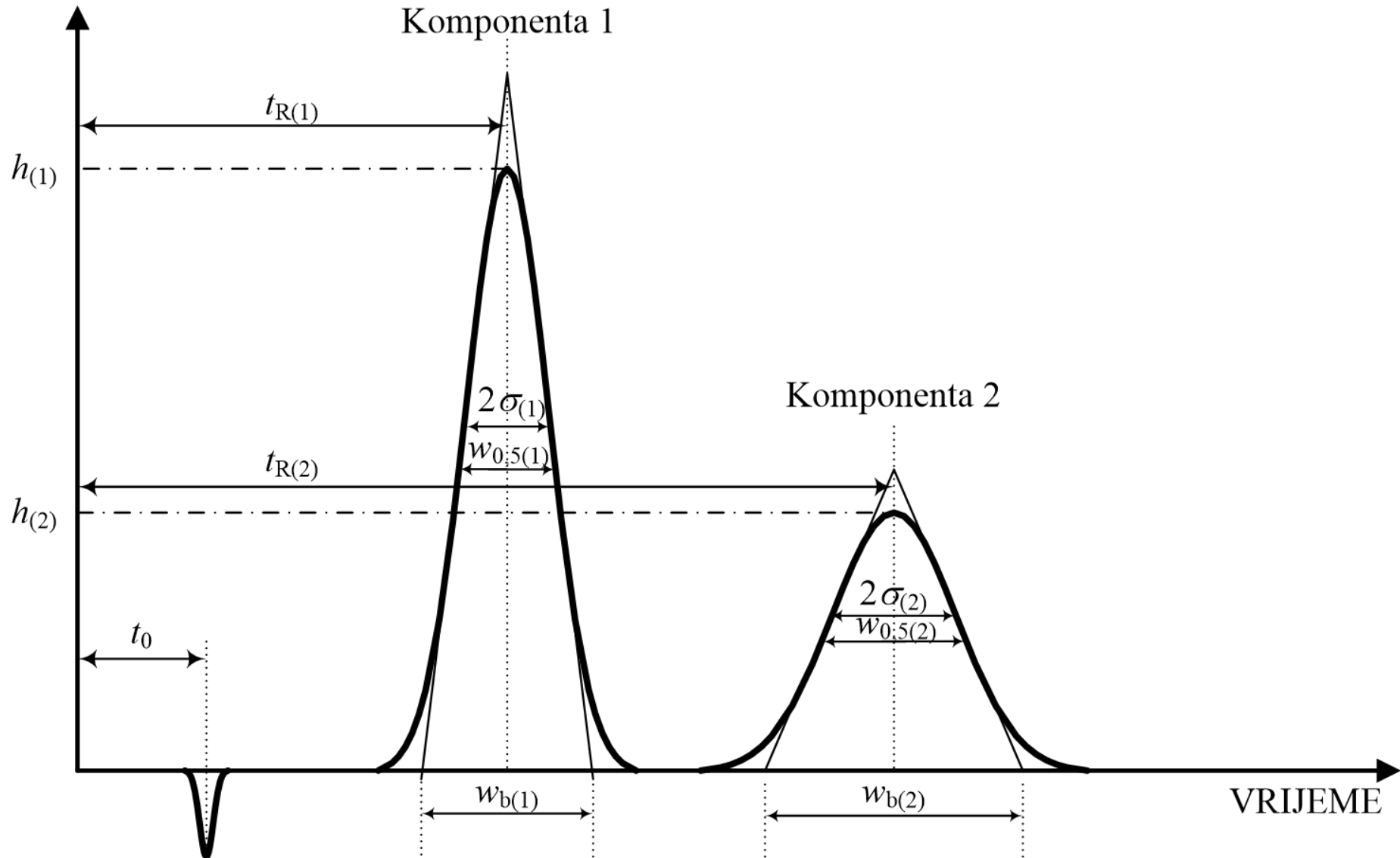
Komponenta 1



$$k = \frac{t'_R}{t_0} = \frac{t_R - t_0}{t_0}$$

ODZIV DETEKTORA

Komponenta 1



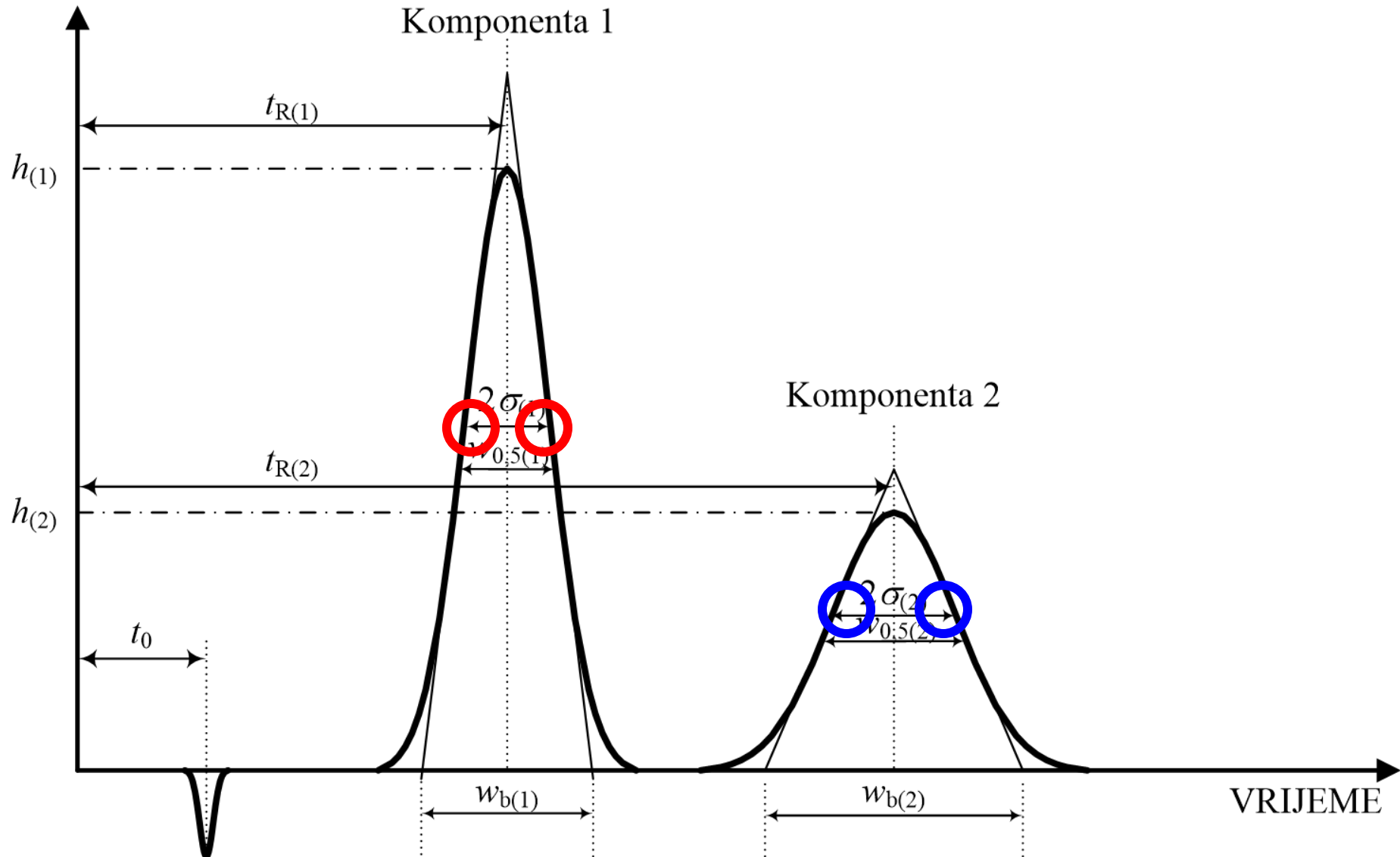
Komponenta 2

VRIJEME

$$\alpha = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{(t_{R_2} - t_0)}{(t_{R_1} - t_0)}$$

ODZIV DETEKTORA

Komponenta 1

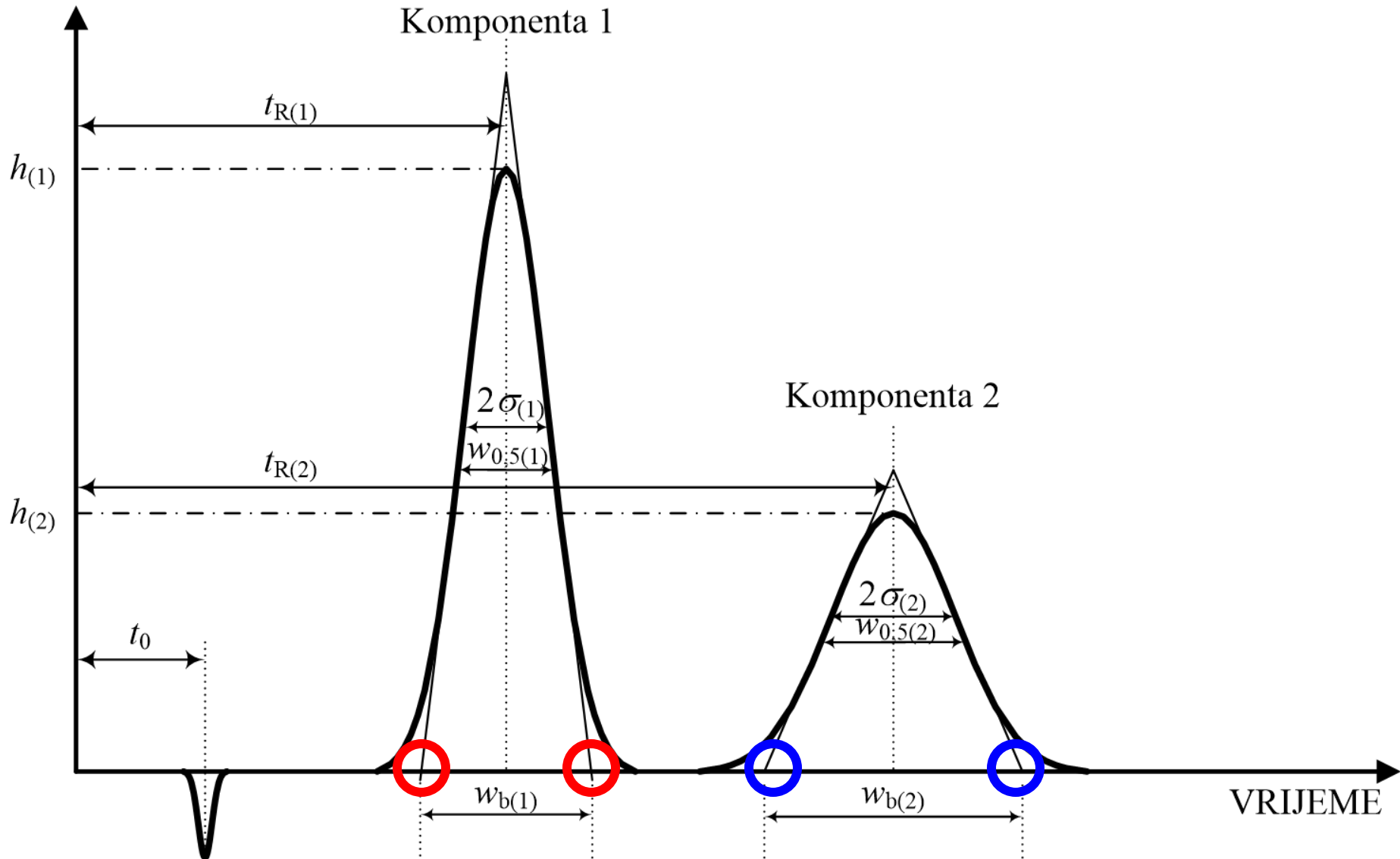


$$R_S = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{2(\sigma_2 + \sigma_1)}$$



ODZIV DETEKTORA

Komponenta 1

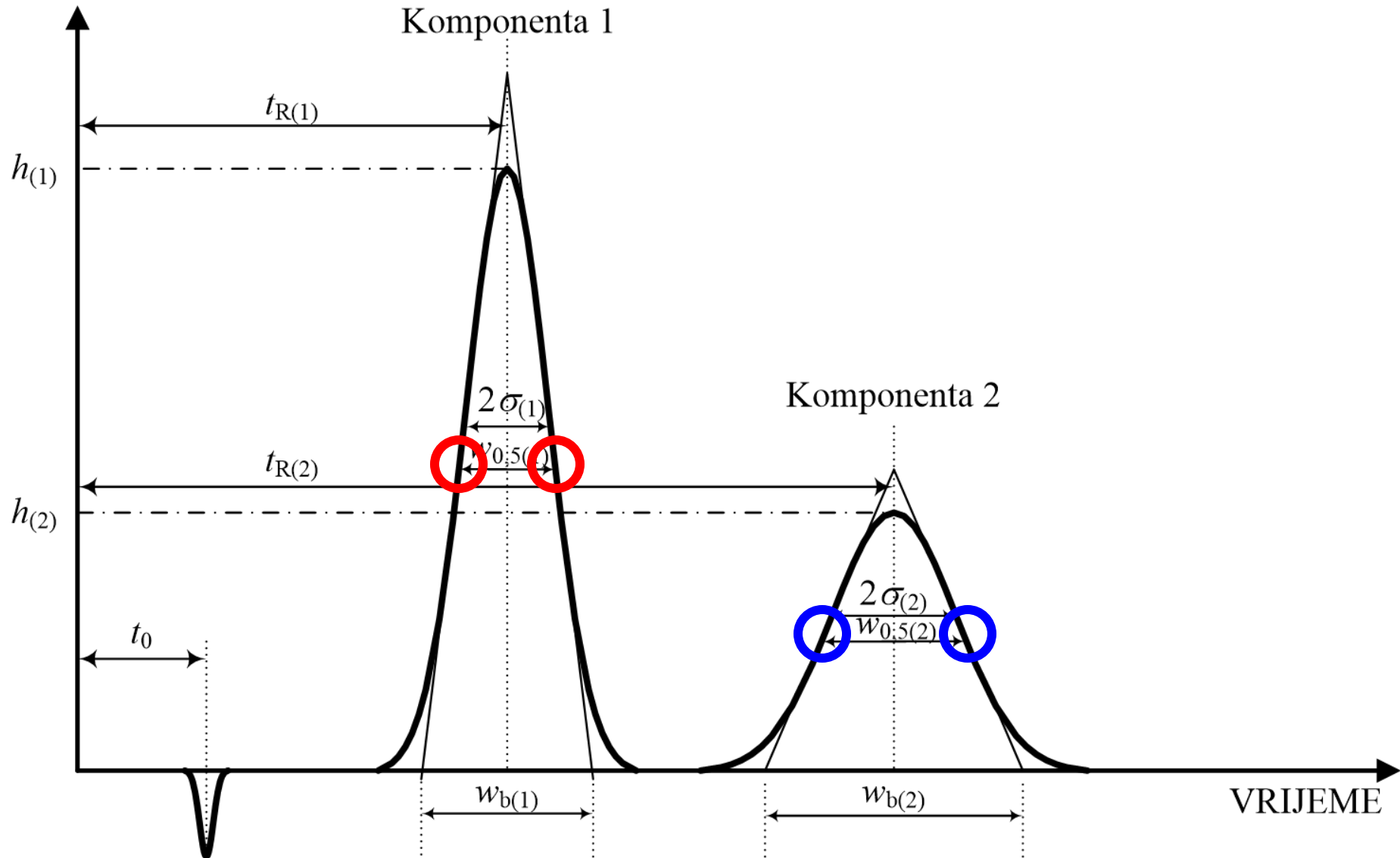


Komponenta 2

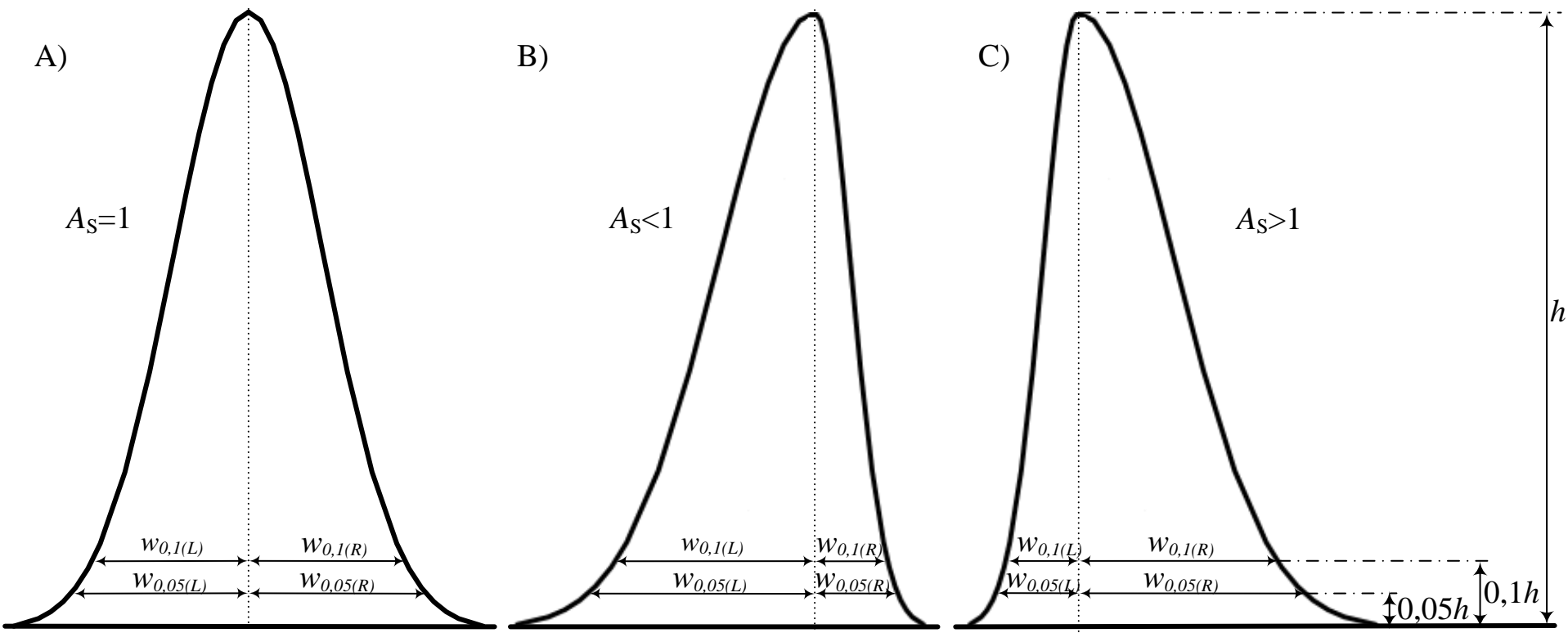
$$R_S = 2 \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{(w_{b_1} + w_{b_2})}$$

ODZIV DETEKTORA

Komponenta 1



$$R_S = 1,18 \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{w_{0,5_1} + w_{0,5_2}}$$



## Asimetrija kromatografskog pika

$$A_S = \frac{b}{a}$$

## **b) Razrjeđivanje**

$$n_1 = n_2$$

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2$$

## **c) Koncentriranje**

- uparavanje
- membranske tehnike

## **d) Podešavanje pH područja otopine**

# PODEŠAVANJE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE

---

**PUFERI: sustavi koji održavaju konstantan pH otopine.**

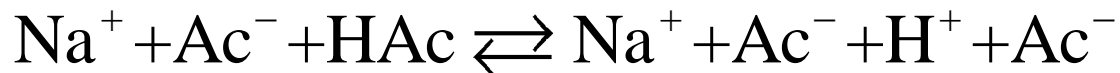
$$pH = pK_{\text{K}} + \log \frac{c(\text{baze})}{c(\text{kiseline})}$$

# PODEŠAVANJE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE

---

## Puferi u kiselom području (NaAc/HAc)

$$pK_K (\text{NaAc/HAc}) = 4,6$$

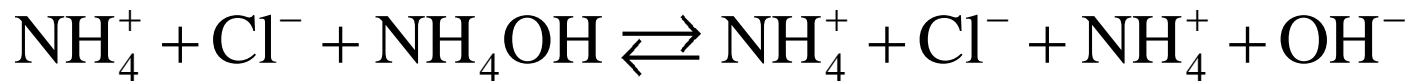


# PODEŠAVANJE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE

---

## Puferi u lužnatom području ( $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ )

$$pK_K (\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}) = 9,2$$



# Tvrdoća vode

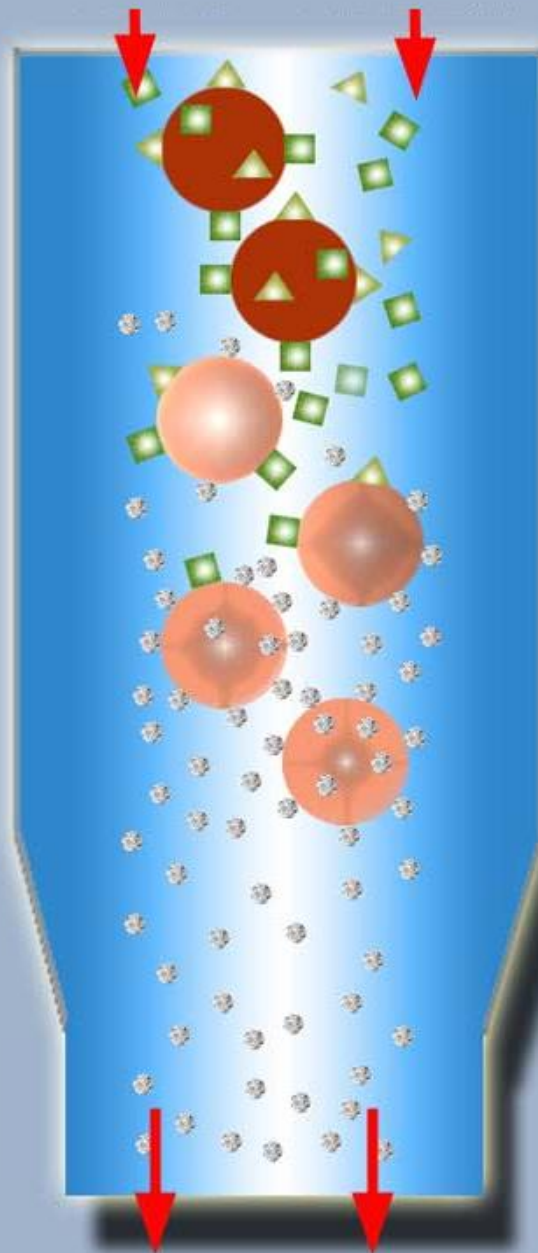
## Na uzorku vode izvode se sljedeća određivanja:

- ❖ UKUPNA TVRDOĆA ( $T_H$ ) → ukupna koncentracija kalcija i magnezija
- ❖ KALCIJEVA TVRDOĆA → ukupni sadržaj kalcijevih soli
- ❖ MAGNEZIJEVA TVRDOĆA → ukupni sadržaj magnezijevih soli
- ❖ KARBONATNA TVRDOĆA ( $T_{AC}$ ) → suma alkaliteta karbonata i bikarbonata
- ❖ ALKALIMETRIJSKI TITAR ( $T_A$ ) → mjeri se samo sadržaj karbonata
- ❖ SADRŽAJ SLOBODNOG  $CO_2$
- ❖ STALNA ILI NEKARBONATNA TVRDOĆA (P)
  - tvrdoća koja ostaje nakon što je voda prokuhana ( $T_H - T_{AC}$ )
  - mjeri se sadržaj kalcij i magnezij sulfata
- ❖ PRIVREMENA TVRDOĆA → razlika između ukupne i trajne tvrdoće ( $T_H - P$ )


Jedinica tvrdoće: mmol/L



**TVRDA VODA**



**MEŠANJE**  
**VODE**

-  Zauzeto zrno izmjenjivača
-  Nezauzeto zrno izmjenjivača
- ++   $Mg^{2+}$
- ++   $Ca^{2+}$
- +   $Na^+$

**MEKA VODA**

# Dijagram toka priprave uzorka za kemijsku analizu



# LITERATURA

---

1. Z. Šoljić, Osnove kvantitativne kemijske analize, Sveučilišna naklada, Zagreb, 1991.
2. M. Kaštelan-Macan, Analitička kemija, I dio, Sveučilišna naklada, Zagreb, 1991.
3. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, Osnove analitičke kemije, 1. izd., Školska knjiga, 1999.
4. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, I dio, 9. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1995.
5. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, II dio, 9. izd., Školska knjiga, Zagreb, 1995.
6. W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic Chemistry, Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3. izd., Wiley, New York, 1996.
7. M. Kaštelan-Macan, M. Petrović, Analitika okoliša , Hinus i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.