

Eks. på besvarelse eksamen KJ2050 høsten 2007

1a) Ved bestemmelse av Ca^{2+} i en væsmaprøve kan man utføre titreranalyse med EDTA direkte dersom det ikke finnes store mengder interfererende stoffer i prøven. Dersom dette er til felle gjøre analysen på følgende måte:

Først må man ha en standardisert EDTA-løsning å titrere med.
Standard EDTA.

Først EDTA løses i vann og fortynnes til kjent volum med kokt, destillert vann.
Standard Ca^{2+} .

Innstilles EDTA med CaCO_3 , en primær standard. Fast CaCO_3 løses i så lite HCl som mulig, CO_2 kokes ut. Fortynnes med kokt, destillert vann.

Innstilling

Ca^{2+} -løsning tilsettes ammoniumbuffer, Mg-EDTA og Eriochrome Black T indikator. Titreres med EDTA fra rød til blå farge.

Prøve med Ca^{2+} .

Prøven tilsettes ammoniumbuffer og Eriochrome Black T (+ Mg-EDTA dersom prøven er fri for kationer som binder Eriochrome Black T bedre enn Ca^{2+}).

Varmes til 60°C og titreres med EDTA fra rød til blå farge.

Alle fortynninger som utføres gjøres med ^{utkokt} vann, dette er for å eliminere CO_2 , som kan virke interfererende i analysen.

CO_2 kan senke pH, noe som kan føre til utfelling av kationer som hydroksider eller kan felle kationer direkte som karbonater.

In annen interfererende faktor som kan gi utslag i analysene
• andre kationer som også kompleks binder i EDTA.

Dersom disse felles som hydroksider ved lavere pH enn Ca^{2+} , kan man øke pH-en slik at disse felles mens Ca^{2+} ikke påvirkes.

Dersom man for eksempel har Mg^{2+} i prøven:

Prøven tilsettes NaOH som feller Mg^{2+} som $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Som indikator benyttes Calconkarbonsyre. Titreres med EDTA fra rød til blå farge.

Interfererende kationer kan føre til en positiv titerfeil, altså at man titrerer forbi ekvivalenspunktet for Ca^{2+} .

$$b) [\text{Ca}^{2+}] = 0,03 \text{ M} \quad \frac{[\text{H}^+][\text{X}^{4-}]}{[\text{HX}^{3-}]} = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

$$[\text{EDTA}] = 0,06 \text{ M}$$

$$\text{pH} = 12 \Rightarrow [\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-12} \text{ M}$$

$$[\text{CaX}^{2-}] = 0,02 \text{ M}$$

$$\frac{[\text{CaX}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{X}^{4-}]} = 5 \cdot 10^{10}$$

↓

EDTA er $\frac{0,06}{0,03} = 2 \times$ sterkere enn Ca^{2+} . Ved utgangspunktet i et Ca^{2+} -volum på 10 mL brukes derfor $\frac{10}{2} = 5 \text{ mL}$ EDTA for å binde all Ca^{2+} .

Dette gir et totalvolum på 15 mL og en fortyning faktor som er $\frac{10}{15} = \frac{2}{3}$. $0,03 \text{ M} \cdot \frac{2}{3} = 0,02 \text{ M}$

$$\text{Ved gjenværende } [\text{Ca}^{2+}] = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Finnes først $[\text{X}^{4-}]$

$$\frac{[\text{CaX}^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{X}^{4-}]} = 5 \cdot 10^{10}$$

$$\frac{0,02}{1,5 \cdot 10^{-7} [\text{X}^{4-}]} = 5 \cdot 10^{10}$$

$$[\text{X}^{4-}] = \frac{0,02}{1,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{10}}$$

$$[\text{X}^{4-}] = 2,67 \cdot 10^{-6}$$

Finnes $[HX^{3-}]$

$$\frac{[H^+][X^{4-}]}{[HX^{3-}]} = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

$$\frac{1 \cdot 10^{-12} \cdot 2,67 \cdot 10^{-6}}{[HX^{3-}]} = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

$$[HX^{3-}] = \frac{1 \cdot 10^{-12} \cdot 2,67 \cdot 10^{-6}}{5,5 \cdot 10^{-11}}$$

$$[HX^{3-}] = 4,85 \cdot 10^{-8}$$

Finnes titrerfeil

$$T = (([HX^{3-}] + [X^{4-}]) - [Ca^{2+}]) \cdot V$$

$$T = ((4,85 \cdot 10^{-8} + 2,67 \cdot 10^{-6}) - 1,5 \cdot 10^{-7}) \cdot V$$

$$T = 2,57 \cdot 10^{-6} V$$

Finnes titrerfeil i %

$$\frac{2,57 \cdot 10^{-6} V \cdot 100\%}{0,02x} = 1,28 \cdot 10^{-2} \%$$

Metoden gir en lav titrerfeil og fungerer derfor bra.

Ved ekvivalenspunktet.

Ekvivalenspunktet er der mengde til satt titrand er kjemisk
ekvivalent med mengdeanalytt i prøven.

$$T = 0 \text{ n\aa}r [Ca^{2+}] = [HX^{3-}] + [X^{4-}]$$

Finnes $[HX^{3-}]$ uttrykt som funksjon av $[X^{4-}]$

$$\frac{[H^+][X^{4-}]}{[HX^{3-}]} = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

$$\frac{1 \cdot 10^{-12}[X^{4-}]}{[HX^{3-}]} = 5,5 \cdot 10^{-11}$$

$$[HX^{3-}] = \frac{1 \cdot 10^{-12} [X^{4-}]}{5,5 \cdot 10^{-11}}$$

$$[HX^{3-}] = 1,82 \cdot 10^{-2} [X^{4-}]$$

Finnes $[X^{4-}]$ uttrykt som funksjon av $[Ca^{2+}]$

$$[Ca^{2+}] = [HX^{3-}] + [X^{4-}]$$

$$[Ca^{2+}] = 1,82 \cdot 10^{-2} [X^{4-}] + [X^{4-}]$$

$$[X^{4-}] = \frac{[Ca^{2+}]}{1,0182}$$

Finnes $[Ca^{2+}]$

$$\frac{[CaX^{2-}]}{[Ca^{2+}][X^{4-}]} = 5 \cdot 10^{10}$$

$$\frac{0,02}{[Ca^{2+}][Ca^{2+}]} = 5 \cdot 10^{10}$$

$$[Ca^{2+}]^2 = \frac{0,02 \cdot 1,0182}{5 \cdot 10^{10}}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{0,02 \cdot 1,0182}{5 \cdot 10^{10}}}$$

$$[Ca^{2+}] = 6,08 \cdot 10^{-7} M$$

I forhold til den oppgitte gjennomsnittlige Ca^{2+} -konsentrasjonen er den teoretiske litt høyere. Det vil si at man har litt rest forbi ekvivalenspunktet (overtitrest).

Dersom $pH=11$ blir $[Ca^{2+}]$ ved ekvivalenspunktet $6,87 \cdot 10^{-7} M$. Titreringsresten blir $3,01 \cdot 10^{-6} M$ eller $1,50 \cdot 10^{-2} \%$ altså større enn ved $pH=12$. Titreringen bør altså utføres ved $pH=12$.

for å stoppe titreringen nærmest mulig ekvivalenspunktet.

2a) Iodometrisk titring av kobber.

Cu-løsning tilsettes overskudd av iodid (I^-). Cu felles og det dannes en stokiometrisk relatert mengde iod (I_2). Iod titreres med standard $S_2O_3^{2-}$ og stivelse som indikator.

$S_2O_3^{2-}$ -løsning

Fast $Na_2S_2O_3$ løses i vann. Fortynner til kjent konsentrasjon.

Standard I_2 -løsning

Fast KI_2O_3 løses i vann. Tilsetter overskudd KI og fortynner til kjent konsentrasjon med destillert vann.

Innstilling av $S_2O_3^{2-}$ -løsning

I_2 -løsning titreres med $S_2O_3^{2-}$. Først til svak gul. Deretter tilsettes stivelse og titreringen fortsetter fra mørk blå til fargeløst.

Bestemmelse av kobber.

Cu^{2+} -løsning kokes med dest. vann og HCl til dannelse av hvit gass (SO_2). NH_3 tilsettes til dannelse av blått kobberkompleks.

HCl tilsettes til farge forsvinner + litt overskudd.

Løsningen titreres med $S_2O_3^{2-}$ til svak gul. Stivelse tilsettes og titreringen fortsetter fra mørk blå til fargeløst. For skarpe endepunkt kan fast $KSCN$ tilsettes like før endepunkt nås.

Titreringen med I_2 foregår etter reaksjonslikningen



2b. Elektrogravimetrisk bestemmelse av kobber.

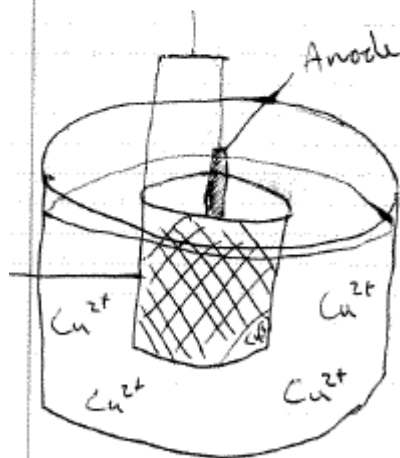
To platina elektroder benyttes. Den største brukes som katode (her skjer reduksjon og deponering). Katoden vaskes i HNO_3 , destillert vann og aceton før den tørkes og veies.

Prøven som skal analyseres fortynnes med destillert vann og tilsettes svovelsyre og salpetersyre.

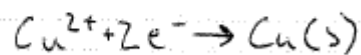
Elektrolyse kjøres med en spenning mellom 3 og 4 V.

Først utføres elektrolysen i en time, deretter tilsettes urea før elektrolysen utføres i en halvtime til.

Katoden tas deretter opp og vaskes med destillert vann og ren aceton. Katoden tørkes og veies. Mengden kobber bestemmes ved vekt differansen på katoden før og etter deponering/elektrolyse.



Ved katoden reduseres kobberioner til metallisk kobber etter reaksjonen



Begge analysemetodene for kobber har styrker og svakheter. Titreringsanalysen er svært nøyaktig dersom man kjenner reagenskonsentrasjonene. Det er viktig at man får fjernet all NO_3^- ved koking med syre, ellers vil man ikke registrere all kobber i prøven og få feil resultat. Dette fordi kobber vil foreligge bundet i komplekser som ikke brytes av den iodometriske analysen. I tillegg kommer volumetriske feil som kan gi feil fordi man antar annen reagenskonsentrasjon enn den reelle.

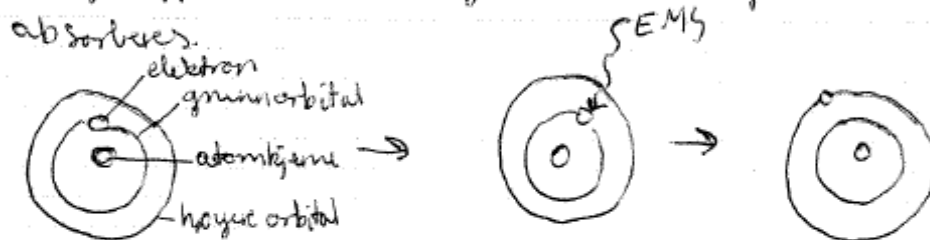
I den gravimetriske analysen er det også en del feilkilder, men disse kan kanskje i større grad unngås ved at man kjenner løsningen man analyserer. Deposering av andre stoffer på katoden kan føre til feil vekt. Komplekserende stoffer i løsningen kan hindre kobberet i å reduseres. Det kan også være vanskelig å vite når deposeringen er ferdig. På den andre siden er metoden enkel og krever lite arbeid.

Hvilken metode som er den beste er vanskelig å si. Dette kommer nok an på hvor mye tid og kjemikalier man har, hva løsningen inneholder og hva man har mulig het til å gjøre med den før analysen.

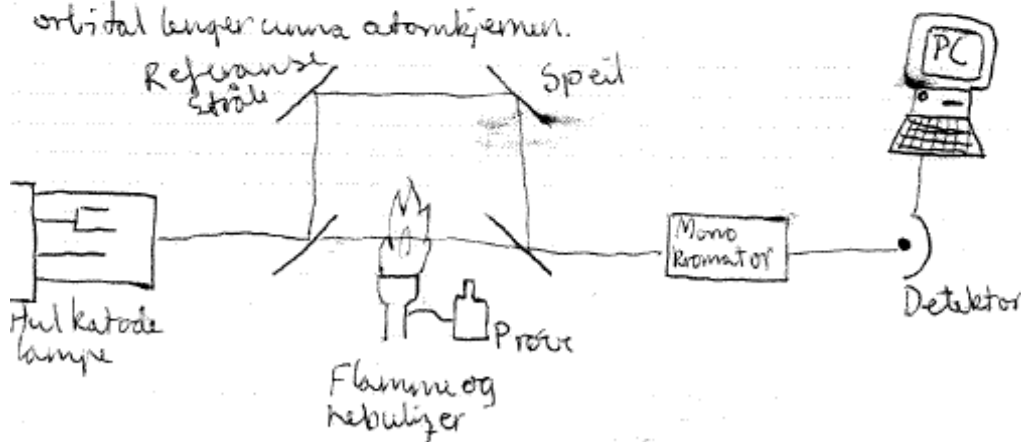
3a) For å kartlegge metallforurensningen fra fabrikkene kan man sette ut DGT-enheter i elva i varierende avstand fra fabrikkene. DGT (diffusion gradients in thin films) består av et filter, en hydrogel og en ionebytter og er små prøvetakere som tar opp ioner via diffusjon. Ved å la disse stå i elva over tid og analysere innholdet regelmessig vil man kunne se noe om tidspunktet ved utslippene. De forskjellige plasseringene i elva forteller om det geografiske omfanget av utslippene. Prøvetakingsperioden bør være nok så lang, kanskje opp mot et år for å kartlegge hvordan variabler som O_2 -innhold i elva, temperatur, vannføring osv. virker inn på metallkonsentrasjonene. DGT-enheter analyseres ved at ionene på ionebytteren løses ut med syre og analyseres på ICP-MS. I tillegg til målingene i elva bør det gjøres analyser på avfall direkte fra fabrikkene for å kunne fastslå om fabrikkene er den eventuelle synderen.

b) Atomabsorpsjonspektrofotometri er en metode som analyserer mengde av et gitt element i en vædlig prøve, på bakgrunn av at elementets atomer er i stand til å svekke spesifikke bølgelengder av elektromagnetisk stråling ved absorpsjon av fotoner.

Atomer absorberer fotoner ved å gå fra en grunntilstand til en eksitert tilstand. Kun fotoner med en energi som svarer til energidifferansen mellom grunntilstand og eksitert tilstand absorberes.



Ved absorpsjon av foton går elektron fra grunntilstand til orbital lenger unna atomkjernen.



- Hull katode lampen er en lyskilde som enten er belastet med elementet eller spesielle for eller har en katode av elementet. For måtte man ha en lampe pr. element. Lampen produserer

element spesifikk stråling ved emisjon fra atomene av et gitt element.

- Den vædrlige prøven gjøres om til en aerosol/spray i nebulisatoren og sprøytes inn i flammen der prøven atomiseres.
- Elektromagnetisk stråling av en gitt intensitet går gjennom prøven og intensiteten svekkes dersom atomer av elementet det analyseres for er til stede.
- Lyset går gjennom en monokromator som isolerer stråling av bølglengde spesifikk for elementet.
- Lyset treffer en detektor som gjør om lysintensiteten til et målbart elektrisk signal.
- en PC benyttes for å beregne konsentrasjonen av elementet fra forholdet mellom intensiteten på den opprinnelige strålingen og strålingen som treffer detektor.
- en referansestråle som ikke passerer flammen benyttes for å kartlegge baselinje data som det korrigeres for når konsentrasjon beregnes.

I tillegg til denne finnes det også flammenløse versjoner av AAS, som f. eks. grafittovn.

AAS benyttes ofte i analyser av tungmetaller, der man er ute etter å finne totalkonsentrasjon i en prøve.

AAS kan brukes i rutineanalyser der man skal bestemme et stort antall elementer (f. eks. i overvåking av produksjon).

Tekniker	Detekteringsgrense	Analyserer hva?
Flamme AAS	ppm	Total mengde
Synlig abs orbjonspektrometri	ppm	Andel som kan absorberer synlig l
ICP-MS	PPb-ppt	Totalmengde, isotoper
Strippingdifferensialpuls voltammetri	ppm-ppt	friløst, lett løselige Komplek
Potensiometri	ppm	Mengde som kan under reaksjon ved elektrodover flate

4a) I fellingstitreringer er det viktig at fellingen er

- ren
- kvantitativ
- filtrerbar
- de stokiometriske forholdene er velkjente

At fellingen er ren er viktig fordi man ellers vil få et produkt med ukjent sammensetning. Den ukjente sammensetningen gjør at man vil få feil resultat ved beregning av mengde basert på antatt rent brennfalt. I løsnings kan forurensning av fellingen skje ved etterfelling (felling av andre stoffer når analysesubstratet felles), okklusjon (det dannes rom inne i krystallene som felles, disse kan inneholde væske og dermed gi feil vekt) og adsorpsjon til overflaten av partikler.

For adsorpsjon gjelder det at

- adsorpsjon sker med konsentrasjon og ladning av et gitt ion i løsning
- de ionene som danner mest stabile kompleks med gitterionene på partikkelen adsorberes best
- ioner med ioneradius som ligner gitterionenes vil adsorberes lettere enn andre

Når det gjelder at fellingen er kvantitativ gjelder dette også forurensning som over. For å kunne beregne korrekt konsentrasjon av en analytt på bakgrunn av vekt er det viktig at brennfallet man veier har den sammensetningen

man antar i beregningene.

At fellingen skal være filtrerbar er en fordel fordi dette gjør det enklere å vaske og rense for urenheter. Store partikler er lettere å filtrere enn små. Ved overmetning av løsningen og lave temperaturer vil fellingen skje raskt og gi små krystaller. Ved å holde overmetningen lav (små reagenskonsentrasjoner) og temperaturen høy, felles krystallene saktere og de blir større. Overmetningen kan beregnes fra

formelen: $\text{Overmetning} = \frac{\text{konsentrasjon} - \text{metningskonsentrasjon}}{\text{metningskonsentrasjon}}$

De stœkio metriske forholdene må være veldefinerte for at man skal kunne beregne seg til bakte til mengde analytt fra vekten av fellingen. Dersom man ikke vet hvor mye reagens som forbrukes i dannelsen av fellingen, har man ikke ingen mulighet til å finne analyttmengden.

b) Volhard og Mohr titreringer er blant de mest kjente og brukte fellingstitreringene.

Volhard titrering

Man bestemmer Ag^+ (sølvs) ved titrering med SCN^- (tiocyanat) og et kompleks med Fe^{III} som indikator. Titreringen utføres i surt miljø.

Mohr titrering

Man bestemmer Cl^- og andre halogenider ved titrering med Ag^+ og kromat som indikator. Utføres ved nøytral pH for å

hindre dannelsen av Ag_2O og dikromat.

Oppgave 5. (10p)

Kryss av for riktig eller uriktig påstand

	Riktig	Galt
Ved jod titrering i basisk miljø kan følgende forstyrrende reaksjon skje; $I_2 + OH^- \rightleftharpoons IO^- + I^- + H^+$	X	
Innstilling av jod ved tiosulfat er gjeven ved reaksjonen; $2 I^- + 2 S_2O_3^{2-} \rightarrow I_2 + S_4O_6^{2-}$		X
Jern(III) danner rødfarga kompleks med tiocyanat som kan utnyttes til spektrofotometrisk bestemming av treverdige jern.	X	
Den spektrofotometriske analysen nemnt over må forgå i sterkt basisk miljø for å hindre hydrolyse.		X
Ein måte å bestemme sulfat på er å felle det som BaSO ₄ .	X	
DGT står for Diffusion Gradients in Thin films	X	
DGT er ikkje ein analyseteknikk i seg sjølv, men ein form for prøvetaking.	X	
I kromatografi nyttast anionbyttere til å skilje metall kompleks på bakgrunn av deira stabilitet, mens organiske og uorganiske kompleks kan separerast ved kationbyttere.		X
Oppløysningen (R _s) mellom to toppar i et kromatogram avtar med roten av plattallet (N).	X	
Ved spesieringstudier kan kromatografiske metodar innverke på spesiellevektene og endre desse.	X	