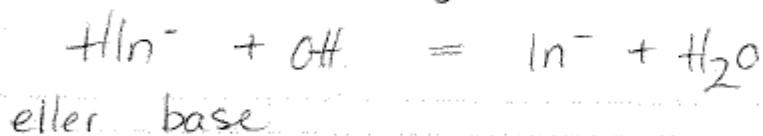


Løsningsforslag eksamen KJ2050 våren 2007

Oppg. 1a)

Ulike indikatorer har omslagspunkt ved ulike ptt-verdier fordi indikatorer selv er svake organiske syrer eller baser med forskyvlig likevektskonstant. (syre/base konst)

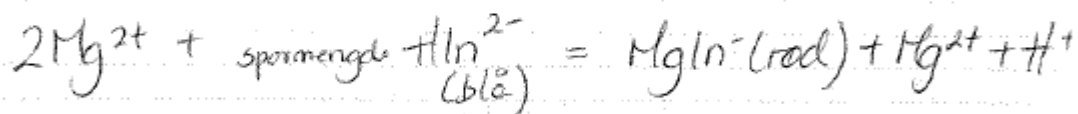
Indikatorene vil donere/akseptere protoner ved forskyv. ptt-verdi avhengig av til hvilken grad likevektstrykket for indikatoren forskyves til høyre. Felis for en indikator som er en svak organisk syre:



Det er normalt å operere med omslag på ± 1 ptt enhet fordi fargeskifte for en indikator er en gradvis overgang fra en farge til en annen. (men dette er/kan være vanskelig å oppfatte med øyet)

forts oppg 1b

Som indikator i en EDTA-titrering der Ca^{2+} og Mg^{2+} foreligger i samme prøve, benyttes Eriochrome Black T (Eno T). Denne indikatoren binder til Mg^{2+} og ~~er~~ blir ~~blå~~ rød



Ca^{2+} binder sterkere til EDTA enn Mg^{2+} og vil bindes først. Da ^{all} Ca^{2+} er bundet vil Mg^{2+} bindes til EDTA og dermed løses fra indikatoren (forde Mg^{2+} binder sterkere til EDTA enn til Eno T). Da Mg^{2+} løses fra indikatoren får vi omslag fra rødt til blått.



Ettersom Ca gir et noe udefinert endepunkt da Eno T benyttes tilsettes et lite overskudd Mg-EDTA til løsningen for titring av en kalsiumløsning.

Siden Ca^{2+} danner sterkere kompleks til EDTA enn Mg^{2+} vil Mg^{2+} løses fra EDTA og bindes til indikatoren

forts oppg 1b

Fremgangsmåte for et slikt forsøk:

EDTA kontrollinnstilles som sagt mot CaCO_3 . Primærstandarden CaCO_3 tillegges ved å veie ut fast, tørket CaCO_3 og tilsette noe destillert vann og saltsyre, HCl.

Løsningen kokes for å fjerne dannet CO_2 .

EDTA-løsningen tillegges ved å veie ut tørket fast EDTA, løse og fortynne ~~med~~ ^{deionisert} vann.

Man tar så ut en viss mengde kalsium-løsning, tilsetter ammoniumbuffer (pH=10), litt Mg-EDTA og Erio T. Denne titreres mot EDTA ~~fra~~ ^{til} omslag fra rødt til blått.

For å øke nøyaktigheten av forsøket titreres tre paralleller.

Da EDTA-løsn er ferdig innstilt kan vannproven titreres. Det pipetteres ut en viss mengde og tilsettes ammoniumbuffer og Erio T.

Det titreres ~~fra~~ ^{til} omslag fra rødt til blått, og også nå titreres tre paralleller.

Ca og Mg binder til EDTA (H_2Y^{2-}) slike:



forts oppg. 1b

Man har nå bestemt både Ca^{2+} og Mg^{2+} .

For å bestemme bare Ca^{2+} tilsettes NaOH til vannprøven. ~~Det~~ Da felles Mg^{2+} som $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Man må da benytte en annen indikator - calconkarbonsyre - fordi, som nevnt så gir bruk av Erio T et noe udefinert endepunkt. Det titreres også nå tre paralleller. Mg^{2+} kan bestemmes på differanse.

Interferenser:

Siden EDTA binder til de fleste metallioner vil andre metallioner i løsningen kunne interferere. Hvis man f.eks. titrerer en drikkevannsprøve vil det være mulig interferens fra metallioner det finnes mye av i drikkevann f.eks. Zn .

Det er også viktig å bruke deionisert vann i en tilføyningen av EDTA-løsningen slik at illeke ioner i vannet binder til EDTA. CO_2 -fritt vann er også viktig. Dette for å opprettholde en stabil pH-verdi.

forts. oppg 2050

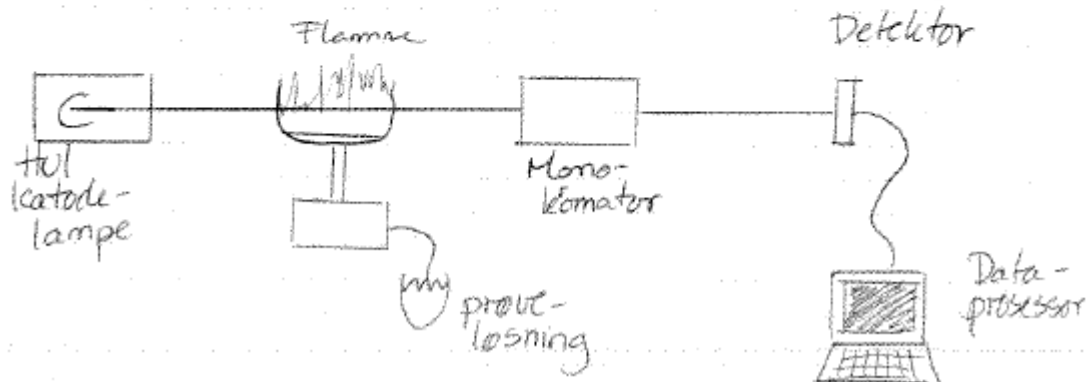
Dette tilleges ved å koke destillert vann i noen minutter og ~~sette~~ sette på en kork med et rør fylt med Ascante under avkjølingen. Ascante absorberer CO_2 .

Andre interferenser kan være ulike urenheter i utstyret som benyttes som påvirker løsningene på forskjylt måte ved at de enten påvirker pH eller binder til EDTA.

Oppgave 2a

AAS benyttes for å bestemme konsentrasjonen av et visst metall i en prøve. For at AAS skal kunne benyttes må prøven være på væskeform.

Prinsippskisse for AAS (med flamme)



forts oppg 2a

Prøven suges opp fra beholderen og omdannes til en atomsløy i atomiseringscellen.

Atomsløyen føres ut i flammen og atomene absorberer lys fra katodelampen.

Absorbansen^(A) er gitt ved Beers lov:

$$A = \log \frac{P_0}{P} = abc$$

der

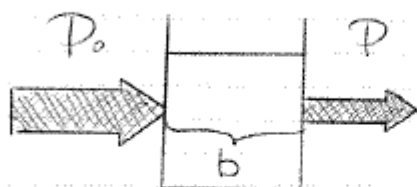
P_0 = lysintensiteten før absorpsjon

P = — — — etter — — —

b = ~~prøvecellens~~ prøvecellens lengde

c = analyttkonsentrasjonen

a = absorptiviteten = ϵ hvis b er oppgitt i cm og c er oppgitt i mol/L



Det er viktig å påpeke at Beers lov egentlig gjelder for veldig fortynna løsninger, og at konsentrerte løsninger (som ofte benyttes) vil gi en viss feil som følge av dette.

Atomiseringscellen produserer atomer i grunn-tilstand og absorpsjonen av lys vil føre

forts oppg 2a

til at vi får atomer i en høyere eksitert tilstanden.

Den mest vanlige formen for AAS er flamme-AAS. En annen vanlig er elektrotermisk-AAS (med grafittovn). Prinsippet for sistnevnte er det samme, ^(som for flamme) men i stedet for flamme har vi en atomsky.

AAS brukes som sagt for bestemmelse av et visst metall i en prøve. Mest vanlig er analyse av tungmetaller. AAS kan måle forholdsvis lave konsentrasjoner, under 10^{-4} M.

Oppg. 2b

Potensiometri

For potensiometriske metoder tilføres ikke strøm. Man måler den spenningen som følge av ioneaktivitet i forhold til en referanseelektrode.

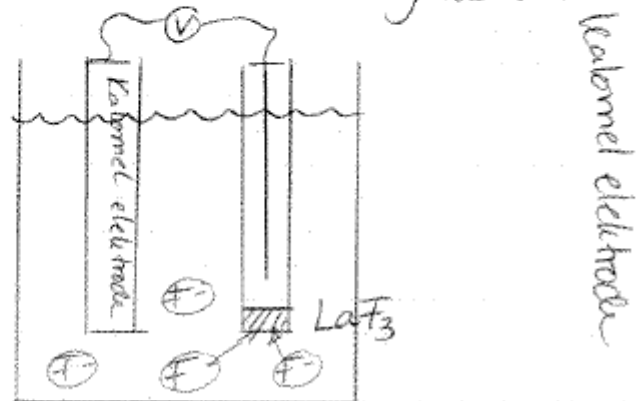
Man benytter to elektroder - en referanseelektrode, og en arbeidselektrode.

Referanse ~~elektrode~~ elektroden består felles av sølv eller kalomel. I arbeidselektroden finnes en membran som reagerer på ioneaktivitet. (er følsom for)

Et eksempel på ioneselektivelektrode er fluorsensitiv elektrode, som brukes for f.eks. bestemmelsen av fluorid i drikkevann.

Den fluorsensitive elektroden har en membran av lantanfluorid dopet med europiumfluorid. Som ref. elektrode benyttes en

Prinsippskisse



forts oppg 2b

Desuene er ikke ioneselektive elektroder så selektive som man kunne ønske. De reagerer gjerne på ioneaktiviteten til ioner med lignende fysiske egenskaper som de vi ønsker å analysere. I tillegg vil løsninger med forskjellig konsentrasjon ha forskjellig ionestyrke, noe som skaper avvik \neq fra linearet i kalibreringskurven vi må lage før analysen av den ukjente prøven. Dette problemet kan imidlertid løses ved å tilsette en ^{like mengde} buffer kalt TISAB (= total ionic strength adjustment buffer).

~~til~~ til alle prøveløsningene. Dette gir prøveløsningene en uniform ionestyrke.

Korreksjon;

Det tillates i voltammetri at det går en strøm i den elektrokjemiske kretsen. Denne strømmen måles som funksjon av det påtrykte potensialet.

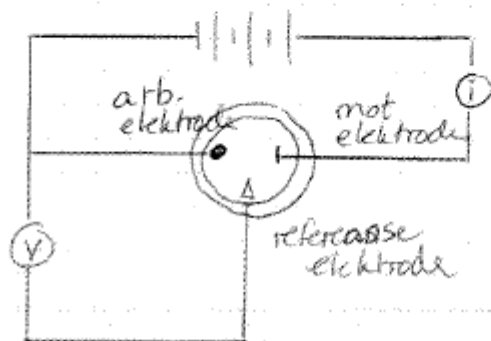
forts oppg. 2b

Voltammetri

Den sentrale forskjellen på potensiometri og voltammetri er at i voltammetri tilføres strøm. Strømmen fører til at det foregår redoksreaksjoner for stoffene i løsningen, og vi kan måle spenningen som følge av redoksreaksjonene. I voltammetri er det bare de løste ionene i løsningen som kan måles. Det betyr at det som foreligger som fast stoff ikke blir målt. Vi kan evt. løse dette i sterk syre før analysen foretas.

En annen viktig forskjell fra potensiometri er at vi ~~har~~ i tillegg til en arbeids- og referanse elektrode også har en mot-elektrode. Denne tillater strømmen å gå i systemet.

Prinsippskisse: strømkilde



forts. oppg 2b

En vanlig form for voltammetri er stripping voltammetri. Den foregår slik:

En stor negativ spenning påtrykkes arb. elektroden, og ~~de~~ de løste ionene reduseres - avsettes på elektroden. Så snus spenningen og man scanner mot en økende positiv spenning. Det som er avsatt på elektroden vil oksidere i forhold til potensialet (plassering i spenningsreluka).

Også i voltammetri må vi måle løsninger med høye konsentrasjoner først, og slik lage en kalibreringskurve.

Voltammetri benyttes i hovedsak til analyse av tungmetaller, og kan måle lave konsentrasjoner ($10^{-6} - 10^{-12}$ M)

Potensiometri benyttes til bestemmelse av ikke-metalliske ioner i løsning.

(F^- , Cl^- osv) ~~skilte~~

Korreksjon;

Potensiometri kan også brukes til å bestemme metallioner, men i større konsentrasjoner (normalt ikke under 10^{-6} M og dårlig selektivitet.

Oppg. 2c

Man kan skaffe seg informasjon om bio-tilgjengelighet ved å kombinere felles voltammetri - som gir informasjon om løste ioner - med en analysemetode som gir oss den totale konsentrasjonen - felles ICP-MS.

Bio-tilgjengelighet er de stoffer som er tilgjengelige for dyr og planter og som derfor kan akkumulere i næringskjeder.

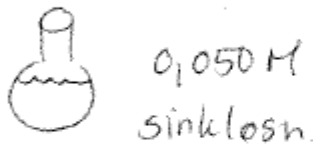
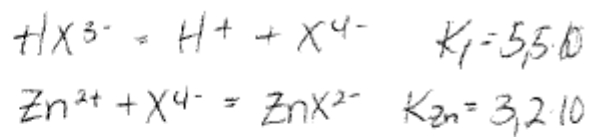
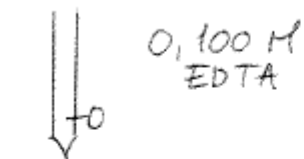
Voltammetri gir oss også info om metaller bundet i organiske forbindelser - disse ~~er~~^{er} spesielt lett for å akkumulere i næringskjeder.

Ved å innhente informasjon om den totale konsentrasjonen kan vi si noe om hvor mye som potensielt er tilgjengelig - og kan løses ved for eksempel forandringer i ulima.

Fordelen med å benytte ICP-MS framfor en annen metode som gir oss total konsentrasjon er at den gir info om isotoptallene til grunnstoffene - og dermed om det er radio-nuklider i løsningen.

(NB; Regneoppgaven gjennomføres på repetisjonstimen)

Oppgave 3a)



$$\text{pH} = 11$$
$$(\text{H}^+) = 10^{-11}$$

Antar 1 L sinkløsning:

$$n_{\text{Zn}} = n_{\text{EDTA}} = 0,050 \text{ mol}$$

$$V_{\text{EDTA}} = \frac{n}{c} = \frac{0,050 \text{ mol}}{0,1 \text{ mol/L}} = 0,5 \text{ L}$$

Totalt volum: 1,5 L

Konsentrasjon Zn-EDTA:

$$(\text{ZnX}^{2-}) = \frac{0,050 \text{ mol}}{1,5 \text{ L}} = 0,03333 \text{ M}$$

Konsentrasjonen til HX^{3-} er gitt ved

$$\frac{(\text{H}^+)(\text{X}^{4-})}{(\text{HX}^{3-})} = 5,5 \cdot 10^{-11} = \frac{10^{-11}(\text{X}^{4-})}{(\text{HX}^{3-})}$$

$$(\text{HX}^{3-}) = 0,1818 (\text{X}^{4-})$$

Titrerfeilen er gitt ved

$$T = ((\text{X}^{4-}) + (\text{HX}^{3-}) + (\text{ZnX}^{2-}) - (\text{ZnX}^{2-}) - (\text{Zn}^{2+})) \cdot v$$

$$= ((\text{X}^{4-}) + (\text{HX}^{3-}) - (\text{Zn}^{2+})) \cdot v$$

T antas like 0

forts oppg 3a

Gir

$$\begin{aligned}(\text{Zn}^{2+}) &= (\text{HX}^{3-}) + (\text{X}^{4-}) \\ &= 1,1818 (\text{X}^{4-})\end{aligned}$$

Beregning av kons av Zn^{2+}

$$\frac{(\text{ZnX}^{2-})}{(\text{Zn}^{2+})(\text{X}^{4-})} = \frac{0,03333}{(\text{Zn}^{2+}) \cdot \frac{(\text{Zn}^{2+})}{1,1818}} = 3,2 \cdot 10^{16}$$

$$(\text{Zn}^{2+}) = 1,1 \cdot 10^{-9}$$

Teoretisk gjenværende konsentrasjon av Zn^{2+} er $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ M}$

Relativ titerfeil (i prosent):

$$\begin{aligned}T\% &= \frac{n_{\text{m\ddot{a}lt}} - n_{\text{sann}}}{n_{\text{sann}}} \cdot 100\% \\ &= \frac{((\text{HX}^{3-}) + (\text{X}^{4-}) + (\text{ZnX}^{2-}) - (\text{Zn}^{2+}) - (\text{ZnX}^{2-})) \cdot V}{(\text{Zn}^{2+}) + (\text{ZnX}^{2-})} \cdot 100\% \\ &= \frac{((\text{HX}^{3-}) + (\text{X}^{4-}) - (\text{Zn}^{2+}))}{(\text{Zn}^{2+}) + (\text{ZnX}^{2-})} \cdot 100\%\end{aligned}$$

$$\underline{(\text{Zn}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-6} \text{ M}}$$

$$\frac{(\text{ZnX}^{2-})}{(\text{Zn}^{2+})(\text{X}^{4-})} = 3,2 \cdot 10^{16} = \frac{0,03333}{1 \cdot 10^{-6} (\text{X}^{4-})}$$

$$(\text{X}^{4-}) = 1,04 \cdot 10^{-12}$$

→ EDTA-konsentrasjonen

forts oppg 3a

$$T\% = \frac{\cancel{0,1818} \cdot 1,04 \cdot 10^{-12} + 1,04 \cdot 10^{-12} - 1,0 \cdot 10^{-6}}{\cancel{0,03333} + 1,0 \cdot 10^{-6}} \cdot 100$$
$$= -3,0 \cdot 10^{-3} \%$$

$$\underline{(Zn^{2+}) = 5,0 \cdot 10^{-6} M}$$

$$(X^{4-}) = 2,08 \cdot 10^{-13}$$

-> EDTA-kons

(samme beregning
som forrige side)

$$T\% = -1,5 \cdot 10^{-2} \%$$

Relativ titerfeil ligger mellom $-1,5 \cdot 10^{-2}$
og $-3,0 \cdot 10^{-3}$ %. Det betyr at det er
undertitrert. Titerfeilen er liten, noe som
op tyder på at metoden er god.

Andre interfererende stoffer i dette tilfellet
er felling av $Zn(OH)_2$. Dette vil normalt
skje ved denne pH-verdien. For å unngå
dette kan en tilsette en buffer som hindrer
felling.

Andre metallioner i løsningen vil også
interferere ved at de bindes til EDTA

Oppg. 3b

En kan ikke benytte EDTA titring til å bestemme spormengder av metaller fordi titerfeilen for en slik analyse vil bli stor. Vi ønsker så liten titerfeil som mulig. Det vil også være tilnærmet håpløst å være nøyaktig hvis man skal titrere meget små konsentrasjoner. F.eks vil det bli vanskelig å tilsette riktig mengde i nærheten av endepunktet. Titreringsanalyse egner seg ikke for lavere konsentrasjoner enn 10^{-4} M.

Oppgave 4. (10p)

Kryss av for riktig eller uriktig påstand

	Riktig	Galt
Man bruker en sterk syre/base for å titrere en svak syre/base for å få skarpere endepunkt.	X	
I EDTA titreringer i basisk miljø brukes en buffer som samtidig binder metallionene i komplekser som er sterkere enn EDTA komplekset, for å hindre at metallioner felles.		X
Jern(III) danner rødfarget kompleks med tiocyanat som kan utnyttes til spektrofotometrisk bestemmelse av treverdig jern.	X	
Den spektrofotometrisk bestemmelse i utsagnet over må foregå i sterkt basisk miljø for å hindre hydrolyse.		X
Ledningsevne målinger i elvevann kan brukes til å bestemme spormengder av bly og kadmium.		X
I potensiometri er det i prinsippet mulig å bestemme kloridkonsentrasjon ved bruk av en sølvtråd som elektrode.	X	
Ved bestemmelse av kobber i elektrogravimetrisk analyse kan elektrogenerert nitritt hindre fullstendig elektrolyse av kobber, derfor tilsettes urea mot slutten av elektrolysen.	X	
I voltammetri bestemmes den elektrolabile fraksjonen av metaller	X	
Platetallet i kromatografi er kvadrat av retensjonstid / kvadrat av standardavvik av t_r .	X	
Oppløsningen (R_s) mellom to toppe i et kromatogram avtar med roten av plate-tallet (N).		X