

Gravimetrijske metode analize

Ancelj, Silvija

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Geotechnical Engineering / Sveučilište u Zagrebu, Geotehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:130:953999>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Geotechnical Engineering - Theses and Dissertations](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

SILVIJA ANCELJ

GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE

ZAVRŠNI RAD

VARAŽDIN, 2020.

Sazivam članove ispitnog povjerenstva
za _____ u _____ sa
Obranu ovog rada kandidat će izvršiti i pred
ispitnim povjerenstvom u Varaždinu
Varaždin, _____

Predsjednik
ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Igor Petronić

Članovi povjerenstva

- 1) Izv. prof. dr. sc. Anuša Ptiček Šimović
- 2) Dr. sc. Dragana Dogačić
- 3) Izv. prof. dr. sc. Nikola Sakro

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GEOTEHNIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE

KANDIDAT:

SILVIJA ANCELJ

Silvija Ancelj

MENTOR:

izv.prof.dr.sc. ANITA PTIČEK SIROČIĆ

KOMENTOR:

dr.sc. DRAGANA DOGANČIĆ

VARAŽDIN, 2020.



ZADATAK ZA ZAVRŠNI RAD

Pristupnica: SILVIJA ANCELJ

Matični broj: 2674 - 2016./2017.

NASLOV ZAVRŠNOG RADA:

GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE

- Rad treba sadržati:
1. Uvod
 2. Analitičke metode analize
 3. Gravimetrijske metode analize
 4. Zaključak
 5. Literatura

Pristupnica je dužna predati mentoru jedan uvezen primjerak završnog rada sa sažetkom. Vrijeme izrade završnog rada je od 45 do 90 dana.

Zadatak zadan: 16.03.2020.

Rok predaje: 03.09.2020.

Mentor:

Izv.prof.dr.sc. Anita Ptiček Siročić

Drugi mentor/komentor:

Dr.sc. Dragana Dogančić

Predsjednik Odbora za nastavu:

Izv.prof.dr.sc. Igor Petrović



IZJAVA O AKADEMSKOJ ČESTITOSTI

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE

rezultat mog vlastitog rada koji se temelji na istraživanjima te objavljenoj i citiranoj literaturi te je izrađen pod mentorstvom **izv.prof.dr.sc. Anite Ptiček Siročić** i komentorstvom **dr.sc. Dragane Dogančić**.

Izjavljujem da nijedan dio rada nije napisan na nedozvoljen način, odnosno da je prepisan iz necitiranog rada, te da nijedan dio rada ne krši bilo čija autorska prava. Izjavljujem također, da nijedan dio rada nije iskorišten za bilo koji drugi rad u bilo kojoj visokoškolskoj, znanstvenoj ili obrazovnoj ustanovi.

U Varaždinu, 31.08.2020.

Silvija Ancelj
(Ime i prezime)

Silvija Ancelj

(Vlastoručni potpis)

**IZJAVA MENTORA O POSTOTKU SLIČNOSTI ZAVRŠNOG RADA S VEĆ
OBJAVLJENIM RADOVIMA**

Izjavljujem i svojim potpisom potvrđujem da je završni rad pod naslovom

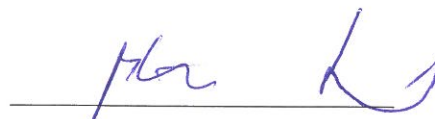
GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE

pregledan anti-plagijat programskim paketom PlagScan te da postotak sličnosti cjelovitog završnog rada, s već objavljenim radovima, ne prelazi 20 %, kao i da pojedinačni postotak sličnosti završnog rada sa svakom literaturnom referencom pojedinačno ne prelazi 5 %.

U Varaždinu, 31.08.2020.

izv.prof.dr.sc. Anita Ptiček Siročić

(Mentor)



(Vlastoručni potpis)

Sažetak

Gravimetrijska analiza je kvantitativna metoda čija je osnova određivanje mase analita pomoću analitičke vage, instrumenta visoke točnosti i preciznosti. Suština klasične gravimetrijske analize jest u tome da se spoj ili element, koji se nalazi u otopini, taloženjem prevodi u teško topljivi talog, koji se dalje filtriranjem odjeljuje od otopine. Izdvojen talog potom se ispire, suši ili žari te se mjeri njegova masa. Iz mase dobivenog taloga računa se masa analita.

Termogravimetrijska analiza je metoda toplinske analize kod koje se kontinuirano mjeri količina i brzina promjene mase uzorka kao funkcija temperature ili vremena u kontroliranoj atmosferi. Podaci mjerenja u termogravimetrijskoj analizi prikazuju se krivuljama koje se nazivaju termogrami, a oblik krivulje ovisi o uvjetima samog eksperimenta.

Elektrogravimetrija je metoda elektrolitičkog izlučivanja čistog metala na katodi, a uobičajena su dva načina elektrogravimetrijskog određivanja: uz stalnu struju te uz stalni potencijal radne elektrode.

Ključne riječi: analit, taloženje, gravimetrija, termogravimetrija, elektrogravimetrija

Abstract

Gravimetric analysis is a quantitative method based on the determination of the mass of an analyte using an analytical balance, which is an instrument of high accuracy and precision. The essence of classic analysis is that the compound or element, which is contained in a solution, is translated into a sparingly soluble precipitate through the process of precipitation, which is further separated from the solution by using filtration. The separated precipitate is then washed, dried or annealed and its mass is measured. The mass of the analyte is calculated from the mass of the obtained precipitate.

Thermogravimetric analysis is a method of thermal analysis in which the amount and rate of change of sample mass as function of temperature or time in a controlled atmosphere is continuously measured. Measurement data in thermogravimetric analysis are represented by curves called thermograms, and the shape of a curve depends on the conditions of the experiment itself.

Electrogravimetry is a method of electrolytic extraction of pure metal at a cathode and two methods of electrogravimetric determination are commonly used: with constant current and with the constant potential of a working electrode.

Key words: analyte, precipitation, gravimetry, thermogravimetry, electrogravimetry

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. ANALITIČKE METODE ANALIZE.....	2
2.1. Kvantitativne metode	2
2.2. Kvalitativne metode	15
3. GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE	17
3.1. Analitički signal.....	17
3.2. Analitička vaga	20
3.3. Taloženje	24
3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA).....	33
3.5. Elektrogravimetrija	35
4. ZAKLJUČAK.....	39
5. LITERATURA	40
Popis slika	43

1. UVOD

Analitička kemija je znanstvena disciplina čiji je zadatak istraživanje i primjena metoda za određivanje sastava tvari. Tvar ili materija kojom se čovjek koristi ili koja ga okružuje može biti jednostavna ili složena, a svaka od njih ima karakteristična svojstva prema kojima se razlikuje i na temelju kojih se može izdvojiti od drugih ili kemijski analizirati. Analitička kemija obuhvaća postupke kvalitativne i kvantitativne kemijske analize. Zadaća kvalitativne analize jest dokazivanje i utvrđivanje sastavnih dijelova nekog kemijskog elementa ili spoja, dok kvantitativna analiza daje numeričke podatke o količini analita u uzorku [1].

U kvantitativnoj kemijskoj analizi gravimetrija je jedna od metoda u kojoj analiza završava vaganjem produkta reakcije. Pritom se razlikuju dvije najvažnije vrste gravimetrijskih metoda: taložna metoda i metoda ishlapljivanja. Gravimetrijske metode koje se temelje na taložnim reakcijama najviše se primjenjuju, a da bi se neka reakcija mogla primijeniti u gravimetrijskoj analizi, potrebno je ispuniti zahtjeve, od kojih su najvažniji sljedeći:

1. zanemarivo mala topljivost taloga
2. mogućnost kvantitativnog odjeljivanja taloga od tekućine filtracijom
3. poznavanje kemijskog sastava taloga.

Iako se prema vrsti reakcije ne ubrajaju u kemijsku analizu, u gravimetrijske metode mogu se ubrojiti elektrogravimetrijske, u kojima se metali iz otopina metalnih iona izlučuju na elektrodama uz pomoć električne struje i pritom se važu.

Osnovne operacije gravimetrijske analize su taloženje, digeriranje taloga, filtriranje, ispiranje, sušenje ili žarenje taloga te vaganje. Gravimetrijska analiza nemoguća je bez upotrebe analitičke vage, instrumenta čije su odlike visoka točnost i preciznost te jednostavna upotreba.

Cilj ovog rada bio je objasniti postupke dobivanja uzoraka za analizu, glavne korake i potrebnu laboratorijsku opremu za gravimetrijsku analizu kao i ostale tehnike za mjerenje mase ispitivanog uzorka.

2. ANALITIČKE METODE ANALIZE

Kvantitativna i kvalitativna analiza dva su velika područja koja obuhvaća analitička kemija kao znanost o metodama za određivanje sastava tvari. Kvantitativna analiza daje numeričke podatke o količini analita u uzorku, dok se kvalitativnom analizom prikupljaju saznanja o kemijskom identitetu sastojka u uzorku [1].

2.1. Kvantitativne metode

Zadatak kvantitativne kemijske analize je odrediti količine u kojima su pojedine jednostavnije vrste ili elementi zastupljeni u nekoj složenijoj tvari [1]. Rezultati tipične kvantitativne analize dobivaju se mjerenjima, primjerice mjerenjem mase ili volumena uzorka za analizu ili određivanjem nekog svojstva koje je proporcionalno količini analita u uzorku [2].

Metode u kvantitativnoj kemijskoj analizi razlikuju se prema vrsti reakcija na kojima se temelji određivanje, svojstvima analita i načinu izvedbe. U skladu s navedenim, metode se dijele u tri osnovne skupine:

- kemijske (klasične) metode – najstarije metode analitičke kemije, koje se temelje na kemijskim reakcijama u vodenim otopinama
- fizikalne metode – temelje se na mjerenju fizikalnih svojstava ispitivane tvari
- fizikalno-kemijske metode – temelje se na mjerenju fizikalnih svojstava ispitivanih tvari koje su nastale kao produkti kemijskih reakcija.

Fizikalne i fizikalno-kemijske metode pogodne su za određivanje malih količina sastojaka i vrlo su brze, a za njihovu primjenu potrebni su skupi i vrlo složeni instrumenti [3].

Kvantitativna analiza sastoji se od nekoliko koraka, a to su:

1. tijek analize postupka
2. uzorkovanje
3. uklanjanje interferencija
4. priprema laboratorijskog uzorka
5. validacija

Tijek analize postupka

Prvi stupanj svake kvantitativne analize jest izbor metode kojom će se uzorak analizirati. Izbor metode nije lagan, jer prije svega zahtijeva iskustvo i domišljatost. Prilikom izbora metode za analizu važno je u obzir uzeti točnost, ekonomičnost te složenost uzorka i broj analita [2].

Na samom početku analize potrebno je jasno odrediti što se zapravo analizom želi postići, a definiranjem problema traže se odgovori na pitanja:

- Koje je područje koncentracije analiziranih sastojaka?
- Koji stupanj točnosti je poželjan?
- Koja su kemijska i fizikalna svojstva ukupnog uzorka?
- Koliko uzoraka treba analizirati?

Uzorkovanje

Početak svakog analitičkog rada i primarna informacija jest uzorak, koji mora karakterizirati cjelinu iz koje je uzet. Uzorak je sastavljen od analita i matrice, pri čemu je analit dio uzorka koji se u analizi obrađuje, a svi ostali sastojci uzorka koji se ne analiziraju predstavljaju matricu. Uzorak koji se analizira u laboratoriju zove se reprezentativni uzorak, a homogenost, sigurnost i stabilnost preduvjeti su za dobivanje reprezentativnog uzorka [1, 4].

Uzorkovanje je postupak koji se provodi kao svrha dobivanja uzorka. Uzorkovanje je nerijetko najteži dio analize, jer ako je loše izvedeno, može rezultirati najvećom pogreškom analitičkog sustava. Kako bi uzorkovanje bilo ispravno izvedeno, potrebno je definirati svrhu uzorkovanja i cilj te odgovarajuću kemijsku informaciju. Iz tog se razloga sastavlja plan za uzorkovanje kojim se određuje način uzimanja jednog ili više uzoraka u svrhu dobivanja korisnih informacija da bi se kasnije donijele ispravne odluke [1, 4].

Da bi se osiguralo dobivanje reprezentativnog uzorka, potrebno je:

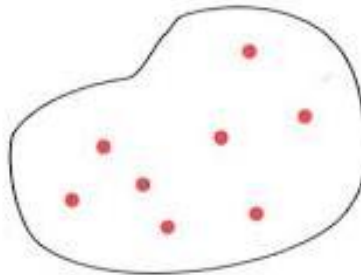
- identificirati uzorkovanu populaciju,
- omogućiti odgovarajući broj uzoraka,
- odrediti vrijeme i učestalost uzorkovanja,

- definirati plan uzorkovanja,
- ispravno provesti postupak poduzorkovanja.

Planovi uzorkovanja mogu se temeljiti na statističkom ili intuitivnom uzorkovanju. U statističkim se planovima uzorkovanja primjenjuje teorija uzorkovanja i slučajan izbor individualnih uzoraka, a znanje i iskustvo stručnjaka koji provode uzorkovanje temelj su intuitivnih planova uzorkovanja. Statističko planiranje uzorkovanja sastoji se od tri postupka:

- Slučajno uzorkovanje

Pojedinačni se uzorci izabiru pomoću računalom generiranih slučajnih brojeva, pri čemu je vjerojatnost da svi pojedinačni uzorci budu izabrani jednaka. Slučajno uzorkovanje pretpostavlja da su varijabilnosti uzorkovanog materijala zanemarive. Postupak i analiza rezultata su jednostavni, a najveći nedostatak je velik broj uzoraka (Slika 1.).

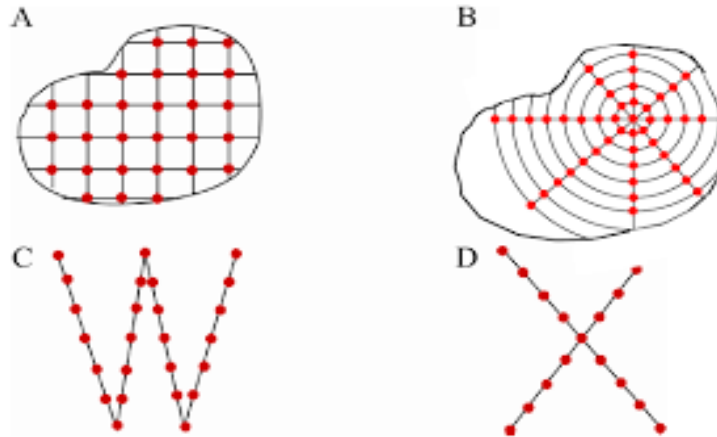


Slika 1. Slučajno uzorkovanje [5]

- Sustavno uzorkovanje

Sustavni plan uzorkovanja primjenjuje se kada se žele odrediti područja visoke koncentracije onečišćivala ili fenomen onečišćenja u nekom vremenskom intervalu. Uzorci se općenito uzimaju u adekvatnim vremenskim ili prostornim intervalima, a početna lokacija ili vrijeme izabire se slučajno. Položaji sljedećih mjesta uzorkovanja u pravilnim su razmacima unutar ispitivane populacije (Slika 2. A). Prilikom te vrste uzorkovanja uobičajeno je korištenje različitih mreža uzorkovanja. Kada je izvor onečišćenja, odnosno lokacija analita poznata,

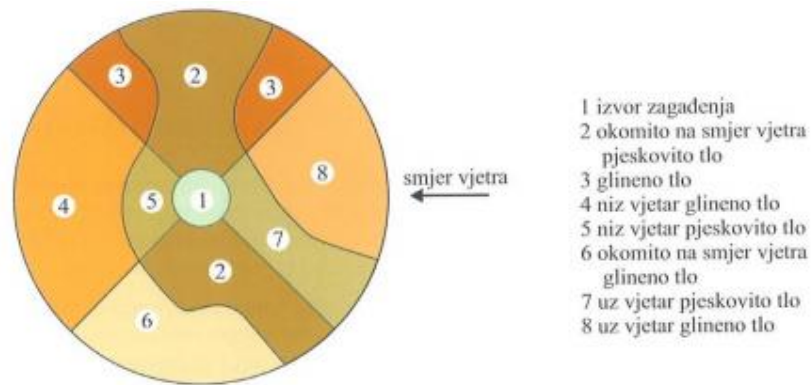
primjenjuje se predložak s koncentričnim kružnicama (Slika 2. B), a ako je potrebno prikupiti uzorke iz okoliša nekog velikog područja, primjenjuje se oblik mreže W ili X (Slika 2. C i D).



Slika 2. Primjeri mreža za sustavno uzorkovanje prostora [5]

- Slojevito uzorkovanje

Slojevito uzorkovanje je proces planiranja uzorkovanja gdje se ciljane populacije dijeli u slojeve, odnosno podpopulacije koje se međusobno ne preklapaju, a pretpostavlja se da su homogene. Također se pretpostavlja da će među pojedinačnim uzorcima iz iste podpopulacije biti manje varijacija nego među uzorcima iz različitih podpopulacija. Podjela slojeva utemeljena je na informacijama o prisutnosti onečišćivala, ovisno vrsti i teksturi tla ili vjetru. Slojevito uzorkovanje je preciznije od slučajnog, a razlog tome je veća preciznost (Slika 3.).



Slika 3. Slojevito uzorkovanje [5]

Pri analizi uzoraka postoje brojni izvori pogrešaka, a neki od njih su nereprezentativan uzorak, pogrešna identifikacija istog, loš odabir ili provođenje metode, pogrešna procjena rezultata i prosljeđivanje informacija. Pojedine izvore pogrešaka moguće je brzo otkriti i popraviti, dok je za neke potrebno više vremena i dobro razumijevanje sustava kako bi se mogle prepoznati. S obzirom na karakter, pogreške je moguće podijeliti na grube, slučajne i sustavne. Pogrešan pristup analizi ili nerazumijevanje dovodi do grubih pogrešaka. Ako se prethodno ne identificiraju, znatno će narušiti interpretaciju rezultata. S obzirom da su grube pogreške velike, lako ih je uočiti i ukloniti. Slučajne pogreške, za razliku od grubih, teško se otkrivaju. Vjerojatnost njihova pojavljivanja raste s brojem operacija. Sustavne pogreške dijele se na pogreške metode, pogreške analitičara i pogreške instrumenta. Moguće ih je smanjiti ili ukloniti u potpunosti pažljivim planiranjem mjerenja i provjerom (baždarenjem) instrumenta, a otkrivanje te vrste pogrešaka moguće je kroz analizu standardnog uzorka, neovisne analize, slijepu probu i mijenjanje veličine uzorka [5, 6].

Uzorkovanje zraka

Temperatura, tlak, prirodni sastojci i različita onečišćenja, čimbenici su o kojima ovisi sastav i svojstva zraka. Kako bi se izbjegla nereprezentativnost uzorka, potrebno je:

- istovremeno uzeti uzorak na nekoliko različitih lokacija,

- kontinuirano uzorkovati tijekom duljeg vremenskog perioda (12-24 sata) na jednom mjestu,
- diskontinuirano uzorkovati dulje vrijeme i napraviti sumarni uzorak koji će dati traženu informaciju.

Način uzorkovanja može biti aktivan ili pasivan. Postupno izdvajanje analita iz zraka u prikladan medij u nekom određenom vremenu difuzijom ili taloženjem spada u pasivno uzorkovanje. Aktivno uzorkovanje uvjetuje propuhivanje određenog obujma zraka kroz uređaj za uzorkovanje. Takvi uređaji sastoje se od cijevi za usisavanje koja mora biti što kraća i izrađena od inertnog materijala kako se na njoj analit ne bi zadržavao. U industriji se za aktivno uzorkovanje koriste klipne sisaljke (Slika 4.).



Slika 4. Drägerova sisaljka [7]

Metode sorpcije i otapanja koriste se za aktivno prikupljanje onečišćivala, a najprikladniji sorbensi su silikagel, aktivni ugljik te ionski izmjenjivači ujednačene veličine zrna u stupcu kroz koji struji uzorak zraka. Tvari koje se ne otapaju u vodenim otopinama ekstrahiraju se teško hlapljivim organskim otapalom. Za izdvajanje čvrstih čestica iz zraka koristi se filtriranje kroz celulozne filtre s dodatkom stakla te kroz filtre od sinteriranog stakla, plastike ili membranske filtre [4, 5].

Uzorkovanje vode

Ispitivane vode s obzirom na svoje značajke moguće je podijeliti na površinske vode, podzemne vode, vode za piće, oborinske vode, industrijske i kanalizacijske te vode onečišćene kemikalijama. Prema načinu uzorkovanja vode razlikuju se vode u otvorenim stajaćicama i vode koje miruju u zatvorenim spremnicima te vode koje teku u otvorenim ili zatvorenim sustavima [5]. Uzorkovanje vode može se obavljati na tri načina: ručno, sisaljkom ili automatskim uzorkivačem (Slika 5.).

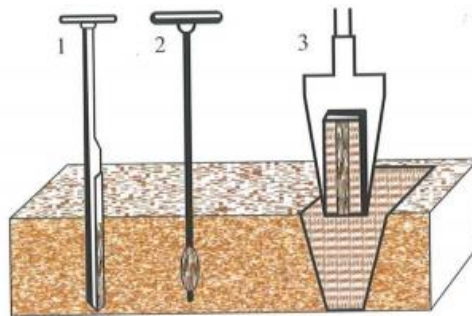


Slika 5. Automatski uzorkivač [8]

Izbor načina ovisi o raspoloživim uređajima, mjestu i razlozima uzorkovanja. Ručno uzorkovanje primjenjuje se kada se uzorak uzima iz vodovodnog sustava, zdenaca, površinskih stajaćica ili tekućica. Voda se s površine i različitih dubina uzima sisaljka, dok je automatski uzorkivač prikladan za uzorkovanje tekućica i ispusta otpadnih voda. Prije uzorkovanja potrebno je uzorak dobro promiješati kako bi se osigurala njegova homogenost. Ovisno o zahtjevima analize i sastavu otpadne vode, uzorak se uzima jednokratno, u točno određeno vrijeme i na određenome mjestu. Jednokratno uzorkovanje može dati zadovoljavajući uvid u sastav vode ako je on stalan, što je rijetko u otpadnim vodama. Zato se za određivanje prosječnoga sastava otpadnih voda uzima zbirni uzorak, tj. smjesa pojedinačnih uzoraka skupljenih na istome mjestu u različito vrijeme. Način konzerviranja uzoraka do trenutka analize vrlo je bitan te ovisi o analitu, a ako se uzorci znatno mijenjaju stajanjem, konzerviranje je neophodno [2, 5].

Uzorkovanje tla

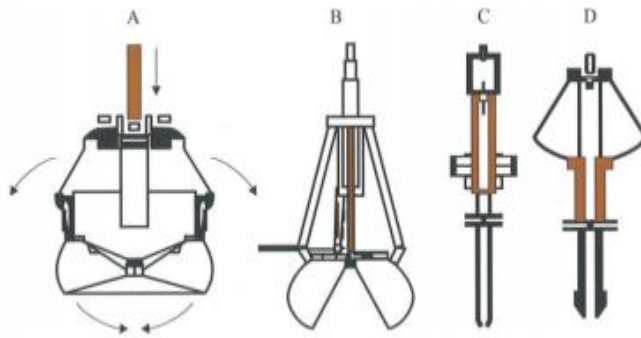
Čimbenici koji utječu na izbor mjesta i pripremu plana uzorkovanja su poznavanje fizikalno-kemijskih svojstava onečišćivala, klimatski uvjeti na mjestu uzorkovanja (temperatura i vlažnost tla), dubina prodiranja onečišćivala u tlo, vrsta tla te intenzivnost njegove obrade i vegetacije. Sonde u obliku cilindričnih i stožastih svrdla napravljene su od materijala koji dodatno ne onečišćuju uzorak te su zbog toga najpogodnije za uzimanje uzorka tla (Slika 6.). Za analizu tla treba uzeti najmanje 1 kg uzorka koji se sprema u dobro zatvorene plastične vrećice kako bi se spriječio utjecaj atmosfere. Dubina uzorkovanja tla ovisi o svojstvima onečišćivala, načinu onečišćenja, vremenu koje je prošlo od trenutka njegova ispuštanja u okoliš te vrsti tla. Do mjesta analize uzorci tla se prenose u hermetički zatvorenim metalnim spremnicima, a hlapljivi i nestabilni uzorci čuvaju se u prijenosnim hladnjacima [5].



Slika 6. Uzorkovanje tla: 1) svrdlima, 2) ručnim sondama, 3) lopatama [5]

Uzorkovanje sedimenta

Različita grabila i jezgrila služe za uzorkovanje površine sedimenta iz plovila ili ručnim uzorkovanjem ronilaca (Slika 7.). Izbor grabila ovisi o vrsti uzorkovanoga analita, ali i o tome sastoji li se sediment od mulja, pijeska ili šljunka. Grabila (Slika 7. A i B) se koriste za prikupljanje uzoraka površinskog sloja sedimenta u plitkim i mirnim vodama, a za uzorkovanje dubljih, rastresitih i muljevitih slojeva sedimenta koriste se jezgrila (slika 7. C i D).

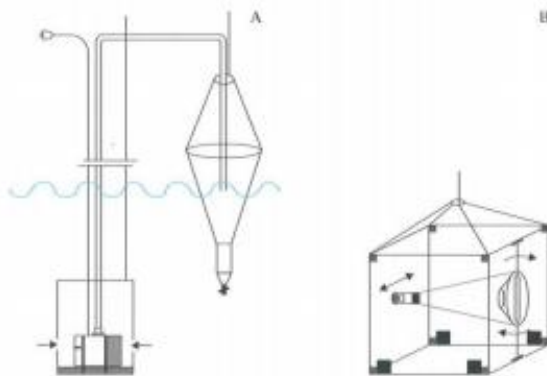


Slika 7. Grabila i jezgrila za uzorkovanje sedimenta; A) Birge-Ekmanovo grabilo, B) Franklin-Andersenovo grabilo, C) Phlegerovo jezgrilo, D) Alpsko gravitacijsko jezgrilo [5]

Košare za prikupljanje uzoraka sedimenta trebaju biti od nehrđajućeg čelika kako se uzorak ne bi dodatno onečistio, a i radi lakšeg ispiranja prije uporabe. Spremnike za uzroke koji se pri prenošenju hlade do 4 °C potrebno je napuniti sedimentom do vrha radi sprječavanja izloženosti kisiku, a ako se uzorci zamrzavaju, spremnici se pune sedimentom do 90 % ukupnog volumena [5].

Uzorkovanje bioloških uzoraka

U biološkim uzorcima koncentracije onečišćujuće tvari su promjenjive pa se velika pozornost pridaje prilikom uzimanja reprezentativnog uzorka. Uzorkovanje bioloških uzoraka slično je uzorkovanju sedimenta. Pomične crpke i mreže (Slika 8.) kojima se usisavaju velike količine vode, a iz koje se filtriranjem uzorkuje željeni materijal, služe za uzorkovanje pridnenih organizama i planktona [5].



Slika 8. Tehnike uzorkovanja bioloških materijala; A) pomičnim sisaljka, B) pomičnim mrežama [5]

Uklanjanje interferencija

Interferencije su tvari koje, osim analita, utječu na završno mjerenje. U kemijskoj analizi interferencije se pojavljuju uvijek kad matrica uzorka sadržava vrstu koja ili proizvodi signal koji se ni po čemu ne razlikuje od signala analita ili na signal analita utječe na neki drugi način. Prije završnog mjerenja važan korak u većini analiza je odjeljivanje analita od interferencija, odnosno uklanjanje kemijskih vrsta koje interferiraju (smetaju). Postupci koji vrijede samo za jedan analit nazivaju se specifičnima, a oni koji vrijede za više analita nazivaju se selektivnim. Za uklanjanje interferencija primjenjuju se dvije metode. Prva metoda koristi maskirni reagens koji prilikom reakcije s interferencijom stvara vrstu koja nema utjecaj na signal analita. Fizičko odjeljivanje analita od mogućih interferencija druga je metoda, a sastoji se od sljedećih postupaka:

- odjeljivanje taloženjem koje se temelji na velikim razlikama u topljivosti između analita i mogućih interferencija,
- ekstrakcijski postupci koriste se za izoliranje kemijskih vrsta koje su prisutne u tragovima,
- ionska izmjena najvažnija je u visoko djelotvornoj tekućinskoj kromatografiji, a najučinkovitija je kada je naboj analita suprotan naboju interferirajućih iona,

- odjeljivanje anorganskih vrsta destilacijom omogućuje odjeljivanje komponenata različitih omjera raspodjele u otopini i plinovitoj fazi [2].

Priprema laboratorijskog uzorka

Uzorak koji se dostavlja u laboratorij obično je veći od količine potrebne za pojedinačnu analizu pa ga je potrebno reducirati, a da pritom zadrži svoju reprezentativnost. Postupak reduciranja uzorka ovisi o agregatnom stanju te o fizikalnim i kemijskim svojstvima istog. Priprema tekućih i plinovitih uzoraka jednostavna je jer se takvi uzorci mogu homogenizirati mućkanjem ili miješanjem. S druge strane, čvrsti uzorci nisu homogeni što zahtijeva složeniji pristup pripremi jer je takve uzorke potrebno prije otapanja usitniti i homogenizirati [5].

Priprema uzoraka suvremenim metodama temelji se na ekstrakciji. Takve metode moguće je podijeliti na metode koje imaju sposobnost zadržavanja analita i na metode koje pružaju mogućnost prijelaza analita u manji volumen drugog otapala. Njihova selektivnost ostvaruje se mijenjanjem radnih uvjeta. Priprema uzoraka ekstrakcijskim metodama podijeljena je prema fazama između kojih dolazi do prijenosa analita, a to su: ekstrakcija tekuće-tekuće, čvrsto-tekuće i plinovito-tekuće [5].

Validacija

Validacija je dokumentirani postupak određivanja mogućnosti mjernog sustava za dobivanje korisnih analitičkih podataka, a njome se dokazuje da je mjerni postupak prikladan za namijenjenu svrhu [4]. Procjenom izvedbenih značajki kemijskog mjernog procesa provodi se validacija, a to su:

- točnost, odnosno razlika između prosječne i prave vrijednosti niza mjerenja čiji je uzrok sustavna pogreška,
- preciznost obuhvaća ponovljivost rezultata i njihovu obnovljivost,
- selektivnost određuje skupine sličnih sastojaka nekog uzorka,
- specifičnost kao mogućnost jasnog određivanja analita u složenoj matrici uzorka,
- osjetljivost metode je mogućnost razlikovanja malih količina analita,

- linearnost, odnosno mogućnost dobivanja izravno proporcionalne ovisnosti mjernih rezultata o koncentraciji analita, a određuje se mjernim metodama,
- iskoristivost je odlika metode kojom se utvrđuje ukupna količina analita,
- otpornost metode na promjene u laboratorijskom radu.

Validacija uzorka i uzorkovanja

Prihvatanje pojedinog uzorka iz cjeline na temelju njegove reprezentativnosti i autentičnosti svrha je validacije uzorka. Prihvatanje validiranog uzorka mora se odnositi na svaki korak uzorkovanja i pripreme uzorka. Pružanje mogućnosti ponovnog uzorkovanja, ukoliko je to potrebno, također je važno prilikom validacije uzorka, kao i minimiziranje dvojbe o autentičnosti istog. Ako sustav uzorkovanja nije bio pod statističkom kontrolom ili ako su podaci o identifikaciji uzorka pogrešni, uzorak se odbacuje [4].

Validacija metodologije

Pouzdana informacije o sastavu i prirodi materijala te svođenje pogrešaka na minimum postižu se validacijom metodologije koja je podijeljena u tri međusobno povezana koraka:

- *Karakterizacija ispitnog postupka*
Kako bi se ovaj korak proveo, bitno je opisati koji se posebni zahtjevi postavljaju pri određivanju metodom te okarakterizirati metodu ispitivanjem njezinih glavnih izvedbenih značajki. Ispituju se raznovrsne značajke metode, ali nužno je ispitivanje procjene njezine nesigurnosti. Iskustvo drugih laboratorija, norme, tehnički priručnici i druga sredstva koja pomažu u ispravnoj procjeni korisna su pri toj vrsti validacije [4].
- *Usporedba sa zahtjevima korisnika*
Bitan faktor pri postupku validacije metode je koordinacija između laboratorija koji provodi validaciju i naručitelja. Time je zahtjev definiran i razumljiv, a

dogovor se utvrđuje ugovorom u kojem su navedeni svi zahtjevi, ispitne metode i jamstvo sposobnosti laboratorija za provedbu ispitivanja.

- *Izjava o udovoljavanju zahtjevima*

Na temelju rezultata validacije piše se izjava o prikladnosti metode za namjeravanu uporabu. Vanjski i unutarnji čimbenici koji utječu na metode određuju se također validacijom, a oni mogu biti tehnički, ljudski i čimbenici iz okoline. Tehnički čimbenici povezani su sa izvedbenim i radnim značajkama ispitivanja i mjerne opreme te postupcima koji prethode ispitivanju. Njihov učinak moguće je smanjiti i kontrolirati ako se unaprijed odredi potrebna oprema, ako se propiše ispitni postupak i sam način rukovanja opremom te ako se uspostavi nadzor nad radom i baždarenjem opreme. Ljudski čimbenici odnose se na osposobljenost osoblja, što se postiže odgovarajućom stručnom spremom. Čimbenici iz okoline su atmosferske prilike (temperatura, tlak, vlaga) i onečišćenje ili zagađenje okoliša [4].

Validacija se provodi:

- tijekom uvođenja nove metode,
- prilikom prenamjene postojeće metode,
- nakon svake izmjene ili servisa instrumenta,
- u zadanim vremenskim razdobljima,
- za utvrđivanje standardnog radnog postupka,
- za metode koje nisu normirane,
- za metode osmišljene u vlastitom laboratoriju,
- kada se propisana metoda želi primijeniti izvan propisanog područja,
- ako podaci o kontroli kvalitete pokazuju da se rezultati dobiveni normiranom metodom s vremenom mijenjaju,
- kada se normirana metoda koristi u različitim laboratorijima.

Validacija je potpuna ako se određuju sve izvedbene značajke metode, a može biti i djelomična. Njezin opseg određuju tehničke mogućnosti, troškovi, rizici te starost metode i učestalost uporabe iste [4].

Validacija podataka

Validacija podataka proces je prihvaćanja ili odbacivanja podataka prije njihova konačnog iskazivanja, a utemeljena je na dokumentaciji postupaka uzorkovanja i mjernog procesa kao i na statističkoj procjeni mjernih rezultata. Validacija će biti uspješnija što je više spoznaja o svekolikom analitičkom procesu, a uključuje provjeru pravilne identifikacije uzorka, provjeru svih pogrešaka i sastava uzorka te kemometrijsku analizu i procjenu svih podataka [4].

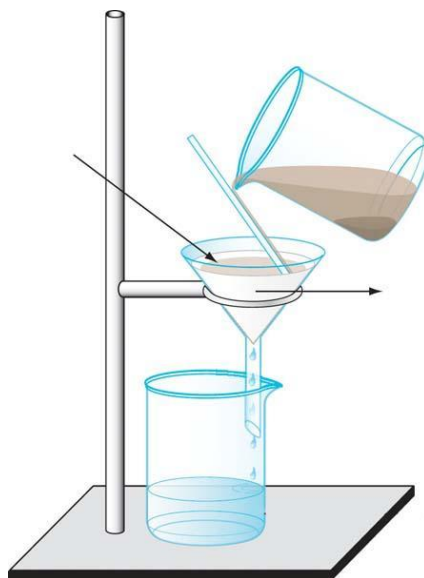
2.2. Kvalitativne metode

Kvalitativne metode služe za određivanje kemijskog sastava tvari, odnosno utvrđuje se od kojih je kemijskih elemenata ili spojeva sastavljena tvar. Osim toga, kvalitativnim metodama ispituju se karakteristike različitih kemijskih elemenata i spojeva te se primjenjuju kemijski zakoni i prate reakcije između reagensa i ispitivane tvari [3].

Ispitivanje sastava tvari kvalitativnom analizom izvodi se kemijskim i fizikalnim metodama. Kemijske metode temelje se na kemijskim reakcijama pri kojima poznati reagens s ispitivanim uzorkom daje novi spoj poznatog sastava i različitih fizikalnih i kemijskih svojstava od izvorne tvari. S druge strane, fizikalne metode bitno ne mijenjaju sastav tvari, a prikladne su za dokazivanje vrlo malih količina sastojaka u uzorku [3].

Kvalitativna kemijska analiza koristi različite metode rada koje se razlikuju s obzirom na količinu uzorka i reagensa te veličinu pribora potrebnog za izvođenje analize:

- *makro analiza* (gramska metoda) masa uzorka iznosi 0,5 - 1 g, potreban volumen otopine je 20 mL, koriste se laboratorijske staklene čaše većeg volumena, a talog se odvaja pomoću filter papira (Slika 9.)



Slika 9. Aparatura za makro analizu [9]

- *semimikro analiza* (centigramaska metoda) masa uzorka iznosi 0,01 – 0,1 g, volumen otopine do 2 mL, pribor za izvođenje reakcija su kušalice i kivete, a talog se odvaja centrifugiranjem
- *mikro analiza* (miligramaska metoda): masa uzorka iznosi 0,001 – 0,01 g, volumen otopine 0,2 – 0,5 mL a reakcije se izvode na satnim stakalcima ili jažicama
- *ultramikro analiza* (ultramikro metoda): masa uzorka manja je od 0,0001 g, a dokazne reakcije praćene su uz pomoć mikroskopa.

Makro i semimikro analiza najčešće se koriste za rutinske analize. Između tih dviju analiza ne postoji oštra granica. Semimikro analiza najčešće se koristi u analitičkim laboratorijima zbog brzine postupka te manje potrošnje kemikalija i laboratorijskog pribora [3].

Kvalitativna ispitivanja izvode se na čvrstom uzorku (reakcije suhim putem) i u otopini (reakcije mokrim putem). Ispitivanja na čvrstim uzorcima rijetko se koriste i to uglavnom kao prethodna ispitivanja ili kao pomoćne dokazne reakcije. S druge strane, ispitivanja u otopinama češće se koriste budući da daju pouzdanije rezultate.

Da bi kvalitativna kemijska analiza bila uspješna, potrebno je zadovoljiti odgovarajuće uvjete rada (pH otopine, temperatura, koncentracija reagensa) te izabrati najidealniju i najosjetljiviju dokaznu reakciju što je vrlo bitno zbog male količine uzorka [1].

3. GRAVIMETRIJSKE METODE ANALIZE

Gravimetrijske metode analize obuhvaćaju sve analitičke metode kvantitativnog određivanja koje kao analitički signal imaju masu ili promjenu mase [10]. Dvije su vrste gravimetrijskih analiza: taložna metoda i metoda ishlapljivanja. Taložnom metodom analit se prevodi u teško topljivi talog koji se zatim filtrira, ispiru od onečišćenja i termički obradi te se prevede u produkt poznatog sastava koji se zatim važe. Postupak metode ishlapljivanja temelji se na tome da se analit ili produkt razgradnje ishlapi na pogodnoj temperaturi, zatim se hlapljivi produkt sakuplja i važe ili se masa produkta određuje posredno iz gubitka mase uzorka [2].

3.1. Analitički signal

Pojam *analitički signal* odnosi se na sve vrste odziva koji nastaju različitim analitičkim metodama i posljedica su interakcije između uzorka i mjernog sustava. Vrsta interakcije karakteristična je za primijenjenu analitičku tehniku i nastali se signal može pojaviti u različitim oblicima kao:

- produkt kemijske reakcije: *precipitati* (njihova pojava; boja i oblik kristala), *boja* u otopinama, *plinovi* (njihova pojava; mjehurići i boja) i *sublimati*
- promjena boje *plamena* (i ostalih izvora svjetlosti), *emisije* i *radijacije*
- razlika u fizikalnim veličinama poput temperature, potencijala i napona, apsorbancije, itd.

Podrijetlo signala dobivenih u analitičkoj kemiji determinira uvijek određena vrsta ili strukturalni odnosi između komponenata koje čine uzorak [11].

Analitički signal koji pruža informaciju o kemijskom sustavu uzorka uvijek je posljedica promjena kemijskog ili fizikalnog stanja materijala. On se može transformirati u analitičku informaciju ako ima četiri funkcije:

- *sintaktičku* funkciju, kojom se slijed signala povezuje međusobno ili s nekom fizikalno-kemijskom zakonitošću, npr. različitost visina i širina kromatografskih krivulja koje su signali koncentracije pojedinih sastojaka smjese
- *semantičku* funkciju, koja analitičaru pokazuje odnos između signala i ispitivane tvari, primjerice putem kalibracijske krivulje
- *pragmatičnu* funkciju, koja daje relativan odnos između signala i osobe koja ga tumači na temelju prethodnoga iskustva, npr. tumačenje odziva detektora
- *denotacijsku* funkciju, koja omogućuje da se iz signala dobije odgovarajući informacijski sadržaj.

Signal obično ima sintaktički slijed i nedvosmisleno semantičko značenje, koje se denotacijskom funkcijom može prevesti s jezika signala na jezik znanstvene komunikacije. Važno je da navedene funkcije budu usklađene kako bi dobivena informacija bila jednoznačna i ispravno interpretirana [4].

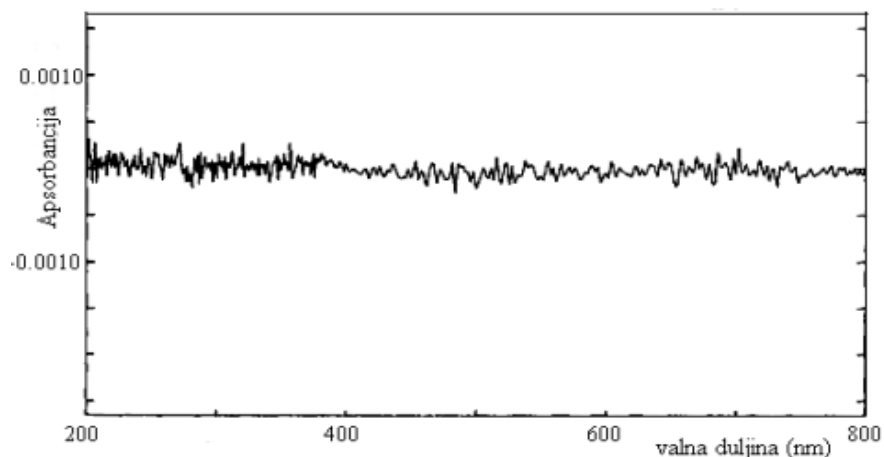
Podjela analitičkih signala

Analitički signali razlikuju se obzirom na njihovu složenost i vremenske karakteristike. Prema složenosti razlikuju se jedinstveni signal, periodični signali, slijed signala i funkcije signala [11]. S obzirom na vremensku sastavnicu, signal može biti statičan i dinamičan te se obično tijekom analize pretvara iz jednog oblika u drugi. Tako je signal u uzorku statičan, a dodatkom reagensa ili energije te provedbom neke kemijske, elektrokemijske ili termičke reakcije postaje dinamičan. Pretvorba tog signala u mjerni podatak ponovno mu vraća statični karakter [4].

Signal može biti jednodimenzionalan, što znači da ima samo određeni intenzitet, y , ili dvodimenzionalan, ako ima intenzitet y na položaju z , $y(z)$. Signal je jednodimenzionalan ako se njegov intenzitet mjeri na fiksnoj vrijednosti z (npr. apsorpcijski maksimum u spektrofotometriji) ili ako nema promjena u z , što je slučaj u kemijskim mjerenjima. Tako,

u gravimetriji i titrimetriji, intenzitet signala y (masa taloga, volumen standardne otopine) indirektno ovisi o položaju signala z (taložni reagens, titrant, uvjeti provedbe reakcije). Jednodimenzionalni signal može biti digitalna ili analogna vrijednost te se može prikazati nekim dvodimenzionalnim dijagramom na kojem se očitava intenzitet signala. Ako se dvodimenzionalni signal prikaže grafički, njegovim očitavanjem određuju se istodobno dva svojstva uzorka. Oblik, širina i pravilnost signala bitno utječu na mogućnost razlučivanja, a time i na selektivnost primijenjene metode, što je posebno važno u višekomponentnoj analizi [4].

Također, signali se mogu klasificirati s obzirom na izgled i način prikazivanja. Tako se razlikuju deterministički i stohastički signali. Deterministički signali potpuno su određeni jednom varijablom ili s više nezavisnih varijabli [4]. Neovisno o broju provedenih mjerenja, takvi signali ostaju nepromjenjivi i u praksi su vrlo rijetki zbog utjecaja nekontroliranih i često nepoznatih faktora mjernog procesa. Posljedica djelovanja determinističkih signala naziva se *šumom*, stoga se signali uz odsustvo šumova smatraju determinističkim i u nekim se primjerima mogu opisati prikladnim matematičkim modelom. Stohastički (Slika 10.) signali ovise o brojnim nekontroliranim čimbenicima. Svako novo mjerenje daje različiti stohastički signal, a isti se opisuju parametrima funkcije vjerojatne razdiobe uz danu razinu vjerojatnosti (Gaussova razdioba) [12].



Slika 10. Primjer stohastičkog signala [12]

U praksi se analitički signali opisuju kao kombinacija determinističkog i stohastičkog signala. Deterministički dio predstavlja „pravi signal“ (npr. kromatografska krivulja), dok šum pripada stohastičkom signalu. Pritom je udio determinističkog dijela u cjelokupnom signalu mnogo veći od stohastičkog [4].

Signali, kao i podaci, mogu biti jednovarijantni i multivarijantni. Jednovarijantni signali dobiveni su kao rezultat ovisnosti jedne kontrolirane varijable, npr. vremena zadržavanja u kromatografiji, valne duljine u spektrometriji, volumena standardne otopine u titrimetriji itd. Kvalitativna informacija iz takva signala dobiva se na temelju njegova položaja na apscisi, a kvantitativna na osnovi intenziteta signala očitano na ordinati [4].

Da bi se dobio kvalitetan podatak, potrebno je, uz redovito održavanje instrumenta, osigurati nedvosmisleno tumačenje signala, što može biti onemogućeno lošim odnosom između signala i šuma. Ako se to dogodi, signal treba pojačati redukcijom šuma ili ga obraditi i zagladiti matematičkim operacijama i tako procijeniti koji se njegov dio odnosi na mjereni analit. Moderni instrumenti opskrbljeni su elektroničkim uređajem koji podešava odnos signala i šuma, što pojednostavljuje određivanje [4].

U kemijskoj analizi signal uglavnom nastaje kao rezultat reakcije analiziranog uzorka s reagensom ili izvorom zračenja i pritom se informacija koju on pruža odnosi samo na taj ispitani uzorak. Koliko god bio reprezentativan, uzorak ne može dati podatke o ukupnom materijalu iz kojega je uzet [4].

3.2. Analitička vaga

Gravimetrijske metode analize temelje se na mjerenju mase upotrebom analitičke vage. Analitička vaga je nezaobilazan instrument u analitičkoj kemiji koji služi za mjerenje mase uzoraka, mase standarda kod pripreme standardnih otopina te mase taloga (Slika 11.). U analitičkim laboratorijima koriste se vage koje imaju veliku preciznost i točnost s obzirom da su potrebne odvage s tri ili četiri značajne znamenke. Maksimalan kapacitet analitičke vage je od 1 g do nekoliko kilograma [10]. Najčešće korištene analitičke vage raspoložu kapacitetom između 160 i 200 g, uz standardno odstupanje od 0,1 mg.



Slika 11. Analitička vaga [13]

Tipovi analitičkih vaga

Osim obične analitičke vage, postoje još i semimikro analitičke vage kojima se određuje masa između 10 i 30 g uz standardno odstupanje mjerenja 0,01 mg te mikroanalitičke vage kapaciteta od 1 do 3 g uz preciznost vaganja 0,001 mg [4]. Precizne analitičke vage moraju biti postavljene na teškim mramornim stolovima, čiji se oslonci ne smiju nalaziti na površini po kojoj se hoda nego moraju biti ugrađeni u nosive zidove. Iako su analitičke vage iznimno precizne i točne, pogreške pri vaganju su lako moguće. Zato je potrebno prije vaganja temperaturu hladnih ili toplih objekata izjednačiti sa sobnom temperaturom. Na površinu oko vage nikada se ne smiju odlagati predmeti. Utjecaj jakog elektromagnetskog polja mogao bi poremetiti rad elektroničke vage. Potrebno je također vagu smjestiti dalje od prozora i radijatora te ostalih izvora topline kako bi mjerenje bilo što preciznije [10].

Higroskopni uzorci mogu adsorbirati vlagu iz vlagom zasićene atmosfere te je stoga potrebno ograničiti izlaganje zraku prije i u vrijeme vaganja. U vrijeme hlađenja objekta koji se važe na sobnu temperaturu, objekt se čuva u eksikatoru kako bi se onemogućila adsorpcija vlage.

Eksikator je zatvorena staklena posuda koja na dnu, ispod perforiranog uzorka sadržava sredstvo za sušenje (Slika 12.). Kao sredstvo za sušenje koriste se bezvodni kalcijev klorid, kalcijev sulfat i silikagel. Poklopac eksikatora i temeljni dio eksikatora na kontaktnoj površini imaju brušeno staklo premazano masnoćom kako bi se omogućilo što bolje prijanjanje. Kao posljedica zagrijavanja zraka u eksikatoru, potrebno je poklopac ostaviti odškrinut kako bi se vrući predmet mogao ohladiti. Da bi se spriječilo rasipanje uzorka, eksikator se otvara laganim zakretanjem kliznim pokretom [10].



Slika 12. Eksikator [14]

Analitička vaga s dvjema pliticama (Slika 13.) preteča je svih analitičkih vaga i danas se rijetko koristi u laboratorijima. Osnovni dio vage jest metalna poluga s osloncem u sredini poluge na nosivom stupu. Na oba kraja poluge vise plitice, a na sredini poluge nalazi se kazaljka, koja na ljestvici pokazuje otklone poluge ulijevo ili udesno. Vaga se nalazi unutar kućišta s vratima radi zaštite od vanjskog utjecaja, kako bi vaganje bilo što preciznije. Kućište je smješteno na mramornom postolju s nožicama pomoću kojih se može uspostaviti ravnotežni položaj. Uz vagu se nalaze i utezi u rasponu masa od 100 g do 1 g i od 500 mg do 10 mg. Stavljanjem utega na jednu pliticu može se odrediti masa predmeta na drugoj plitici do stotinke grama (10 mg), a miligrami i desetinke miligrama određuju se uz pomoć tzv. jahača, odnosno utega od platinske žice mase 10 mg. Na

svakom kraku vage nalazi se ljestvica od 100 jednakih podjeljaka tako da jahač može ostvariti različitu masu od 0,1 do 10 mg [10].



Slika 13. Analitička vaga s dvije plitice [15]

Neovisno o vrsti vage koja se koristi, postoji nekoliko pravila preciznom i točnom vaganju:

- Nikada ne držati objekte koji se važu prstima zbog moguće kontaminacije. Objekt koji se važe drži se ili pincetom ili komadom čistog papira
- Vaganje se izvodi pri sobnoj temperaturi te je nužno izbjegavati strujanje zraka u prostoriji za vaganje
- Nikada ne stavljati kemikalije izravno na pliticu vage. Važe se u posudama za vaganje ili na papiru. Ako se neka kemikalija prospe po plitici za vaganje, potrebno ju je odmah ukloniti kistom za čišćenje
- Uvijek je potrebno zatvoriti vrata vage prije mjerenja. Gibanje zraka učinit će vagu nestabilnom
- Kada se koristi mehanička vaga, objekti za vaganje i utezi smiju se stavljati na plitice i podizati s njih samo kada je vaga zakočena

Postoje dva tipa mjerenja na analitičkim vagama, odnosno približno i točno mjerenje. Kod približnog mjerenja koriste se dvije ili tri značajne znamenke, a masu vaganog potrebno je znati samo približno. To su vaganja koja se izvode kod pripremanja reagensa koji će naknadno biti standardizirani primarnim standardima, a nužno se ne moraju raditi na analitičkoj vagi. Pri točnom vaganju u obzir se uzimaju četiri značajne znamenke koje služe za kvantitativne proračune. Točna vaganja provode se isključivo na analitičkoj vagi s osjetljivošću od 0,1 mg ili manjom [10].

3.3. Taloženje

Taloženje je proces stvaranja taloga. Talog nastaje kada je umnožak koncentracija kationa i aniona taloga veći od konstante produkta topljivosti. Tijekom gravimetrijskog taloženja uvjeti u otopini moraju biti prilagođeni tako da talog bude što pogodnijeg oblika i što manje onečišćen. Za uspješno gravimetrijsko određivanje taloženjem moraju biti ispunjeni sljedeći zahtjevi:

- nastali talog treba biti dovoljno netopljiv kako bi zbog topljivosti gubitak analita bio zanemariv,
- talog mora biti u obliku što krupnijih čestica, što omogućuje lakše filtriranje i ispiranje,
- nastali talog više ili manje povlači druge sastojke iz otopine, što pridonosi njegovu onečišćenju.

U gravimetriji su poželjni talozi koji se sastoje od velikih čestica jer se lako zadržavaju na površini filter papira te se lako filtriraju i ispiru [3].

Veličina čestica čvrstih tvari nastalih taloženjem vrlo je različita. Jedna krajnost su koloidne čestice nevidljive golim okom čiji je promjer od 10^{-7} do 10^{-4} cm. Koloidne čestice nisu podložne odvajanju iz otopina, a i teško se zadržavaju na filter papiru. Za takve čestice proces filtriranja obično traje vrlo dugo. Suprotno tome, čestice veličine nekoliko desetinki milimetra ili veće, lakše se izdvajaju iz otopine (kristalični talog). Oštra granica između fizikalnih svojstava tih otopina i njihovih čestica ne postoji, budući

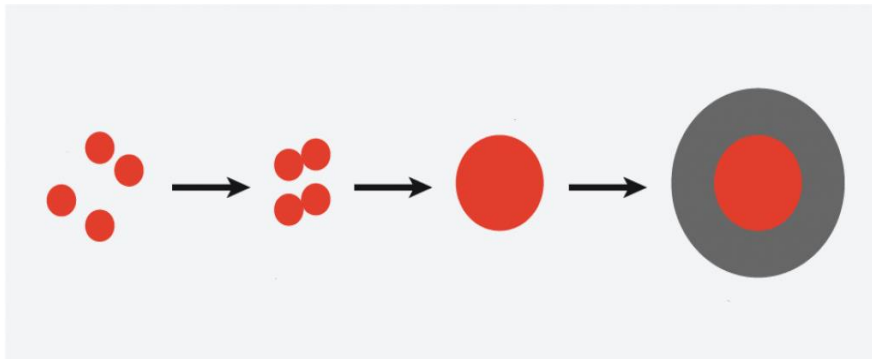
da veličina čestica krute faze raste od koloidne prema kristaličnoj te stoga neki talozi posjeduju svojstva između tih dviju krajnosti [2, 3].

Topljivost taloga, temperatura, koncentracija i brzina miješanja reaktanata neke su od varijabli koje utječu na veličinu čestica. Veličina čestica se smanjuje s porastom relativne prezasićenosti (RP) u otopini za vrijeme procesa taloženja:

$$RP = \frac{q - S}{S}$$

gdje je q koncentracija reaktanata prije početka taloženja te ujedno predstavlja i stupanj prezasićenosti, a S označuje topljivost taloga. Omjer prikazan jednadžbom naziva se Weymarnovim omjerom, odnosno relativnom prezasićenošću. Kako bi se postiglo stvaranje taloga sa što krupnijim česticama, potrebno je q održavati što manjim, a S što većim [3].

Utjecaj relativnog prezasićenja na veličinu čestica može se protumačiti pretpostavkom da se talozi stvaraju na dva načina: *nukleacijom* i *rastom čestica* (Slika 14.).



Slika 14. Nukleacija i rast čestica [16]

U procesu nukleacije minimalan se broj čestica povezuje u stabilni čvrsti oblik. Iako bi teorijski trebala samostalno započeti, nukleacija je najčešće inicirana centrom nukleacije, npr. zrncom prašine ili oštećenjem na stijenci čaše. Naknadno taloženje događa se konkurencijom između daljnje nukleacije i rasta na postojećim jezgrama (rast čestica). Ako talog sadrži mnogo malih čestica, onda prevladava nukleacija, no ako talog sadrži mnogo velikih čestica, onda prevladava rast [2, 10].

Koloidni talog

Koloidne suspenzije (Slika 15.) često su stabilne i neupotrebljive za gravimetrijsku analizu jer su njihove čestice premale da bi se mogle lako filtrirati. Zagrijavanjem, miješanjem i dodatkom elektrolita moguće je smanjiti njihovu stabilnost. Time se pojedinačne koloidne čestice povezuju u amorfnu masu koja se izdvaja iz otopine te se lako filtrira, a taj se proces naziva koagulacija ili aglomeracija.



Slika 15. Koloidni sustav (magla) sastavljen od koloidnih čestica i zraka [17]

Koloidne čestice su stabilne zbog toga što su sve ili pozitivne ili negativne pa se stoga međusobno odbijaju. Naboji tih čestica proizlaze od kationa ili aniona koji se vežu na njihovu površinu. Pojava zadržavanja iona na površini čvrstih čestica naziva se adsorpcija, a upravo je ta pojava posljedica normalnih veznih sila koje su odgovorne za rast kristala [2].

Kristalični talog

Za razliku od koaguliranih koloida, kristalični (Slika 16.) talozi se lakše filtriraju i pročišćuju. Čišći produkt može se dobiti digestijom kristaličnih taloga, tj. duljim

zagrijavanjem u matičnoj otopini. Poboljšanje filtracije proizlazi od konstantnog otapanja i rekristalizacije [2].



Slika 16. Kristalični talog [18]

Sutaloženje

Talozi koji se izdvajaju iz otopine nisu, u pravilu, čisti, već sadrže veće ili manje količine stranih tvari zajedno s dijelovima same tekućine. Onečišćenje taloga s tvarima koje su inače normalno topljive, a čije se onečišćenje javlja pri taloženju, zove se sutaloženje ili koprecipitacija. Onečišćenje koje uzrokuje sutaloženje treba razlikovati od onečišćenja koje proizlazi od čisto kemijskog taloženja.

Postoje četiri vrste sutaloženja:

- Površinska adsorpcija
Čest izvor sutaloženja, a uzrokuje znatna onečišćenja koaguliranih koloida. Utjecaj površinske adsorpcije na čistoću kristaličnih taloga je zanemariv. Ponovno taloženje, iako produžuje vrijeme analize, vrlo je učinkovit način smanjenja utjecaja adsorpcije. Koncentracija otopine koja sadrži ponovno otopljeni talog manja je nego početna.

- Stvaranje miješanih kristala

Vrsta sutaloženja u kojem ion iz onečišćenja zamjenjuje ionom analita u kristalnoj rešetki taloga. Kako bi došlo do te izmjene, dva iona moraju biti istog naboja, a njihova veličina ne smije se razlikovati više od 5 %. Također, dvije soli moraju pripadati istoj kristalnoj vrsti. Stvaranje miješanih taloga može razviti poteškoće tijekom analize, stoga je prije konačnog taloženja potrebno odijeliti interferirajući ion ili koristiti taložne reagense koji ne daju miješane kristale s analitom.

- Okluzija i mehaničko uklopljenje

Okluzija je pojava tijekom koje, u vremenu nastajanja taloga kristal brzo raste, a strani ioni iz sloja suprotno nabijenih iona u rastućem kristalu mogu se zatvoriti. Mehaničko uklopljenje događa se kada kristali za vrijeme rasta leže zajedno. U tom slučaju nekoliko kristala raste zajedno te na taj način zadržava dijelove otopine u malim džepovima. Okluzija i mehaničko uklopljenje značajke su samo za kristalične taloge [2].

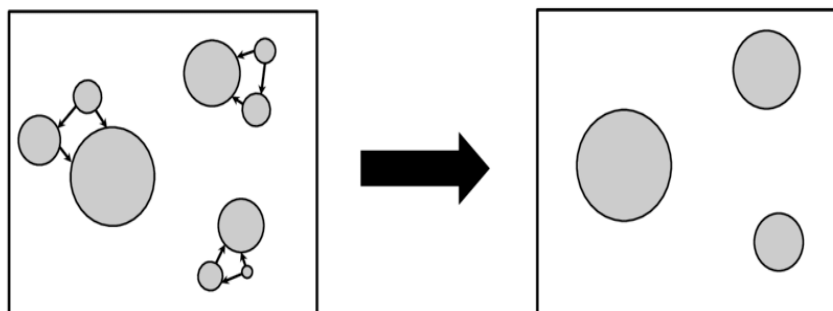
Taloženje iz homogene otopine

Taloženje iz homogene otopine izvodi se tako da se taložni reagens proizvodi pomoću neke spore kemijske reakcije u otopini analita. Budući da se taložni reagens pojavljuje postupno i homogeno u cijeloj otopini i odmah reagira s analitom, izbjegnuta je pojava suviška reagensa. Posljedica toga je malo relativno prezasićenje tijekom cijelog taloženja [10].

Digeriranje

Postupak u kojem se talog ostavlja stajati u matičnoj otopini, često pri povišenoj temperaturi i dulje vrijeme prije filtriranja, a upravo na taj način dolazi do rasta kristala na račun manjih čestica. Drugi naziv za taj postupak jest Ostwaldovo zrenje (Slika 17.). Manje čestice spontano se otapaju te se ponovno talože na površini većih kristala. Pritom se poboljšava čistoća taloga i povoljnost filtriranja, a nepravilnosti u kristalima nestaju.

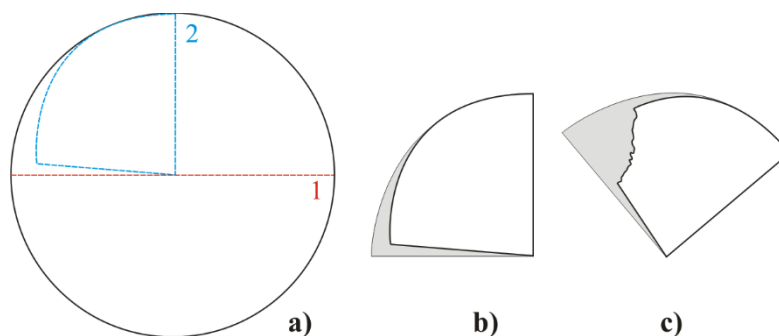
Svrha digeriranja je stvaranje većih čestica taloga, a primjenjuje se pri sitno kristaličnim talozima [3, 10].



Slika 17. Shematski prikaz Ostwaldovog zrenja [19]

Filtriranje i ispiranje taloga

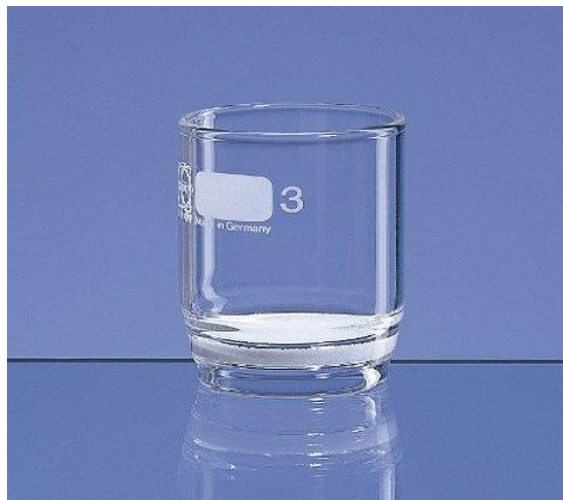
Filtracija je postupak kojim se talog (čvrsta faza) odvaja od matične otopine (tekuća faza). Sredstvo za filtraciju najčešće je filter papir koji se klasificira ovisno o brzini prolaska otopine, dimenzijama te sadržaju pepela tijekom spaljivanja. U gravimetriji se koriste dvije vrste filter papira: *kvalitativni* i *kvantitativni*, a obje su vrste od celuloze. Pri kvantitativnoj analizi potrebno je koristiti isključivo vrstu filter papira koja nakon spaljivanja ostavlja zanemarive količine pepela. Kada je sav talog prenesen na filter papir kvantitativnom metodom, u potpunosti se spaljuje u lončiću ostavljajući samo konačni produkt. Filtriranjem pomoću filter papira lončić služi samo kao posuda, a vrlo je bitno da zadržava stalnu masu u granicama eksperimentalne pogreške. Materijali od kojih se lončići najčešće proizvode su porculan, kvarc, platina i sl. [3, 10].



Slika 18. Shematski prikaz načina savijanja filter papira [20]

Brzina filtriranja ovisi o načinu umetanja filter papira u lijevak (Slika 18.). Filter papir se presavije na pola, zatim ponovno na pola, pazeći pritom da se rubovi papira ne preklope u potpunosti. Vanjski se dio ruba otrgne kako bi papir lakše legao na stijenku lijevka [1].

Osim filter papira, koriste se i lončići za filtriranje (Slika 19.). Taj se način filtriranja koristi za taloge kod kojih dolazi do kemijskih promjena tijekom spaljivanja taloga. Za brže filtriranje koristi se vakuum, a filtriranje upotrebom lončića općenito je mnogo brže nego filtriranje upotrebom filter papira. Lončići za filtriranje izrađuju od sinter-stakla, kvarca i neglaziranog porculana, ovisno o temperaturama kojima će biti izloženi tijekom daljnjeg postupka sušenja i žarenja [10].



Slika 19. Lončić za filtriranje [21]

Nakon postupka filtracije, talog je potrebno isprati kako bi konačni rezultati bili točniji. Otopine za ispiranje odabiru se prema vrsti taloga i ne smiju kemijski reagirati s njime. Postoje dva načina ispiranja taloga: na filter papiru ili u čaši s talogom. Ispiranje taloga na filter papiru obavlja se mlazom tekućine za ispiranje iz boce štrcaljke te je učinkovitije ako se ispire manjom količinom vode, ali više puta i karakteristično je za kristalične taloge. Ispiranje dodatkom tekućine za ispiranje u čašu s talogom odvija se tako da se bistra tekućina dekantira, a postupak ispiranja ponavlja se nekoliko puta. Tim se postupkom ispiru koloidni talozi [3].

Sušenje i(ili) žarenje taloga

Filtrirani i isprani talog potrebno je prije vaganja osušiti kako bi se uklonila voda. Sušenje je dovoljno samo za taloge koji se mogu vagati u istom obliku u kojem su istaloženi. Postupak sušenja provodi se na temperaturi od 110 do 130 °C tijekom jednog sata, a ukoliko propisi za provedbu analize to zahtijevaju, mogu se primijeniti i više temperature. Talog se suši u posudicama za vaganje, lončićima, na satnom staklu ili se lijevak s filter papirom i talogom stavlja u sušionik (Slika 20.). Ako zagrijavanje taloga nije dozvoljeno, za sušenje se koriste eksikator [3, 10].



Slika 20. Sušionik [22]

Taloge koje nije moguće vagati u obliku u kojem su istaloženi potrebno je žarenjem prevesti u pogodan oblik za vaganje. Takvi talozi žare se u porculanskim ili platinskim lončićima na temperaturama između 800 i 1200 °C u električnim pećima. Čisti lončić potrebno je prethodno žariti na istoj temperaturi na kojoj će se žariti i talog, zatim ga ohladiti i vagati. Pripremljeni lončić s talogom stavlja se u električnu peć i žari do stalne mase. Nakon žarenja lončić se vadi iz peći i stavlja na metalnu ploču gdje se hladi na zraku, a kasnije se stavlja u eksikator gdje se hladi do sobne temperature [1].

Vaganje taloga

Eksikator s toplim lončićem odlaže se pokraj vage istovremeno pridržavajući i poklopac kako ne bi skliznuo. Vaganju se pristupa tek kada se lončić s talogom, koji se nalazi u eksikatoru, ohladi na sobnu temperaturu. Na analitičkoj vagi važe se prazan lončić i (isti) lončić s talogom nakon sušenja, odnosno žarenja [1, 6].

Računanje

Iz razlike masa lončića s talogom i praznog lončića dobije se masa žarenog taloga. Iz mase poznatog kemijskog sastava može se izračunati masa traženog sastojka u talogu. Postavi se kemijska jednadžba taloženja iz koje se dobije omjer množina traženog sastojka i taloga. Zamjenom množine izrazom $n = m/M$ dobije se izraz za masu traženog sastojka:

$$m_s = m_t \frac{M_s}{M_t}$$

gdje je m_s masa traženog sastojka, m_t masa taloga, M_s molarna masa sastojka i M_t molarna masa taloga. Kako bi račun bio jednostavniji, za omjer molarne mase traženog sastojka i molarne mase taloga uveden je naziv *kemijski ili gravimetrijski faktor*, čija je oznaka F .

$$F = \frac{M_s}{M_t}$$

Iz toga slijedi da je masa sastojka

$$m_s = m_t \cdot F.$$

Za određene slučajeve gravimetrijski su faktori već izračunati i svrstani u tablice faktora koje se nalaze u kemijskim priručnicima.

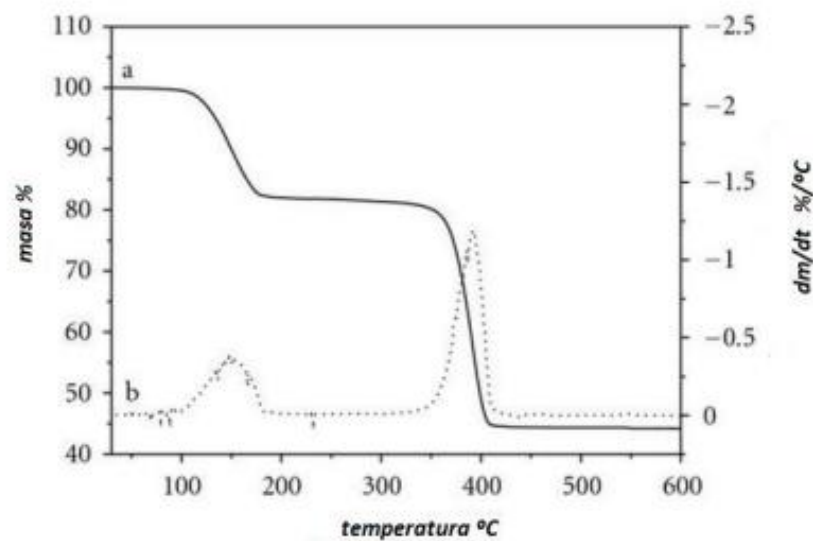
Sadržaj sastavnog dijela analizirane tvari obično se izražava masenim udjelom, w , a računa se izrazom:

$$w_s = \frac{m_s}{m_u} \cdot 100\%$$

gdje je w_s maseni udio sastojka izražen u postocima, m_s masa sastojka i m_u masa uzorka uzetoga za analizu [3, 10].

3.4. Termogravimetrijska analiza (TGA)

Termogravimetrijska analiza tehnika je toplinske analize pomoću koje se mjeri količina i brzina promjene mase ispitivanog uzorka kao funkcija temperature i/ili vremena u kontroliranoj atmosferi. Ako se uzorak izloži temperaturi i prate se promjene u vremenu, mjerenja su izotermna, a ako se uzorak zagrijava konstantnom brzinom do konačne temperature, mjerenja su neizotermna. Primjenom te metode određuje se udio onog analita u uzorku koji tijekom zagrijavanja mijenja svoj sastav ili prelazi u plinovito stanje [10]. Tijekom neprekidnog mjerenja zapisuje se gubitak mase uzorka nastalog uslijed degradacije materijala, a dobiveni podaci mjerenja prikazuju se krivuljama koji se nazivaju termogrami (Slika 21.).



Slika 21. Termogram [23]

Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini grijanja, obliku i masi ispitivanog uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć [24]. Uređaj za TG analizu naziva se termogravimetar (Slika 22.), u osnovi se sastoji od precizne analitičke vage povezane s

posudicom za uzorak koja se nalazi unutar peći, električne peći s termoparom (precizno mjerenje i kontrola temperature) te računala koje ima kontrolu nad radom instrumenta i bilježi podatke mjerenja. Mjerenje se provodi u struji kisika (imitira procese u prirodnom okruženju) ili u nestabilnoj atmosferi uz propuhivanje dušika (sprječavanje oksidacije i pokretanje nepoželjnih reakcija) [5].



Slika 22. Uređaj za TG analizu [25]

Osim mjerenja mase ispitivanog uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) ili u ovisnosti o vremenu (izotermna termogravimetrija) uređaj također bilježi prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi dm/dT , odnosno po vremenu dm/dt (diferencijalna dinamička odnosno izotermna krivulja) [24].

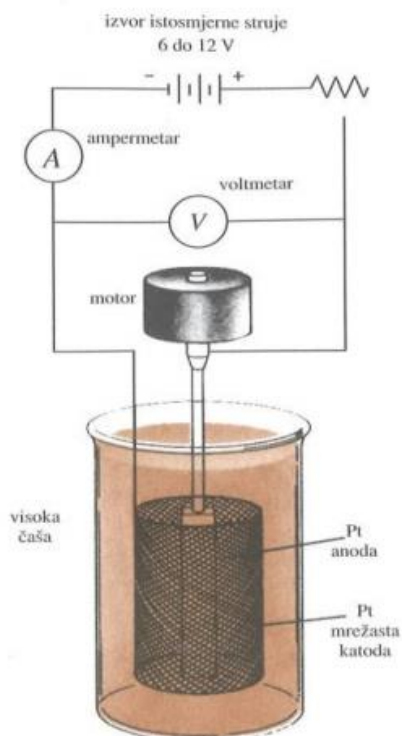
TGA može dati informacije vezane za toplinsku stabilnost ispitivanog materijala. Ako je uzorak u određenom temperaturnom području stabilan, promjena mase neće se prikazivati na TGA krivulji. TGA također daje informaciju koja je zapravo gornja temperaturna granica za primjenu ispitivanog materijala. Pomoću termogravimetrijske analize moguće je uočiti i različite fizikalne i kemijske procese koji se odvijaju unutar materijala tijekom zagrijavanja/hlađenja, kao što je adsorpcija, apsorpcija, desorpcija, sušenje, desolvatacija, vaporizacija, raspadanje, oksidacija itd. [26, 27].

3.5. Elektrogravimetrija

Elektrogravimetrija je umjereno osjetljiva i prilično brza tehnika koja se ubraja među najtočnije i najpreciznije tehnike dostupne kemičaru. Uobičajena su dva načina elektrogravimetrijskog određivanja: uz stalnu struju, koja se održava promjenom dovedenog potencijala elektrodi te uz stalni potencijal radne elektrode. Na negativnoj elektrodi, katodi, zbiva se redukcija, a na anodi, pozitivnoj elektrodi zbiva se oksidacija. Jedna vrsta nema kontrolu nad potencijalom radne elektrode, a priključni napon članka uglavnom je konstantan, tako da proizvodi dovoljno veliku struju koja je potrebna za dovršenje elektrolize u razumnom vremenu. Potenciostatički postupak je druga metoda, a još se naziva postupkom uz kontrolu potencijala katode ili anode. [2].

Elektrogravimetrija bez kontrole potencijala radne elektrode

Elektrogravimetrija bez kontrole potencijala radne elektrode je elektrolitički postupak pri kojem se potencijal radne elektrode ne kontrolira nego se održava stalnim u odnosu prema referentnoj elektrodi, čime je omogućeno korištenje jednostavne i manje skupe opreme i pritom ne zahtijeva veliku pažnju analitičara. Uređaj za elektrogravimetriju bez kontrole potencijala katode sastavljen je od članka i izvora istosmjerne električne struje koji je sastavljen od ispravljača izmjenične struje, no moguće je i korištenje akumulatora. Ampermetar i voltmetar pokazuju aproksimalnu struju i priključeni napon. Izvođenjem analitičke elektrolize priključeni napon ugađa se reostatom na način da nastala struja iznosi nekoliko desetinki ampera. Napon se tada održava oko početne vrijednosti dok se ne prosudi da je taloženje završeno. Katoda u uređaju za elektrotaloženje je u obliku cilindra sastavljena od platinske mrežice, dok je anoda smještena u centru cilindra katode. Iako se povremeno upotrebljavaju bakar, bronca i drugi metali, platinske elektrode imaju prednost jer su nereaktivne, a s njih se žarenjem mogu lako odstraniti masnoće, organske tvari ili plinovi koji mogu štetno utjecati na fizikalna svojstva taloga [2]. No ipak, neki se metali ne mogu direktno taložiti na platinu jer bi se elektrode mogle trajno oštetiti. Stoga se prije izvođenja elektrolize tih metala, platinska elektroda mora presvući zaštitnim slojem bakra (Slika 23.).

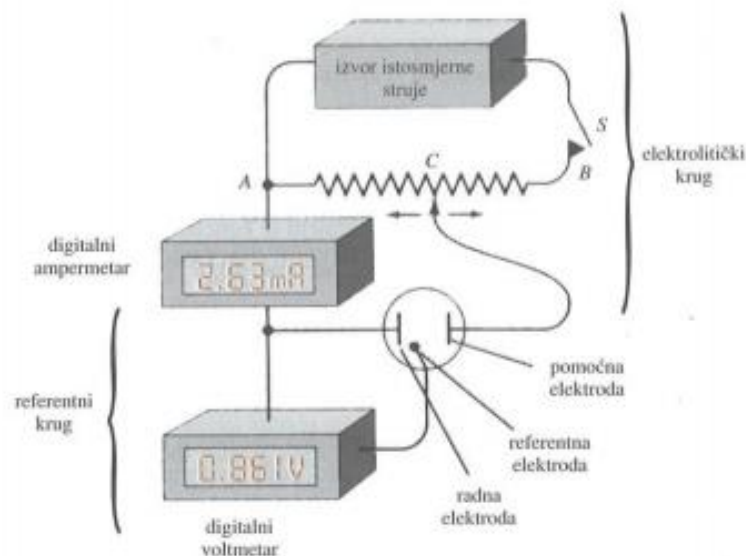


Slika 23. Uređaj za elektrotaloženje metala bez kontrole potencijala katode [2]

Kako bi se istaloženi metal lako isprao, osušio i izvagao bez mehaničkih gubitaka ili reakcija s atmosferom, idealno bi bilo da prijanja uz elektrodu, da je gust i gladak. Sitnozrnati metalni talozi s metalnim sjajem poželjni su, jer za razliku od poroznih praškastih ili ljuskastih taloga, lakše prijanjaju uz elektrodu te su čišći. Neki od osnovnih faktora koji imaju utjecaj na fizikalna svojstva taloga su temperatura i prisutnost reagensa koji stvaraju komplekse te gustoća struje. Miješanje uglavnom poboljšava kakvoću taloga, a optimalni talozi najčešće nastaju pri gustoćama struje manjima od $0,1 \text{ A/cm}^2$. Mnogi metali stvaraju taloge koji su glađi i mogu bolje prijanjati uz elektrodu tijekom taloženja iz otopina u kojima su njihovi ioni prisutni u obliku kompleksa. Najbolje taloge najčešće stvaraju kompleksi amonijaka i cijanida. Talog analita često ne prijanja uz elektrodu zbog nastajanja vodika tijekom procesa elektrolize pa se zato koriste katodni depolarizatori koji se smanjuju na manje negativnim katodnim potencijalima od potencijala iona vodika, odnosno smanjuju koncentracijsku polarizaciju na najmanju moguću mjeru [2].

Elektrogravimetrija pri konstantnom potencijalu katode

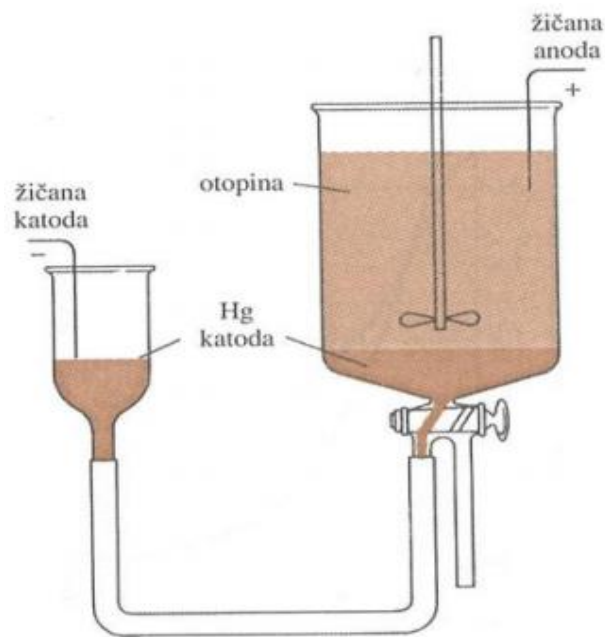
Za odjeljivanje kemijske vrste čiji se elektrodni potencijali razlikuju samo za nekoliko desetinki volta treba upotrijebiti mnogo kvalitetniju tehniku od elektrogravimetrije bez kontrole potencijala radne elektrode. Koncentracijska polarizacija na katodi, ako se na nju ne obraća velika pažnja, čini potencijal te elektrode toliko negativnim da sutaloženje ostalih sastojaka koji su prisutni u uzorku počinje prije završenog taloženja analita. Primjenom sustava triju elektroda moguće je spriječiti veliki negativni pomak potencijala katode. Uređaj koji ima mogućnost kontrole potencijala sastavljen je od dva međusobno neovisna strujna kruga koji dijele zajedničku elektrodu te radne elektrode na kojoj se analit taloži. Elektrolitički krug sastavljen je od izvora istosmjerne struje (ACB) koji omogućuje kontinuirane promjene potencijala radne elektrode, pomoćne elektrode i ampermetra, pri čemu pomoćna elektroda služi samo za opskrbu radne elektrode elektronima. Upravljački krug sastavljen je od digitalnog voltmetra s velikim unutrašnjim otporom, radne elektrode i referentne elektrode. Električni otpor upravljačkog kruga toliko je velik da elektrolitički krug daje svu struju koja je potrebna za taloženje [2]. Neprekidno nadgledanje potencijala između radne i referentne elektrode je zadaća upravljačkog kruga (Slika 24.).



Slika 24. Uređaj za elektrolizu uz kontrolu potencijala [2]

Napon između radne i pomoćne elektrode smanjuje se pomicanjem kontakta C ulijevo kada potencijal između radne i referentne elektrode dosegne razinu nepoželjnog sutaloženja. No, potencijal katode se smanjuje i sprječava sutaloženje jer potencijal pomoćne elektrode tijekom te promjene ostaje konstantan. Kako bi se izbjegao gubitak vremena zbog obaveznog nadziranja uređaja, elektroliza se uz kontrolu potencijala katode izvodi u potenciostatima, automatiziranim uređajima koji elektronički održavaju potencijal katode konstantnim. Elektrogravimetrijska analiza pri konstantnom potencijalu katode idealna je za odjeljivanje i kvantitativno određivanje metalnih iona kod kojih se standardni potencijali razlikuju za nekoliko desetinki volta [2].

Živina katoda za elektrolitičko odstranjivanje metalnih iona iz otopine korisna je u pripremi analize za odstranjivanje elemenata koji se lako reduciraju. Bakar, kobalt, nikal i srebro odjeljuju se na toj elektrodi od iona aluminijskih, titana (Slika 25.).



Slika 25. Živina katoda za elektrolitičko odstranjivanje metalnih iona iz otopine [2]

4. ZAKLJUČAK

Gravimetrija uključuje sve analitičke metode kvantitativnog određivanja kojima je analitički signal masa ili promjena mase. Gravimetrijska analiza ubraja se među najtočnije i najpreciznije metode makrokvantitativne kemijske analize. Najvažniji dio gravimetrijske analize je stvaranje lako filtrirajućeg, slabo topljivog taloga za daljnju analizu. Kvalitativnom kemijskom analizom utvrđuje se od kojih je kemijskih elemenata ili spojeva ispitivani uzorak sastavljen, dok se kvantitativnom analizom određuje količina sastavnih dijelova ispitivanog uzorka. Tako kvalitativna analiza daje odgovor na pitanje što je prisutno u ispitivanom uzorku, a kvantitativna analiza na pitanje koliko je čega prisutno. Nijednu kvantitativnu analizu nije moguće provesti bez upotrebe analitičke vage, instrumenta za precizno određivanje mase tvari, o čijoj ispravnosti i preciznosti ovisi točnost rezultata analize. Primjena gravimetrijske analize moguća je i izvan laboratorija, a zahtijeva iskustvo analitičara i razumijevanje kemijskih reakcija koje se događaju tijekom analize. Iako sporije od drugih analitičkih postupaka, gravimetrijske metode analize prikladne su zbog jednostavnosti pribora potrebnog za analizu, njegove pouzdanosti te ekonomske isplativosti zbog minimalne upotrebe uzoraka.

5. LITERATURA

- [1] Generalić E., Krka S. Analitička kemija. Skripta. Split: Kemijsko-tehnološki fakultet, Zavod za analitičku kemiju; 2011.
- [2] Skoog DA., West DM., Holler FJ. Osnove analitičke kemije. 1. izdanje. Zagreb: Školska knjiga; 1999.
- [3] Banović M. Analitička kemija. Zagreb: Školska knjiga; 1995.
- [4] Kaštelan-Macan M. Kemijska analiza u sustavu kvalitete. Zagreb: Školska knjiga; 2003.
- [5] Kaštelan-Macan M., Petrović M. Analitika okoliša. Zagreb: HINUS & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2013.
- [6] Sakač N., Matešič-Puač R. Praktikum analitičke kemije 2. Skripta. Osijek: Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera, Odjel za kemiju; 2015.
- [7] Slika Drägerove sisaljke. Dostupno na:
<https://www.pestfogsales.com/product/draeger-accuro-pump/> Datum pristupa: 26.5.2020.
- [8] Slika automatskog uzorkivača. Dostupno na: <https://hr.hach.com/peristalticki-uzorkivaci-as950/prijenosni-uzorkivaci/family?productCategoryId=30676008662#>
Datum pristupa: 26.5.2020.
- [9] Slika aparature za makro analizu. Dostupno na:
http://www.alfaportal.hr/phocadownload/osnovna_skola/7_razred/kemija/galerija_slika/09.%20Postupci%20razdvajanja%20sastojaka%20iz%20smjesa/slides/9.4a%20Filtriranje.html Datum pristupa: 26.5.2020.
- [10] Radić Nj. Kukoč Modun L. Uvod u analitičku kemiju. Zagreb: Školska knjiga; 2016.
- [11] Danzer, K. Analytical Chemistry: Theoretical and Metrological Fundamentals. Berlin: Springer; 2007.

[12] Massart, L., Vandeginste B. G. M., Deming S. M., Michotte, Y., Kaufman, L. Dana Handling in Science and Technology 2-Chemometrics: a textbook, Elsevier Science B. V., Amsterdam; 2003.

[13] Slika analitičke vage. Dostupno na: <https://www.nabava.net/kuhinjske-vage/analiticka-vaga-kern-podrucje-mjerenja-maks-120-g-ocitljivost-00001-g-strujno-napajanje-cijena-visebojna-91874731> Datum pristupa: 8.5.2020.

[14] Slika eksikatora. Dostupno na: https://proxy.europeana.eu/2022608/NF_A_NFA_20816?view=http%3A%2F%2Fmm.dimu.no%2Fimage%2F022yizbztjk6%3Fdimension%3D800x800&disposition=inline&api_url=https%3A%2F%2Fapi.europeana.eu%2Fapi Datum pristupa: 8.5.2020.

[15] Slika analitičke vage s dvije plitice. Dostupno na: <https://museu.ms/collection/object/268830/analiticka-vaga-niko> Datum pristupa: 8.5.2020.

[16] Slika shematskog prikaza nukleacije i rasta čestica. Dostupno na: <https://www.syrris.com/applications/what-is-crystallization-and-what-are-the-methods-of-crystallization/what-is-sonocrystallization/> Datum pristupa: 5.8.2020.

[17] Slika prikaza koloidnog sustava sastavljenog od koloidnih čestica i zraka. Dostupno na: <https://isen.northwestern.edu/may-the-fog-be-with-you> Datum pristupa: 20.5.2020.

[18] Slika kristaličnog taloga. Dostupno na: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:PbCl2precipitate.jpg> Datum pristupa: 23.5.2020.

[19] Slika shematskog prikaza Ostwaldovog zrenja. Dostupno na: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-illustration-of-the-Ostwald-ripening-process-which-causes-the-growth-of_fig1_327133859 Datum pristupa: 5.8.2020.

[20] Slika prikaza načina savijanja filtrirnog papira. Dostupno na: <https://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=filtar+papir> Datum pristupa 25.5.2020.

- [21] Slika lončića za filtriranje. Dostupno na:
https://www.swab.se/en/Navigator/Werner_Glas/General_Glassware/Filter_crucibles,thimble/Filter_Crucible_50ml_Porosity_3?id=20503 Datum pristupa: 5.8.2020.
- [22] Slika sušionika. Dostupno na: <http://labomar.hr/partneri/pol-eko/> Datum pristupa: 25.5.2020.
- [23] Donđivić, H. (2016) Modifikacija toplinskih svojstava TPU dodatkom biorazgradivog PCL. Završni rad. Zagreb. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.
- [24] Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera. Sveučilišni udžbenik. Split: Udžbenici Sveučilišta u Splitu; 2010.
- [25] Slika uređaja za TG analizu. Dostupno na:
https://www.mt.com/us/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/TGA/TGA2_LF.html Datum pristupa: 18.5.2020.
- [26] Vaimakis, T. C., Thermogravimetry (TG) or Thermogravimetric Analysis (TGA). Chemistry Department. University of Ioannina: Greece; 2012.
- [27] Govorčin Bajsić, E., Karakterizacija materijala: Termogravimetrijska analiza. Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije; 2012.

Popis slika

Slika 1. Slučajno uzorkovanje [5]

Slika 2. Primjeri mreža za sustavno uzorkovanje prostora [5]

Slika 3. Slojevito uzorkovanje [5]

Slika 4. Drägerova sisaljka [7]

Slika 5. Automatski uzorkivač [8]

Slika 6. Uzorkovanje tla: 1) svrdlima, 2) ručnim sondama i 3) lopatama [5]

Slika 7. Grabila i jezgrila za uzorkovanje sedimenta; A) Birge-Ekmanovo grabilo, B) Franklin-Andersenovo grabilo, C) Phlegerovo jezgrilo, D) Alpsko gravitacijsko jezgrilo [5]

Slika 8. Tehnike uzorkovanja biološkog materijala; A) pomičnim sisaljka, B) pomičnim mrežama [5]

Slika 9. Aparatura za makro analizu [9]

Slika 10. Primjer stohastičkog signala [12]

Slika 11. Analitička vaga [13]

Slika 12. Eksikator [14]

Slika 13. Analitička vaga s dvije plitice [15]

Slika 14. Nukleacija i rast čestica [16]

Slika 15. Koloidni sustav (magla) sastavljen od koloidnih čestica i zraka [17]

Slika 16. Kristalični talog [18]

Slika 17. Shematski prikaz Ostwaldovog zrenja [19]

Slika 18. Shematski prikaz načina savijanja filter papira [20]

Slika 19. Lončić za filtriranje [21]

Slika 20. Sušionik [22]

Slika 21. Termogram [23]

Slika 22. Uređaj za TG analizu [25]

Slika 23. Uređaj za elektrotaloženje metala bez kontrole potencijala katode [2]

Slika 24. Uređaj za elektrolizu uz kontrolu potencijala [2]

Slika 25. Živina katoda za elektrolitičko odstranjivanje metalnih iona iz otopine [2]