

Postupci u valjanoj analitičkoj praksi. Drugi dio: titrimetrija

Grdinić, Vladimir

Source / Izvornik: **Farmaceutski glasnik, 1994, 50, 65 - 77**

Journal article, Published version

Rad u časopisu, Objavljena verzija rada (izdavačev PDF)

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:163:013511>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Pharmacy and Biochemistry University of Zagreb](#)



FARMACEUTSKI GLASNIK

GLASILO HRVATSKOG FARMACEUTSKOG DRUŠTVA

GOD. 50

OŽUJAK 1994.

BROJ 3

FAGLAI

Farm.Glas.

ISSN 014-8202

ZNANSTVENA I PRAKTIČNA ANALIZA

Vladimir Grdinić (Zagreb)

Postupci u valjanoj analitičkoj praksi. Drugi dio: titrimetrija*

(Primljeno 15.12.1993.)

XIX-1. Uvodna bilješka

Volumetrijski postupak se zasniva na mjerenju volumena titrimetrijske otopine poznate koncentracije što je utrošen na reakciju s određenom sastavnicom uzorka kao mjere za određivanje sadržaja ili titra analita u ispitivanoj otopini. Trenutak kada je postignut ekvivalentni odnos reagirajućih tvari naziva se točkom ekvivalencije, a utvrđuje se pomoću prikladnog indikatora.

Litra je jedinica volumena, kao izvedena SI-jedinica; ona je jednaka mjeri prostora što ga zauzima geometrijsko tijelo određenog oblika i veličine.

Litra se može definirati kao volumen koji zauzima jedan kilogram vode na temperaturi njene maksimalne gustoće (3,98 °C) i pri normalnom atmosferskom tlaku. Prostorni centimetar je volumen koji zauzima kocku čije su sve tri strane duge 1 cm. Jedna litra sadrži 1000,028 prostornih centimetara. Tako mililitar i prostorni centimetar nisu isto. Razlika je vrlo mala. Iz praktičnih razloga je pribor za volumetriju normiran u mililitrima.

XIX-2. Postupci i pravila

Postupci i pravila u valjanoj analitičkoj praksi, glede volumetrijskog određivanja sadržaja tvari, bit će u ovom članku razvrstani u sljedeće skupine: (1) laboratorijski pribor, (2) čišćenje posuda, (3) umjeravanje volumena, (4) prenošenje tekućina, (5) utjecaj temperature, (6) priprema otopine, (7) sastav istovrijedne otopine, (8) faktor korekcije, (9) postupak titracije, (10) indikator, (11) stehiometrija reakcije, i (12) čuvanje.

* Dio XIX u seriji ZNANSTVENA I PRAKTIČNA ANALIZA; dio XVIII vidjeti: Farm. Glas, 50, 3(1994).

1. Laboratorijski pribor

1.1 U volumetriji se najčešće rabi graduirano posuđe: tikvice, birete, pipete i menzure.

1.2 Stakleno posuđe proizvedeno je od stakla dvije vrste kakvoće što je predloženo od Nacionalnog fizikalnog laboratorija (Engleska) i Britanskog instituta za standarde (B.S. 1792).

1.3 Na odmjernim tikvicama mora biti naznačen: nominalni kapacitet izražen u mL, temperatura kod koje je tikvica graduirana (20 °C), oznaka »u«, što znači da je odmjerna tikvica graduirana za određen sadržaj, slovo »A« ili »B« što označavaju razinu (klasu) točnosti kojom je tikvica graduirana, te ime proizvođača i broj nacionalne norme.

Tablica 1. Tolerancije u zapremnini odmjernih tikvica

Nazivna* zapremnina [mL]	Tolerancije [± mL]	
	Klasa A	Klasa B
5	0,02	0,04
10	0,02	0,04
25	0,03	0,06
50	0,05	0,10
100	0,08	0,15
200	0,15	0,30
250	0,15	0,30
500	0,25	0,50
1000	0,40	0,60
2000	0,60	1,20

*koja postoji samo po imenu, nominalna, deklarirana

olerancija ± 0,05 mL implicira da bireta može imati grešku u svakoj točki do 0,05 mL, osiguravajući da razlika između grešaka svake dvije točke nije veća od 0,05 mL.

1.7 Prije uporabe valja ustanoviti je li pipa birete podmazana tankim slojem maziva.

1.8 Menzure se mogu rabiti za mjerenje volumena tekućina samo tada kada je potrebno mjeriti približan volumen.

2. Čišćenje posuda

2.1 Posebni zahtjevi za ispravnost kod pripreme titrimetrijskih otopina i provjere njihove koncentracije nalažu temeljito pranje posuda (tikvica, bireta, pipeta i menzura) prije uporabe.

1.4 Dopuštena odstupanja (tolerancije) za odmjerne tikvice prikazuje Tablica 1.

1.5 Sve trbušaste pipete trebaju imati jednu graduacijsku markicu. Kapacitet i temperatura kod koje su graduirane i poredbena (referentna) vrijednost za vrijeme istjecanja u sekundama naznačene su na trbuhu pipete. Naznačeno vrijeme odnosi se samo na vodu i vodene otopine.

1.6 Područje tolerancije kapaciteta za birete u uobičajenoj uporabi prikazuje Tablica 2.

Tolerancija čini maksimalnu dopuštenu grešku u svakoj točki i također maksimalnu dopuštenu razliku između grešaka kod svake dvije točke. Tako to-

Tablica 2. Tolerancije u zapremnini bireta

Nazivna* zapremnina [mL]	Podjela skale [mL]	Tolerancije [\pm mL]	
		Klasa A	Klasa B
1	0,01	0,006	0,01
2	0,02	0,01	0,02
5	0,02	0,01	0,02
5	0,05	0,02	0,04
10	0,02	0,01	0,02
10	0,1	—	0,05
25	0,05	0,03	0,05
25	0,1	0,05	0,1
50	0,1	0,05	0,1
100	0,2	0,1	1,2

*koja postoji samo po imenu, nominalna, deklarirana

2.2 Posuđe prije svega mora biti temeljito oprano vodovodnom vodom (toplom ili vrućom) pomoću četke ili komadića filterpapira.

2.3 Masnoću sa stijenka posuđa uklanja čišćenje s kromsulfatnom kiselinom.

Priprema: izvjesna masa kalij-dikromata se otopi u što manjoj količini vode dok se ne dobije zasićena otopina (u hladnom). Potom se toj otopini oprezno doda jednaki volumen koncentrirane sulfatne kiseline. Smjesa se priprema u porculanskoj zdjelici ili u staklenoj čaši. Pripremljena smjesa mora imati tamno narančastu boju.

U praksi često se priprema smjesa trljanjem kalij-dikromata u porculanskoj stupi s koncentriranom sulfatnom kiselinom do zasićenja.

2.4 Obradbu posuđa s kromsulfatnom kiselinom treba provoditi jako oprezno. Kiselina na koži izaziva opekline i razara tkaninu.

2.5 Ostaci kromsulfatne kiseline nakon čišćenja posude spremaju se u zasebnu bocu. Znak neupotrebljivosti kiseline je promjena njene boje iz tamnonarančaste u zelenu.

2.6 Za čišćenje posuda može se rabiti:

- 5%-tna vodena otopina kalij-permanganata kojoj se izravno prije uporabe dodaje nekoliko mililitara koncentrirane sulfatne kiseline,
- 5%-tna alkalna otopina kalij-permanganata u 10–20% NaOH.
- vruća otopina trinatrij-fosfata (prašak za pranje).

2.7 Za čišćenje posuda može se rabiti otopina kaustičnog (nagrizajućeg) kalij-hidroksida.

Priprema: 40–50 g KOH otopi se u 500 mL vode u porculanskoj čaši. Smjesa se pri otapanju zagrijava. Nakon hlađenja otopini se dodaje 500 mL alkohola.

2.8 Za pranje su prikladna i organska otapala: aceton, alkohol, eter, benzin, terpentini, dikloretni, smjesa alkohola i etera itd.

2.9 Za čišćenje bireta preporučuje se smjesa alkohola i koncentrirane nitratne kiseline. U biretu se nalije 3 mL alkohola, zatim se ulijeva oprezno uz stijenke 4 mL nitratne kiseline (gustoće $1,4 \text{ g cm}^{-3}$) i bireta zatvori lakim poklopićem. Oksidi dušika koji se pri tome oslobađaju dobro čiste stijenke birete (raditi u digestoru).

2.10 Za pranje bireta također je dobro upotrijebiti smjesu koncentrirane sulfatne kiseline i otopine vodikova peroksida. U biretu se ulije 5–10 mL sulfatne kiseline (gustoće $1,84 \text{ g cm}^{-3}$) i 1–2 mL 30% vodikova peroksida.

2.11 Posuđe oprano bilo kojim sredstvom za čišćenje temeljito se ispere vodovodnom vodom, a potom destiliranom vodom. Unutarnja površina stakla opranog posuda mora imati dobro kvašenje, tj. na stijenkama posuda ne smiju se zadržavati kapljice vode.

3. Umjeravanje volumena

3.1 Budući da nazivni (nominalni, deklarirani) volumen odmjernog posuda ne odgovara uvijek njegovom stvarnom volumenu odmjerne posude obvezatno se provjerava umjeravanjem (baždarenjem).

3.2 Kao standardna temperatura pri kojoj valja provesti umjeravanje odmjernog posuda dogovorno se uzima temperatura od $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i naziva se »normalna temperatura«.

3.3 Pri umjeravanju se rabi destilirana voda. Vodu i odmjerne posude koje će se provjeravati umjeravanjem prethodno treba držati ne manje od 1 sat u prostoriji za vaganje da bi poprimili okolnu temperaturu.

3.4 Temperaturu vode valja izmjeriti termometrom s točnošću do $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$

3.5 Odmjerna posuda se provjerava umjeravanjem koje se zasniva na mjerenju mase volumena vode pri određenoj temperaturi i sadržane u posudi ili izlivenne iz posude. Budući da se volumen vode mijenja s promjenom temperature valja se pri umjeravanju služiti tabličnim vrijednostima.

U tablici 3. je navedena masa vode u gramima koju je potrebno izvagati pri temperaturi i stanovitom barometarskom tlaku na kojima se provodi umjeravanje s tim da voda zauzima volumen koji je kod $20 \text{ }^\circ\text{C}$ jednak točno 1000 mL.

3.6 Ako je temperatura, uzeta za normalnu, niža od $20 \text{ }^\circ\text{C}$, potrebno je masi nađenoj u tablici 3, dodati 0,025 g na svaki stupanj, a ako je uzeta temperatura viša od $20 \text{ }^\circ\text{C}$, masu treba u skladu s time umanjiti za 0,025 g.

Primjer: Tabličnu masu za 1000 mL vode na $15 \text{ }^\circ\text{C}$ treba uvećati za 0,125 g.

3.7 Ako se tlak u vrijeme izvedbe umjeravanja ne podudara niti s jednim od navedenih u Tablici 3, uzima se podatak za najbližu vrijednost tlaka. Točna vrijednost se može naći interpolacijom, ali u praksi za to nema potrebe budući da je pogreška (koju se pri tome čini) toliko mala da se može zanemariti.

Tablica 3. Prevođenje volumena vode na volumen koji voda zauzima na 20 °C

t [°C]	1000 mL vode odgovara masi vode [g] kod tlaka [mm Hg]			
	760	740	720	700
9	998,43	998,46	998,49	998,52
10	998,39	997,42	998,45	998,48
11	998,31	998,34	998,37	998,40
12	998,23	998,26	998,29	998,32
13	998,14	998,17	998,20	998,23
14	998,04	998,07	998,10	998,13
15	997,93	997,96	997,99	998,02
16	997,80	997,83	997,86	997,88
17	997,65	997,68	997,71	997,73
18	997,51	997,54	997,57	997,59
19	997,34	997,37	997,40	997,42
20	997,18	997,21	997,24	997,26
21	997,00	997,03	997,06	997,08
22	996,80	996,83	996,86	996,88
23	996,61	996,64	997,67	996,69
24	996,39	996,42	996,45	996,47
25	996,18	996,21	996,23	996,26
26	995,94	995,97	995,99	996,02
27	995,70	995,73	995,75	995,78
28	995,45	995,48	995,50	995,53
29	995,19	995,22	995,24	995,27
30	994,92	994,95	994,97	995,00
31	994,64	994,67	994,69	994,72
32	994,35	994,38	994,40	994,43
33	994,06	994,09	994,11	994,14
34	993,75	993,78	993,80	993,83
35	993,45	993,48	993,50	995,53

4. Prenosjenje tekućina

4.1 Prema Europskoj farmakopeji, kada se želi naglasiti potreba točnog mjerenja, broj je nakon decimalne točke nula ili završava s nulom (npr. 10,0 mL ili 0,50 mL) i volumen se odmjerava pipetom, odmjernom tikvicom ili biretom. U drugim slučajevima mogu se rabiti menzura (graduira stakleni cilindar) ili graduirana pipeta.

4.2 Prema Europskoj farmakopeji volumeni navedeni u mikrolitrima odmjeravaju se mikropipetom ili mikrošpicom.

Tablica 4. Tolerancije i vrijeme istjecanja za pipete s jednom oznakom

Zapremni- na (mL)	Tolerancija [\pm mL]		Vrijeme istjecanja [sekunde]		
	Klasa A	Klasa B	Minimum za klasu A	Minimum za klasu B	Maksimum za klasu A i B
1	0,007	0,015	7	5	15
2	0,01	0,02	7	5	15
3	0,015	0,03	10	7	20
4	0,015	0,03	10	7	20
5	0,015	0,03	15	10	25
10	0,02	0,04	15	10	25
15	0,025	0,05	20	15	30
20	0,03	0,06	25	20	40
25	0,03	0,06	25	20	40
50	0,04	0,08	30	20	50
100	0,06	0,12	40	30	60
200	0,08	0,16	50	40	70

4.3 Za prenošenje određenog volumena tekućine pod specifičnim uvjetima treba upotrijebiti trbušastu pipetu zadanog volumena.

4.4 Za mjerenje vrlo točnih volumena tekućine ne smiju se upotrebljavati graduirane pipete.

4.5 Dopuštena odstupanja i vrijeme istjecanja kod trbušastih pipeta za prenošenje tekućina pri uobičajenoj uporabi (Britanski institut za standarde) navedena su u Tablici 4.

4.6 Prije prijenosa tekućine pipetu je obvezno isprati s dvije ili tri male količine iste otopine tako da se smoči glavnina unutrašnjeg dijela pipete. Vanjski dio pipete uvijek se blago obriše od prionule tekućine.

4.7 Nakon što se pipetom prenese neki volumen tekućine značajno je zadržati pipetu u položaju prijenosa tekućine još 3 sekunde nakon što je vidljivo tekućina prestala istjecati.

4.8 Mala kap tekućine koja zaostaje u vrhu prazne pipete je uzeta u obzir pri kalibraciji i ne smije se dodavati istekloj tekućini ispuhivanjem pipete.

4.9 Nakon uporabe pipeta se provizorno ispere vodom.

4.10 Za točno ispuštanje različitih volumena tekućine treba upotrijebiti biretu prikladne veličine i volumena punjenja. Prije uporabe biretu treba isprati manjom količinom (oko 5 mL) titrimetrijske otopine.

4.11 Ne smije se zaboraviti da se prije titracije otvaranjem pipe bireti napuni vrh, istisnu mjehurići zraka i meniskus otopine dovede do oznake »nula«.

4.12 Razina tekućine u bireti očitava se tako da je ona u visini očiju. Komadić bijelog papira ili bijele emajl-pločice postavljen iza birete pomoći će lakšem zapažanju meniskusa a time i ispravnijem očitavanju volumena.

4.13 Na kraju titracije mora proteći 15 sekundi prije završnog očitavanja.

5. Utjecaj temperature

5.1 Utjecaj uobičajenih promjena temperature na volumen staklenih posuda je neznatan.

5.2 Graduirano posude ne trpi zagrijavanje niti punjenje vrućim tekućinama budući da se pri tome staklo širi i može se dogoditi da se ne vrati u točno isti volumen hlađenjem na sobnu temperaturu.

5.3 Kad se titrira u nevodenim otopinama korekcija temperature je značajnija mjera budući da organska otapala rabljena u volumetrijskom radu imaju mnogo veći koeficijent širenja od vode.

5.4 Ako se titrimetrijska otopina rabi pri različitim temperaturama treba izvršiti odgovarajuće korekcije za temperaturu.

Promjena temperature za 10 °C obično mijenja faktor korekcije za vrijednost 0,02.

5.5 Za precizan rad pri izradbi standardnih otopina temperatura otopine treba biti podešena na 20 °C prije dopunjavanja do marke.

6. Priprema otopine

6.1 Odgovorajuća masa čvrste tvari prenosi se u čašu i otopi u vodi ili kojem drugom specifičnom otapalu.

6.2 Voda (destilirana ili deionizirana) je otapalo koje mora odgovarati određenoj kakvoći.

6.3. Otopina se iz čaše kvantitativno prenosi u odmjernu tikvicu pomoću staklenog štapića i ispere mlazom vode iz boce štrcaljke, a potom dopuni otapalom do 2/3 volumena, sadržaj se izmiješa i dopuni otapalom do marke. Konačno nadopunjavanje do marke provodi se dokapavanjem otapala iz pipete uz rub vrata tikvice. Na kraju valja promućkati sadržaj tikvice.

6.4 Ako se supstancija teško otapa u vodi može se staviti izravno u tikvicu. Čvrsta tvar se lagano gurne u odmjernu tikvicu, a ostatke tvari u posudici za vaganje treba isprati u tikvicu s vodom napunivši tikvicu do pola volumena. Tikvica se potom lagano mućka sve dok se sadržaj ne otopi i tada volumen dopuni do marke.

6.5 Titrimetrijske otopine se za dulje čuvanje obično prenese u prikladnu bocu. Bocu treba najprije isplahnuti s manjom količinom titrimetrijske otopine, a potom dodati glavni dio.

6.6 Prije uporabe titrimetrijsku otopinu treba uvijek promućkati da bi se mućkanjem kondenzirane vodene kapljice na stjenki boce pomiješale s glavninom otopine.

6.7 Točna razrjeđenja mogu biti pripravljena pipetiranjem titrimetrijske otopine u odmjernu tikvicu i nadopunjavanjem vodom do marke. Faktor korekcije za razrijeđenu otopinu isti je kao i za titrimetrijsku otopinu.

6.8 Sastav titrimetrijske otopine se iskazuje u količinskoj koncentraciji, tj. u mol L⁻¹.

6.9 U slučajevima kada kemijska tvar koja je namijenjena za pripremu otopine po sastavu strogo odgovara unaprijed poznatoj kemijskoj formuli i dolazi kemijski čista, potrebnu odvag u te tvari je moguće izračunati.

6.10 Za pripremu otopine potrebno je vagnuti kemijsku tvar na analitičkoj vagi s točnošću do 0,0002 g. Za pripremu otopine približne koncentracije supstancija se može vagati na tara-vagi s osjetljivošću od 0,01 g.

6.11 U slučajevima kada ne raspolažemo s tvari u vrlo čistom obliku ili kada je ona na bilo koji način nestabilna (lako otpušta kristalnu vodu, podložna je utjecaju ugljičnog dioksida iz zraka, reagira s primjesama iz vode itd.) moguće je pripremiti otopinu samo približne koncentracije.

6.12 Ako se propisana količina supstancije pri sobnoj temperaturi ne otopi u propisanoj količini otapala, otopina se umjereno zagrije, a potom ohladi.

7. Sastav otopine

7.1 Za obilježavanje otopina najčešće se upotrebljavaju koncentracije, i to pretežito masena i množinska.

7.2 Za količinsku koncentraciju (ili množinsku koncentraciju), kojom se iskazuje sastav otopine kao omjer množine jedinki prema volumenu otopine, često se skraćeno rabi samo izraz »koncentracija«.

Nekad se koncentracija izražavala kao molarna koncentracija ili molaritet, ali se ti nazivi više ne preporučuju. SI-jedinica za količinsku koncentraciju jest mol po prostornom metru, no redovito se rabi decimalna jedinica mol po prostornom decimetru. Naziv količina tvari zamjenjuje izraz »broj gram-molova« i »broj gram-ekvivalenata«, koji su se nekad upotrebljavali, no različit je u svom smislu, tj. u definiciji.

7.3 Odnosi među veličinama za iskazivanje količinske koncentracije otopina prema zabranjenim i dopuštenim iskazima prikazan je u Tablici 5.

7.4 Istovrijedne ili ekvivalentne otopine su one koje su po vrijednosti koncentracije međusobno u odnosu jednakosti.

8 Faktor korekcije

8.1 Titar titrimetrijske otopine treba odrediti i povremeno provjeravati s primarnim standardom tako da se titrira točno određena količina primarnog standarda s titrimetrijskom otopinom nepoznatog titra.

8.2 Koncentracija titrimetrijske otopine mora biti određena besprijekorno, dakle s najvećom mogućom ispravnošću. Priprema otopina točne koncentracije zahtijeva primjenu naročito ispravnih metoda rada i veliko iskustvo.

8.3 Titrimetrijskim otopinama koje nisu postojane (stabilne) valja učestalo provjeravati njihov faktor korekcije.

8.4 Svaka pogreška pri određivanju titra prenosi se na svaku daljnju analizu što uzrokuje pogrešne rezultate mjerenja.

Tablica 5. Dopusšten i zabranjen način iskazivanja koncentracije titrimetrijskih otopina

Naziv otopine	Označavanje koncentracije	
	dopusšteno	zabranjeno
Amonij-tiocijanat	$c(\text{NH}_4\text{SCN})=0,1 \text{ mol/L}$	0,1 N
Barij-klorid	$c(\text{BaCl}_2)=0,05 \text{ mol/L}$	0,1 N
Cink-sulfat	$c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=0,1 \text{ mol/L}$	0,1 M
Jod	$c(\text{J}_2)=1/64 \text{ mol/L}$	1/32 N
Jod	$c(\text{J}_2)=0,05 \text{ mol/L}$	0,1 N
Kalij-bromat	$c(\text{KBrO}_3)=1/60 \text{ mol/L}$	0,1 N
Kalij-dikromat	$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=1/60 \text{ mol/L}$	0,1 N
Kalij-hidroksid	$c(\text{KOH})=0,1 \text{ mol/L}$	0,1 N
Kalij-hidroksid	$c(\text{KOH})=1 \text{ mol/L}$	1 N
Kalij-jodat	$c(\text{KJO}_3)=1/60 \text{ mol/L}$	0,1 N
Kalij-permanganat	$c(\text{KMnO}_4)=0,002 \text{ mol/L}$	0,01 N
Kalij-permanganat	$c(\text{KMnO}_4)=0,02 \text{ mol/L}$	0,1 N
Kloridna kiselina	$c(\text{HCl})=0,01 \text{ mol/L}$	0,01 N
Kloridna kiselina	$c(\text{HCl})=1 \text{ mol/L}$	1 N
Natrij-edetat	$c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O})=0,1 \text{ mol/L}$	0,1 M
Natij-karbonat	$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)=0,05 \text{ mol/L}$	0,1 N
Natrij-klorid	$c(\text{NaCl})=0,1 \text{ mol/L}$	0,1 N
Natrij-hidroksid	$c(\text{NaOH})=1/16 \text{ mol/L}$	0,0625 N
Natrij-hidroksid	$c(\text{NaOH})=1 \text{ mol/L}$	1 N
Natrij-tiosulfat	$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})=0,1 \text{ mol/L}$	0,1 N
Octena kiselina	$c(\text{CH}_3\text{COOH})=0,1 \text{ mol/L}$	0,1 N
Oksalna kiselina	$c(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=0,05 \text{ mol/L}$	0,1 N
Srebro-nitrat	$c(\text{AgNO}_3)=0,1 \text{ mol/L}$	0,1 N
Sulfatna kiselina	$c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0,5 \text{ mol/L}$	1 N

8.5 Faktori korekcije, kao oznake koliko mililitara otopine točne koncentracije odgovara jednom mililitru otopine približne koncentracije, mora se izražavati na 4 decimale, a vrijednosti se moraju nalaziti između 0,9 i 1,1.

8.6 Za utvrđivanje faktora korekcije titrimetrijske otopine zadane koncentracije uzimaju se obično ne manje od tri odvage ishodne supstancije, odvagane s točnošću do 0,0002 g, ili tri različita volumena titrimetrijske otopine (npr. 20, 30, 35 mL), mjereći ih prikladnim pipetama ili biretama.

8.7 Da bi se izbjegla pogreška kod titriranja

- uzimaju se odvage ishodnih supstancija u takvim količinama da se za njihovo titriranje troši približno otopine:

30–40 mL ako je volumen birete 50 mL

20–25 mL ako je volumen birete 25 mL

8–10 mL ako je volumen birete 10 mL;

- odvage ishodne supstancije otapaju se, općenito, u destiliranoj vodi,

- sve upotrebljavano posuđe mora biti temeljito oprano,
- odmjereno posuđe (birete, pipete, odmjerne tikvice) provjerava se obvezno na ispravnost iskazanog volumena umjeravanjem.

8.8 Ispravnost, kojom se provodi titriranje, mjerenje volumena i potom računanje, moraju biti u skladu s ispravnošću vaganja.

8.9 Faktor korekcije otopina računa se na temelju podataka dobivenih titracijom i to svake odvage ishodne supstancije ili volumena titrimetrijske otopine. Te korekcije moraju se razlikovati jedna od druge ne više od 0,0015 za titriranje iz običnih bireta i ne više od 0,003 za titriranje iz polumikrobireta volumena do 10 mL. Srednji faktor korekcije mora biti u granicama $1 \pm 0,02$. Ako se faktor korekcije ne nalazi unutar zadanih granica otopine se koncentriraju ili razređuju.

8.10 Prikladno je za titrimetrijske otopine propisati način čuvanja i rok trajanja.

9. Postupak titracije

9.1 Da bi se valjano odredio sadržaj analita

- uvijek valja provesti najmanje tri titracije i računati sa srednjom vrijednosti volumena,
- otopina koja se titrira u pravilu se gleda iznad bijele podloge,
- potrošak titrimetrijske otopine treba očitati 1–2 minute nakon utvrđivanja završne točke titracije,
- za bezbojne titrimetrijske otopine očita se donji rub meniskusa, a za obojene gornji rub meniskusa.

9.2 Otopinu koju treba titrirati najpogodnije je staviti u konusnu tikvicu u kojoj se jednostavno i sigurno miješa otopina prigodom titracije.

9.3 Blizu završne točke titracije uputno je dodavati kap po kap titranta.

Prikladno je djelomično otvoriti pipu birete tako da kap istječe i ostaje pričvršćena na vrhu birete.

9.4 Neposredno prije završne točke titracije prikladno je posljednje kapi titrimetrijske otopine dodati ispiranjem u glavni dio tekućine s nekoliko kapi vode, a gornji unutarnji dio tikvice treba također isprati s malo vode.

9.5 Ako se promjena boje u završnoj točki postepeno mijenja tada je korisno uspoređivati boju otopine s bojom za koju se unaprijed zna da sigurno predstavlja završnu točku titracije.

9.6 Titraciju treba izvesti dvaput i rezultati se trebaju podudarati unutar 0,05 mL. Ako takvo podudaranje nije postignuto potrebne su dodatne titracije.

9.7 Svu otopinu preostalu u bireti nakon prestanka titracije u tom danu valja baciti, a ne smije se vratiti glavnom dijelu otopine.

9.8 Nakon uporabe bireta se odmah ispire destiliranom vodom.

10. Indikator

10.1 Pravilna provedba analize kao i pouzdanost rezultata dijelom ovisi o vrsti i kakvoći upotrijebljenog indikatora i drugih reagensa.

10.2 Uvijek se izabire takav indikator da bi razlika između točke ekvivalencije i završne točke titracije bila najmanja, tj. da bi se dopustila najmanja moguća pogreška titracije.

10.3 Kod neutralimetrijskih indikatora prijelaz boje ovisi o intenzitetu boje kiselog i alkalnog oblika indikatora. Promjena boje se u titraciji odvija obično kroz dvije jedinice pH.

Primjeri: metiloranž 3,1-4,4; metilcrvenilo 4,2-6,3 i fenolftalein 8,0-9,8.

10.4 Kada se rabe miješani indikator valja ih pripremiti tako da kod određenog pH obje njegove sastojine imaju komplementarne boje tako da je otopina u tom prijelaznom pH bezbojna, odnosno siva.

10.5 Kod promjene boje indikatora valja voditi računa da destilirana voda ima pH oko 5,7 i da se ugljični dioksid nalazi u svakoj otopini koja je u dodiru sa zrakom.

11. Stehiometrija reakcije

11.1 Kvantitativni opis kemijske pretvorbe valja predočiti jednadžbom kemijske reakcije.

Stehiometrija kemijskih reakcija obuhvaća odnos brojnosti (N) i množine (n) jedinki te odnos masa i volumena sudionika reakcije. Kemijska reakcija čini niz jediničnih pretvorbi, pa je tako ona temelj svakom proračunavanju promjene količina sudionika u reakciji, tj. nastalih produkata, odnosno nestalih reaktanata.

11.2 Kod računanja valja voditi računa o pravilima da:

- omjer broja jedinki, koje sudjeluju u nekoj kemijskoj reakciji, jednak je omjeru njihovih koeficijenata u jednadžbi te reakcije;
- omjer množina jedinki, koje sudjeluju u nekoj kemijskoj reakciji, jednak je omjeru njihovih koeficijenata u jednadžbi te reakcije;
- omjer masa dvaju sudionika kemijske reakcije jednak je omjeru umnožaka relativnih molekulskih (i atomskih) masa s pripadnim koeficijentima u jednadžbi te reakcije;
- množina jedinki proporcionalna je njihovoj brojnosti.

12. Čuvanje

12.1 Dugotrajno čuvanje većine otopina u bocama od stakla slabe kakvoće treba izbjegavati budući da se otopine u takvim bocama onečišćuju sastojinama iz stakla.

12.2 Ultravioletno svjetlo ubrzava razgradnju, pa je korisno rabiti boce od obojena stakla.

12.3 Otopine reagensa djelomično se mogu stabilizirati dodatkom etanola, acetone ili edetata.

XIX-3. Dodatak

Sažetak laboratorijskih postupaka u vezi s titrimetrijom može se razvrstati u četiri skupine.

Načela:

Brze reakcije u otopini između analita i reagensa; titracija do stehiometrijske točke volumetrijskom ili konduktometrijskom metodom; utvrđivanje završne točke provodi se uporabom vizualnog indikatora, taložnog indikatora ili elektrokemijski; utvrđivanje volumena je završno mjerenje.

Oprema:

Odmjerne tikvice, birete, trbušaste i graduirane pipete, menzure, Erlenmeyerove tikvice, analitička vaga, indikator elektrode, automatski i titracijski sustavi itd.

Primjena:

Veoma raširena metoda u industrijskim, kontrolnim i istaživačkim laboratorijima za provedbu pouzdanih i točnih analiza; veoma raširena metoda u rutinskom određivanju sadržaja lijekova, posebice kiselih i alkalnih tvari. Relativna pouzdanost od 0,1 do 1%.

Nepovoljnosti:

Čuvanje velikih volumena otopina, nestabilnost pojedinih otopina reagensa, potreba za besprijekorno čistim staklenim posuđem.

(Zavod za analitiku i kontrolu lijekova, Farmaceutsko-biokemijski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, A. Kovačića 1, Republika Hrvatska)

Procedures Used in the Good Analytical Practices.

Part 2: Titrimetry

by V. Grdinić

S u m m a r y

The fully consideration of details in titrimetric analysis, one of the most frequently used method in pharmacopoeias, is given. Each step in working protocol is described and the points are given to laboratory glassware and tolerances, cleaning and calibration of glassware, preparing of solutions, influence of temperature, express of concentration, correction factor, use of indicators, storing and others. The aim is to give all instructions that can insure valid analysis of medicines.

(Department of Analytics and Control of Drugs, Faculty of Pharmacy and Biochemistry, University of Zagreb, 41000 Zagreb, A. Kovačića 1, Republic of Croatia)

Literatura – References

- (1) L. Stefanini-Orešić, V. Grdinić, Farm. Glas, **42**, 23 (1986).
- (2) C. Woodward, H. N. Redman, High-precision Titrimetry, The Society for Analytical Chemistry, London, 1973.
- (3) K. A. Connors, A Textbook of Pharmaceutical Analysis, John Wiley, New York, 1975.
- (4) A. H. Beckett, J. B. Stenlake, Practical Pharmaceutical Chemistry, Part One, The Athlone Press, London, 1975.
- (5) The International Pharmacopoeia, Third Edition, Volume 1: General Methods of Analysis, World Health Organization, Geneva, 1979.
- (6) European Pharmacopoeia, Second Edition (Part IV), Maisonneuve S.A., Sainte-Ruffine, 1992.
- (7) I. M. Kolthoff, P. J. Elving, E. B. Sandell, Treatise on Analytical Chemistry, Part I, Theory and Practice, Volume 7, Wiley, New York, 1967.
- (8) K. Eckschlager, Errors, Measurement and Results in Chemical Analysis, Van Nostrand Reinhold Company, London, 1969.
- (9) H.M.N. H. Irving, H. Freiser, T. S. West, Compendium of Analytical Nomenclature, Pergamon Press, Oxford, 1975.
- (10) The United States Pharmacopoeia XXII, Mack Publishing Company, Easton, 1990.
- (11) British Pharmacopoeia 1988, Her Majesty's Stationery Office, London, 1988.