

Primjena refraktometrije za određivanje koncentracije kalijevog sulfata tijekom procesa šaržne kristalizacije

Milišić, Ema

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:850719>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-09**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**PRIMJENA REFRAKTOMETRIJE ZA ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE
KALJEVOG SULFATA TIJEKOM PROCESA ŠARŽNE KRISTALIZACIJE**

ZAVRŠNI RAD

EMA MILIŠIĆ

Matični broj: 98

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE TEHNOLOGIJE

**PRIMJENA REFRAKTOMETRIJE ZA ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE
KALJEVOG SULFATA TIJEKOM PROCESA ŠARŽNE KRISTALIZACIJE**

ZAVRŠNI RAD

EMA MILIŠIĆ

Matični broj: 98

Split, rujan 2023.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY

**APPLICATION OF REFRACTOMETRY FOR DETERMINING THE
CONCENTRATION OF POTASSIUM SULFATE DURING BATCH
CRYSTALLIZATION PROCESS**

BACHELOR THESIS

EMA MILIŠIĆ

Parent number: 98

Split, September 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Prijediplomski studij Prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Biotehničke znanosti

Znanstveno polje: Prehrambena tehnologija

Mentor: doc. dr. sc. Antonija Čelan

PRIMJENA REFRAKTOMETRIJE ZA ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE KALIJEVOG SULFATA TIJEKOM PROCESA ŠARŽNE KRISTALIZACIJE

Ema Milišić, 98

Sažetak:

U ovom radu izvršeno je baždarenje refraktometra za potrebe određivanja koncentracije kalijevog sulfata tijekom procesa šaržne kristalizacije. Refraktometrijska metoda ne prikazuje izravno koncentraciju otopine te je potrebno izraditi baždarne krivulje koje predstavljaju odnos indeksa loma i koncentracije tvari pri konstantnim temperaturama. Iz baždarnih krivulja je određena osjetljivost refraktometra.

Pripremljenim otopinama kalijevog sulfata poznatih koncentracija mjerio se indeks loma u rasponu temperatura od 15 °C do 35 °C kako bi se procijenio utjecaj grijanja, odnosno hlađenja. Primjenom višestruke linearne regresije određen je kalibracijski model/jednadžba za određivanje koncentracije kalijevog sulfata u procesu šaržne kristalizacije. Šaržna kristalizacija otopine kalijevog sulfata se provodila za otopinu zasićenu na 30 °C, postupkom kontroliranog hlađenja, do temperature od 15 °C. Iako je točnost kalibracijske jednadžbe visoka, rezultati su pokazali da je metoda podložna subjektivnosti mjeritelja kada se koristi analogni refraktometar. Međutim, visoka osjetljivost ukazuje na to da se refraktometrijska metoda može koristiti za relativno precizno određivanje početka nukleacije.

Ključne riječi: refraktometrija, šaržni kristalizator, kalijev sulfat, kalibracijska jednadžba

Rad sadrži: 45 stranice, 28 slika, 11 tablica, 22 literaturne reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

izv. prof. dr. sc. Marija Čosić, predsjednica povjerenstva

doc. dr. sc. Sanja Tipurić – Spužević, član

doc. dr. sc. Antonija Čelan, član (mentor)

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom obliku (pdf format) pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD
BACHELOR THESIS
University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate Study of Food Technology

Scientific area: Biotechnical Sciences

Scientific field: Food Technology

Supervisor: Assistant prof. Antonija Čelan, PhD

**APPLICATION OF REFRACTOMETRY FOR DETERMINING THE CONCENTRATION OF
POTASSIUM SULFATE DURING BATCH CRYSTALLIZATION PROCESS**

Ema Milišić, 98

Abstract:

In this work, the refractometer was calibrated for the purpose of determining the concentration of potassium sulfate during the batch crystallization process. The refractometric method does not directly show the concentration of the solution, and it is necessary to create calibration curves that represent the relationship between the refractive index and the concentration of the analyte at constant temperatures. The sensitivity of the refractometer was determined from the calibration curves. With prepared potassium sulfate solutions of known concentrations, the refractive index was measured in the temperature range from 15 °C to 35 °C to assess the influence of heating and cooling. Calibration model/equation for determining the concentration of potassium sulfate in the process of batch crystallization was determined by applying multiple linear regression. Batch crystallization of the potassium sulfate solution was carried out for a solution saturated at 30 °C, with a controlled cooling process, to a temperature of 15 °C. Although the accuracy of the calibration equation is high, the results showed that the method is prone to the subjectivity of the measurer when using an analog refractometer. However, the high sensitivity indicates that the refractometric method can be used for relatively accurate determination of the onset of nucleation.

Keywords: refractometry, batch crystallizer, potassium sulfate, calibration equation

Thesis contains: 45 pages, 28 figures, 11 tables, 22 references

Original in: Croatian

Defence committee:

Associate prof. Marija Ćosić, PhD, chair person

Assistant prof. Sanja Tipurić – Spužević, PhD, member

Assistant prof. Antonija Čelan, PhD, member (supervisor)

Defence date:

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za kemijsko inženjerstvo, Kemijsko tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Antonije Čelan u razdoblju od svibnja do rujna 2023. godine.

Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Antoniji Čelan na izdvojenom vremenu i trudu pri izvedbi eksperimentalnog dijela rada kao i na stručnim savjetima te strpljenju prilikom pisanja završnog rada. Također želim zahvaliti izv. prof. dr. sc. Mariji Čosić na pomoći pri provedbi eksperimentalnog dijela ovog rada.

Veliko hvala svim prijateljima i kolegama koji su uljepšali moje studentske dane.

Ovaj rad posvećujem svojim roditeljima i bratu koji su uvijek bili uz mene i bezuvjetno me podržavali tijekom cijelog školovanja.

Ema Milišić

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA:

1. Pripremiti otopine kalijevog sulfata poznatih koncentracija u rasponu od 0,40 do 0,72 mol dm⁻³ te svakoj pripremljenoj otopini kalijevog sulfata izmjeriti indeks loma pri različitim temperaturama. Mjerenja provesti na način da se temperature otopine prvo snižavaju, a zatim povećavaju u rasponu od 15 °C do 35 °C.
2. Prikazati ovisnost indeksa loma o temperaturi za sve otopine poznatih koncentracija te na temelju dobivenih prikaza procijeniti utjecaj zagrijavanja, odnosno hlađenja na izmjerene vrijednosti indeksa loma.
3. Izraditi baždarne krivulje ovisnosti indeksa loma o koncentraciji otopine za svaku temperaturu te odrediti osjetljivost refraktometra.
4. Primjenom višestruke linearne regresije odrediti kalibracijsku jednadžbu za određivanje koncentracije kalijevog sulfata u procesu šaržne kristalizacije na temelju izmjerene temperature i indeksa loma matične otopine.
5. Provesti šaržnu kristalizaciju kalijevog sulfata iz otopine zasićene na 30 °C, postupkom kontroliranog hlađenja, do temperature 15 °C. Primjenom prethodno određene kalibracijske jednadžbe, odrediti koncentraciju matične otopine kalijevog sulfata tijekom procesnog vremena.

SAŽETAK

U ovom radu izvršeno je baždarenje refraktometra za potrebe određivanja koncentracije kalijevog sulfata tijekom procesa šaržne kristalizacije. Refraktometrijska metoda ne prikazuje izravno koncentraciju otopine te je potrebno izraditi baždarne krivulje koje predstavljaju odnos indeksa loma i koncentracije tvari pri konstantnim temperaturama. Iz baždarnih krivulja je određena osjetljivost refraktometra.

Pripremljenim otopinama kalijevog sulfata poznatih koncentracija mjerio se indeks loma u rasponu temperatura od 15 °C do 35 °C kako bi se procijenio utjecaj grijanja, odnosno hlađenja. Primjenom višestruke linearne regresije određen je kalibracijski model/jednadžba za određivanje koncentracije kalijevog sulfata u procesu šaržne kristalizacije. Šaržna kristalizacija otopine kalijevog sulfata se provodila za otopinu zasićenu na 30 °C, postupkom kontroliranog hlađenja, do temperature od 15 °C. Iako je točnost kalibracijske jednadžbe visoka, rezultati su pokazali da je metoda podložna subjektivnosti mjeritelja kada se koristi analogni refraktometar. Međutim, visoka osjetljivost ukazuje na to da se refraktometrijska metoda može koristiti za relativno precizno određivanje početka nukleacije.

SUMMARY

In this work, the refractometer was calibrated for the purpose of determining the concentration of potassium sulfate during the batch crystallization process. The refractometric method does not directly show the concentration of the solution, and it is necessary to create calibration curves that represent the relationship between the refractive index and the concentration of the analyte at constant temperatures. The sensitivity of the refractometer was determined from the calibration curves. With prepared potassium sulfate solutions of known concentrations, the refractive index was measured in the temperature range from 15 °C to 35 °C to assess the influence of heating and cooling. Calibration model/equation for determining the concentration of potassium sulfate in the process of batch crystallization was determined by applying multiple linear regression. Batch crystallization of the potassium sulfate solution was carried out for a solution saturated at 30 °C, with a controlled cooling process, to a temperature of 15 °C. Although the accuracy of the calibration equation is high, the results showed that the method is prone to the subjectivity of the measurer when using an analog refractometer. However, the high sensitivity indicates that the refractometric method can be used for relatively accurate determination of the onset of nucleation.

| | |
|--|----|
| 1. UVOD..... | 1 |
| 2. OPĆI DIO | 2 |
| 2.1. Kristalizacija | 2 |
| 2.1.1. Nukleacija | 3 |
| 2.1.2. Metastabilna zona | 5 |
| 2.1.3. Rast kristala..... | 6 |
| 2.2. Kalijev sulfat | 8 |
| 2.2.1. Načini mjerenja koncentracije kalijevog sulfata..... | 10 |
| 2.3. Refraktometrija | 12 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 15 |
| 3.1. Provedba eksperimenta | 15 |
| 3.2. Opis aparature za provedbu eksperimenta | 17 |
| 3.3. Abbeov refraktometar | 18 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA..... | 19 |
| 4.1. Ovisnost indeksa loma o temperaturi | 20 |
| 4.2. Baždarne krivulje pri različitim temperaturama otopine | 24 |
| 4.3. Osjetljivost refraktometra..... | 30 |
| 4.4. Određivanje kalibracijske jednadžbe višestrukom linearnom regresijom | 35 |
| 4.5. Primjena kalibracijske jednadžbe za određivanje koncentracije K_2SO_4 pri provedbi šaržne kristalizacije | 39 |
| 5. ZAKLJUČAK..... | 41 |
| 6. SIMBOLI..... | 42 |
| 7. LITERATURA | 44 |

1. UVOD

Kristalizacija je jedan od osnovnih separacijskih procesa kemijskog inženjerstva pri kojem dolazi do formiranja čvrstih kristalnih struktura iz kapljevitih, plinovitih ili krutih smjesa. Najveća prednost kristalizacije u odnosu na ostale separacijske procese jest mogućnost dobivanja produkta izuzetno visoke čistoće s relativno malim utroškom energije s obzirom na to da se može provoditi pri relativno niskim temperaturama. Procesom kristalizacije u kemijskoj industriji danas se proizvodi gotovo 70 % čvrstih tvari. Važno je napomenuti da iako se proces kristalizacije temelji na zakonitostima prijenosa energije i tvari, on je veoma osjetljiv na promjene uvjeta u procesu. Osim o uvjetima, proces ovisi i o fizikalno-kemijskim karakteristikama tvari koja kristalizira što rezultira različitim veličinama, oblicima te samom čistoćom kristala.

Kako bi dobio produkt željenih karakteristika, od velike je važnosti pravilan odabir procesnih uvjeta, a prije svega hidrodinamičkih uvjeta u sustavu. Upravo se kalijev sulfat često koristi kao modelna sol pri ispitivanju utjecaja miješanja kinetiku kristalizacije. Prezasićenost otopine je pokretačka sila ovog procesa, a za njeno određivanje bitno je poznavati koncentraciju, ali i topljivost kristalizirajuće tvari. S obzirom na to, važno je odabrati prikladnu metodu kojom će se moći pouzdano odrediti temeljna procesna veličina, a to je koncentracija otopine, u ovom slučaju – koncentracija otopine kalijevog sulfata.

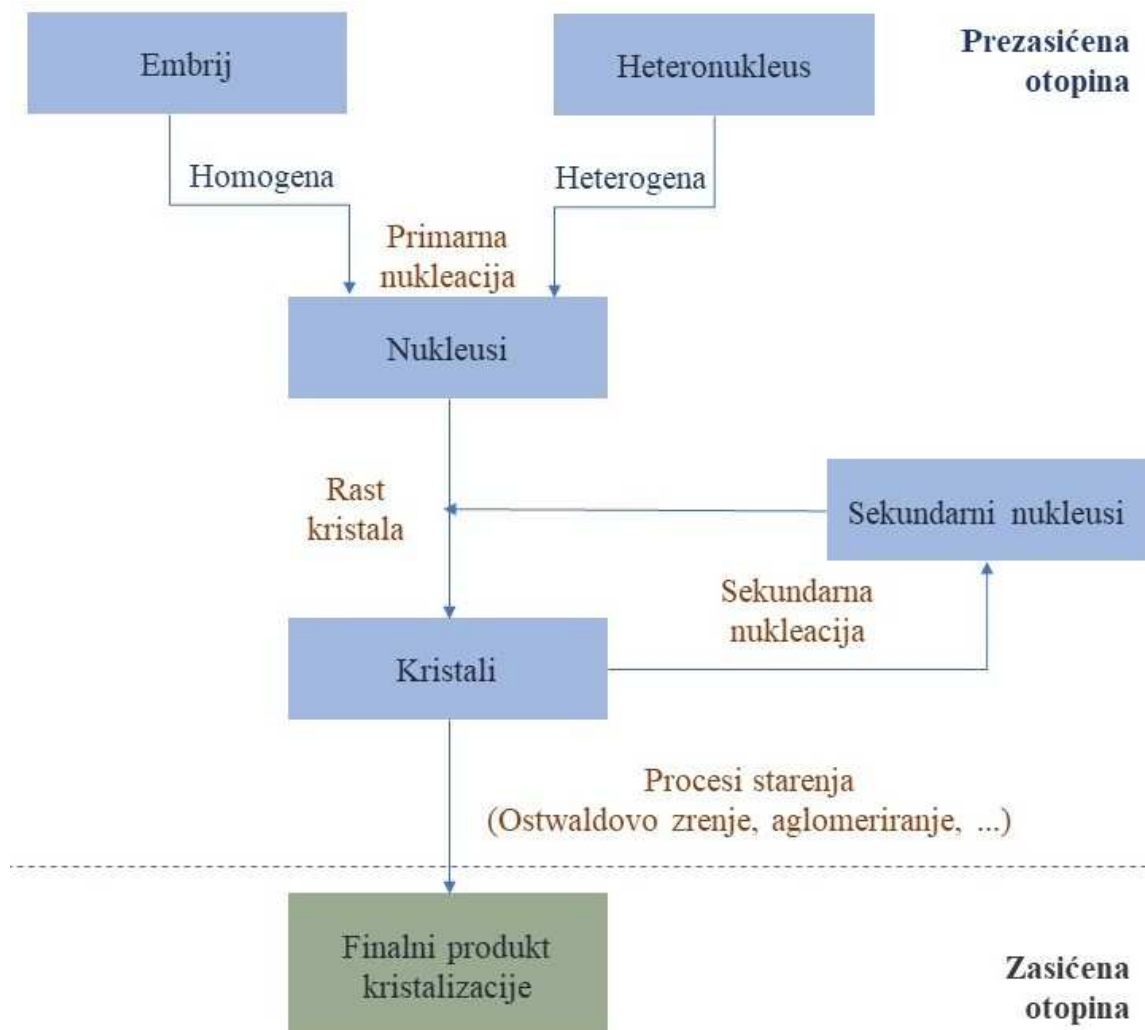
U ovom radu ispitana je mogućnost primjene refraktometrijske metode u svrhu određivanja koncentracije otopine kalijevog sulfata tijekom šaržne kristalizacije hlađenjem. Kako bi se navedena metoda mogla primijeniti, prethodno je potrebno odrediti kalibracijsku jednadžbu kojom će se dovesti u odnos temperatura i indeks loma s koncentracijom matične otopine. Uz određivanje kalibracijske jednadžbe, potrebno je odrediti čimbenike koji pridonose mjernoj nesigurnosti kao što su osjetljivost i točnost refraktometrijske metode.

2. OPĆI DIO

2.1. Kristalizacija

Proces u kojem dolazi do izdvajanja čvrste kristalne strukture iz kapljevitih, plinovitih ili kristalnih smjesa naziva se kristalizacija. Osim što je primjenu našla u kemijskom procesnom inženjerstvu, koristi se u mnogim drugim područjima kao što su prehrambena industrija, farmacija i znanost o materijalima.

Kristalizacija se najčešće objašnjava Nielsenovom shemom koja je prikazana na slici 1. Započinje primarnom nukleacijom, nastavlja se s rastom kristala te završava nastajanjem finalnog produkta koji je u ravnoteži sa zasićenom matičnom otopinom.¹



Slika 1. Nielsenova shema procesa kristalizacije.

Pokretačka sila kristalizacije je prezasićenost otopine.

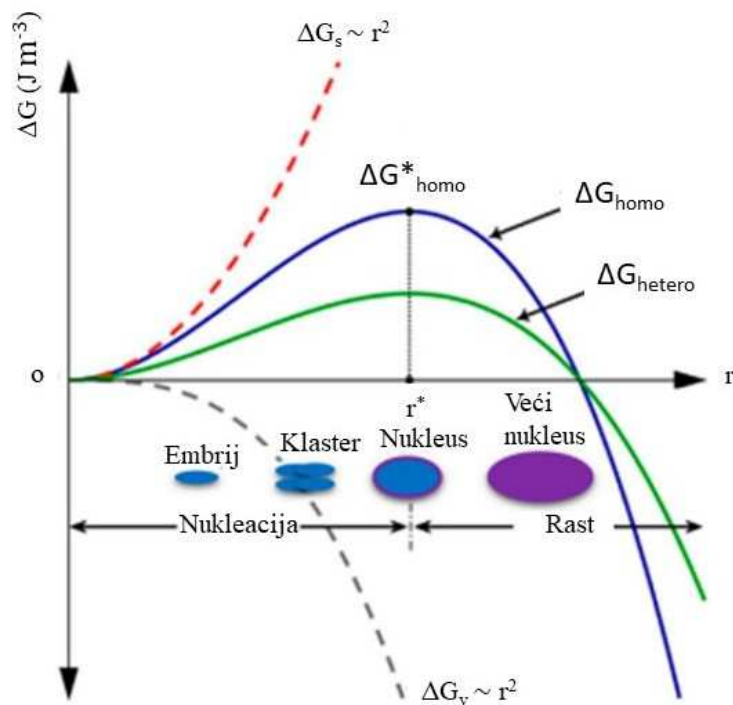
Obzirom na način postizanja prezasićenosti razlikuje se nekoliko vrsta kristalizacije:

1. kristalizacija iz talina,
2. kristalizacija precipitacijom,
3. kristalizacija isoljavanjem,
4. kristalizacija miješanjem otopine s drugim otapalom ,
5. kristalizacija isparavanjem otapala,
6. kristalizacija hlađenjem matične otopine.³

2.1.1. Nukleacija

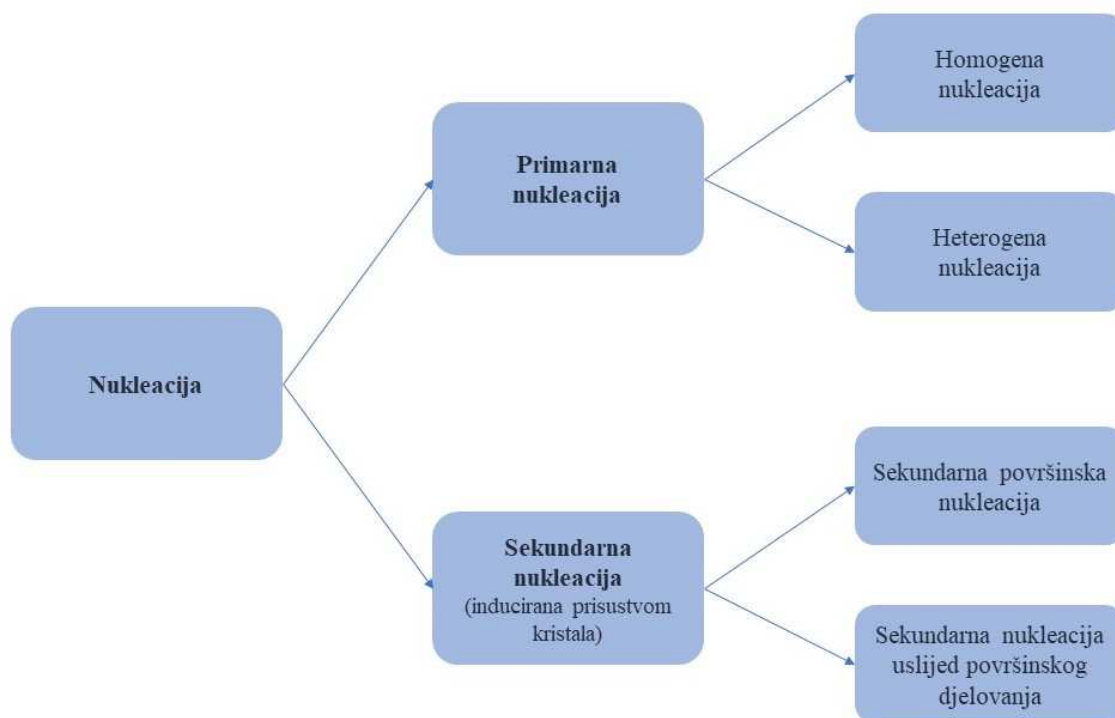
Kako je prethodno pokazano, prvi korak u procesu kristalizacije je nukleacija.

Nastanak nukleusa se može opisati promjenom ukupne slobodne Gibbsove energije čiji se prikaz nalazi na slici 2.



Slika 2. Promjena Gibbsove energije kao funkcija polumjera nukleusa.²

U svakoj otopini, a pogotovo u prezasićenju, dolazi do sudaranja prisutnih molekula i/ili iona pri čemu nastaju nakupine - klasteri. Ukoliko unutar otopine vladaju takvi uvjeti koji će omogućiti klasteru da ostane stabilan, nastati će nukleus kritične veličine, odnosno polumjera, r_c koji će dalje nastaviti spontano rasti.



Slika 3. Osnovni mehanizmi nukleacije.

S obzirom na mehanizame nukleacije prikazane na slici 3, razlikuju se primarna i sekundarna nukleacija. Do primarne nukleacije dolazi pri visokim vrijednostima prezasićenosti matične otopine, što nije slučaj sa sekundarnom nukleacijom.

Kada je u pitanju primarna nukleacija, razlikuje se homogenu i heterogenu nukleaciju.

Ukoliko u sustavu nisu prisutne strane čestice, nukleacija će biti homogena. Nju je izuzetno teško, čak gotovo nemoguće postići u industrijskim uvjetima.

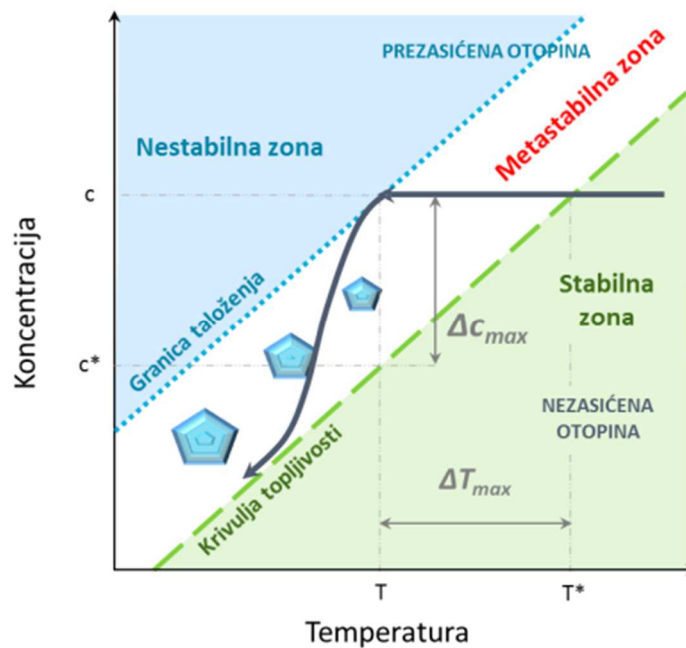
U usporedbi s prethodno navedenom, heterogena nukleacija je energijski povoljniji i češći mehanizam nukleacije u praksi. Inducirana je prisustvom nečistoća unutar otopine koje smanjuju energiju aktivacije potrebnu za formiranje kritičnog nukleusa. U

usporedbi s homogenom, energija aktivacije za heterogenu nukleaciju je niža zbog čega se lakše formira heteronukleus nego embrij.

Sekundarna nukleacija je, za razliku od primarne, uvjetovana prisustvom kristala u otopini.³

2.1.2. Metastabilna zona

S obzirom na stabilnost otopine, kao što je prikazano na slici 4 razlikuju se tri zone – stabilna, nestabilna i metastabilna. Stabilna zona se nalazi desno od krivulje topljivosti te je tu otopina nezasićena. Lijevo od granice taloženja je otopina nestabilna, odnosno, u tim uvjetima dolazi do nekontrolirane nukleacije.



Slika 4. Shematski prikaz metastabilne zone pri provedbi kristalizacije hlađenjem.⁴

Između krivulje topljivosti i granice taloženja je metastabilna zona, a predstavlja ono područje prezasićenosti u kojem je mala vjerojanost spontanog nastanka nukleusa. Međutim, u tom području je moguće ostvariti rast kristala unešenih cijepljenjem.

Širina metastabilne zone određuje kinetiku nukleacije, a utječe i na rast kristala te granulometrijska svojstva konačnog produkta.⁵ Širina metastabilne zone se može izraziti na dva načina – kao maksimalno postignuto pothlađenje te maksimalna prezasićenost otopine.

Promatranjem faznog dijagrama prikazanog na slici 4 vidljivo je da hlađenjem zasićene otopine od temperature zasićenja T^* , do nukleacija dolazi pri temperaturi nukleacije, T . Prema tome, maksimalno postignuto pothlađenje otopine ΔT_{max} može se iskazati kao:

$$\Delta T_{max} = T^* - T \quad (1)$$

Dok se maksimalno postignuta prezasićenost otopine, Δc_{max} izražava kao:

$$\Delta c_{max} = c - c^* \quad (2)$$

Pri čemu je c^* koncentracija koju bi otopina imala prema krivulji topljivosti na temperaturi nukleacije, a c je koncentracija otopine pri temperaturi nukleacije.

2.1.3. Rast kristala

Nukleaciju slijedi rasta kristala koji se opisuje difuzijsko - integracijskom teorijom.

Prvi stupanj obuhvaća transport iona ili molekula otopljene tvari iz mase otopine do površine kristala. Nakon toga, u drugom koraku slijedi ugradnja tih istih iona ili molekula u kristalnu rešetku. Naravno, ukupnu brzinu rasta kristala određuje sporiji od dvaju procesa.

Ukoliko je rast kristala kontroliran prijenosom iona iz otopine do površine, on se izražava preko prvog Fickovog zakona difuzije:

$$\frac{dn_i}{dt} = -D \cdot A \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3)$$

pri čemu je:

$\frac{dn_i}{dt}$ - množina tvari koja difundira do površine u nekom vremenu,

$\frac{dc}{dx}$ - gradijent koncentracije,

A - površina kristala,

D - koeficijent difuzije.

Ukoliko je rast kristala kontroliran procesima koji se odvijaju na njegovoj površini (ugradnja iona ili molekula u kristalnu rešetku), brzina rasta se prikazuje izrazom:

$$\frac{dr}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{\ln S}\right) \quad (4)$$

pri čemu je:

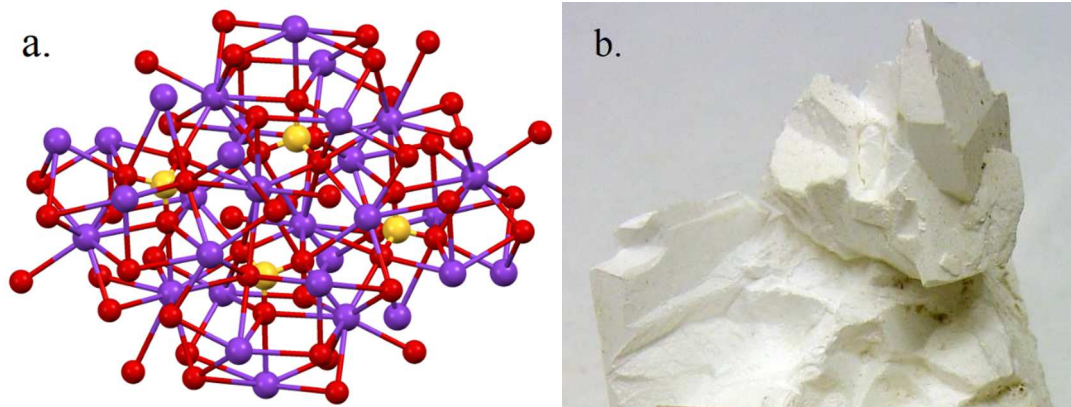
$\frac{dr}{dt}$ - brzina linearnog rasta kristala,

S - stupanj prezasićenosti, ($S = \frac{c-c^*}{c^*}$)

A, B - konstante.

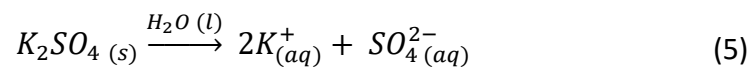
2.2. Kalijev sulfat

Kalijev sulfat, kemijske formule K_2SO_4 , je anorganska sol čija je struktura i mineralna forma prikazana na slici 5. Nalazi se u obliku bijelog kristalnog praha ili granula.



Slika 5. a) struktura β - K_2SO_4 ⁶ b) mineralna forma K_2SO_4 .⁷

Otapanjem u vodi disocira na kalijeve i sulfatne ione kao što je prikazano u kemijskoj jednadžbi (5).



Njegove fizikalne karakteristike prikazane su u tablici 1.

Tablica 1. Fizikalne karakteristike kalijevog sulfata.⁸

| Oblik | Boja | Molarna masa | Gustoća | Talište Vrelište | Topljivost u vodi pri 25 °C |
|-------------|--------|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------|
| Kristaličan | Bijela | 174,259 g mol ⁻¹ | 2,66 g cm ⁻³ | 1069 °C ¹ 1689 °C | 120 g L ⁻¹ |

Jedan je od mnogih oblika kalijevih soli koji se koriste u različitim industrijama s različitim primjenama.

U agronomiji se često koristi kao gnojivo. Budući da kalij igra ključnu ulogu u rastu biljaka i regulaciji njihove vodne ravnoteže, kalijev sulfat se dodaje u tlo kako bi se nadoknadili nedostaci kalija. To pomaže u poboljšanju plodnosti tla i povećanju prinosa usjeva.

U medicini se koristi kao osmotski laksativ prilikom ispiranja debelog crijeva pred kolonoskopiju, ali i kao dodatak u različitim lijekovima i vitaminskim pripravcima. Kalij igra važnu ulogu i u organizmu gdje predstavlja jednog od ključnih kationa. Primjerica, važan je za pravilan rad Na^+ / K^+ crpke koja je ključna za rad srca, neurotransmisiji i kontrakciji mišića.⁹

U prehrambenoj industriji se koristi kao aditiv E515 u prehrambenim proizvodima kao što su peciva, deserti, konzervirano povrće i prerađeno meso. Koristi se u ujedno i u gaziranim pićima, džemovima, želeima i drugim proizvodima kao regulator kiselosti ili lužnatosti, ali i kao sredstvo za zadržavanje boje i teksture. Kalijevim sulfatom se u tim slučajevima osigurava stabilnost prehrambenih proizvoda i produljuje njihov rok trajanja. Uglavnom se smatra sigurnim za konzumaciju u količinama koje regulira Europska komisija za sigurnost hrane - EFSA.¹⁰

2.2.1. Načini mjerenja koncentracije kalijevog sulfata

Ovisno o dostupnoj opremi i samim potrebama eksperimenta ili analize razlikuje se nekoliko metoda mjerenja koncentracije kalijevog sulfata u otopini.

Općenito se koncentracija otopina soli može određivati dvjema temeljnim metodama:

Gravimetrijska metoda se temelji na mjerenju mase tvari koja se izdvaja u obliku teško topljivog taloga tijekom analize. Uz pomoć stehiometrije kemijske reakcije i iz mase dobivenog taloga se može izračunati masa tražene komponente.¹¹ U ovom slučaju, kalijev sulfat je potrebno otopiti u određenoj količini vode koja se potom ispari. Preostalu količinu suhe soli je potrebno zatim izvagati. Na temelju gubitka mase se može izračunati koncentracija kalijevog sulfata.

Volumetrijska metoda se zasniva na mjerenju volumena dodanog reagensa koji je potreban za reakciju s analitom. Otopina reagensa se iz birete dodaje otopini analita sve do trenutka postizanja točke ekvivalencije. Metoda se ujedno naziva titracijskom metodom¹¹. Primjer takve metode bi bila titracija pri kojoj kalijev sulfat reagira s odgovarajućim reagensom, poput srebrovog nitrata (AgNO_3), a formira se talog srebrovog sulfata. Srebrov nitrat se postupno dodaje u otopinu kalijevog sulfata sve do postizanja točke ekvivalencije. Potrošena količina reagensa se dalje koristi za izračunavanje koncentracije kalijevog sulfata.

Ono što je potrebno uzeti u obzir prilikom odabira prikladne metode je cijena i dostupnost opreme, vrijeme potrebno za analizu uzorka, robusnost, selektivnost, osjetljivost, preciznost i točnost mjerne metode, odnosno mjernog uređaja.¹²

S obzirom na to da je u ovom radu potrebno odabrati prikladnu metodu mjerenja koncentracije K_2SO_4 u procesu šaržne kristalizacije, metoda prije svega mora biti praktična. Nadalje, kako se uzima više uzoraka u svrhu mjerenja koncentracije tijekom procesnog vremena, potrebno je da odabrati metodu koja je precizna, ali i da potrošnja uzorka ne bude velika. Osim toga odabrana metoda mora biti inertna prema otopini, odnosno njome se ne smije utjecati na stanje otopine koja se miješa u kristalizatoru te njen utjecaj na tokove fluida mora biti minimalan.

Stoga, kao prikladne metode nameću se elektrokemijske metode poput konduktometrije i potenciometrije (kalijeva ion selektivna elektroda).

Prilikom otapanja kalijevog sulfata u vodi, on disocira na kalijeve i sulfatne ione. Na toj činjenici se temelji primjena konduktometrije kojom se uz pomoć konduktometra mjeri provodnost električne otopine.

S druge strane, potenciometrijskom metodom je uz pomoć kalijeve ion selektivne elektrode i referentne elektrode moguće je odrediti koncentraciju kalijevih iona u uzorku mjerenjem potencijala otopine.

Osim elektrokemijskim metodama, koncentraciju kalijevog sulfata je moguće odrediti primjenom refraktometrije. Naime, koncentracije otopina soli alkalijskih metala se mogu lako određivati refraktometrijskom metodom jer imaju nisku viskoznost.¹³

2.3. Refraktometrija

Refraktometrija je brza, jednostavna i neinvazivna metoda mjerenja indeksa loma svjetlosti određenog medija, što je čini vrlo za primjenu u laboratorijskim i industrijskim uvjetima, ali i za terenska mjerenja.

Metoda se temelji na činjenici da svjetlost u različitim sredstvima ima različitu brzinu. Omjer brzine svjetlosti u vakuumu, C_0 i brzine svjetlosti u nekom sredstvu kroz koje se ona širi, C , predstavlja indeks loma svjetlosti, n .

$$n = \frac{C_0}{C} \quad (6)$$

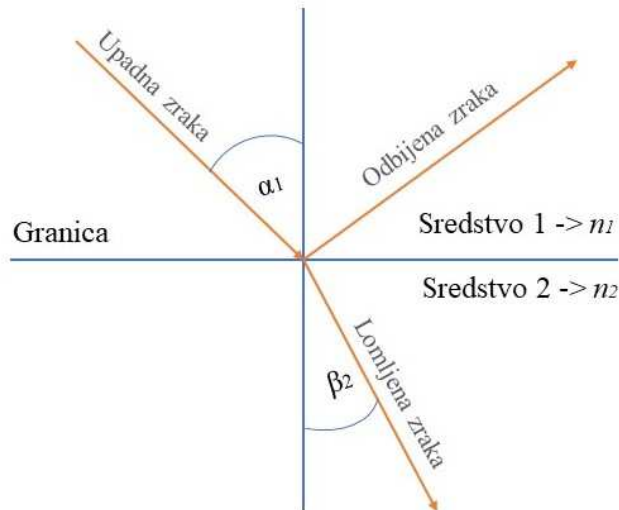
Brzina svjetlosti nekog sredstva ovisi o valnoj duljini, vrsti materijala i njegovoj temperaturi te je ona uvijek manja od brzine svjetlosti u vakuumu. Upravo zbog toga refrakcijski indeks, tj. indeks loma svjetlosti uvijek ima vrijednost veću od 1.0. Sredstva optički veće gustoće imaju veći indeks loma. U tablici 2 su prikazane vrijednosti indeksa loma različitih medija pri 20 °C i $\lambda = 589,3$ nm.

Tablica 2. Prikaz indeksa loma različitih medija pri 20 °C i $\lambda = 589,3$ nm.¹⁴

| Sredstvo | Voda | Tetraklormetan | Benzen | Natrijev Klorid | Ugljikov disulfid | Sumpor |
|--------------------|-------|----------------|--------|-----------------|-------------------|--------|
| Indeks loma | 1,330 | 1,461 | 1,501 | 1,544 | 1,628 | 1,900 |

Iz tablice 2 je vidljivo da indeks loma sumpora iznosi 1,9, to znači da je brzina svjetlosti u vakuumu 1,9 puta veća od brzine svjetlosti u ispitivanom mediju – sumporu.

Kada upadna zraka prelazi iz sredstva 1 u sredstvo 2, na granici se ona dijelom lomi, a dijelom odbija kao što je prikazano na slici 6. Odbijena i lomljena zraka leže u istoj ravnini kao i upadna zraka.



Slika 6. Prikaz loma upadne zrake na granici dvaju sredstava.

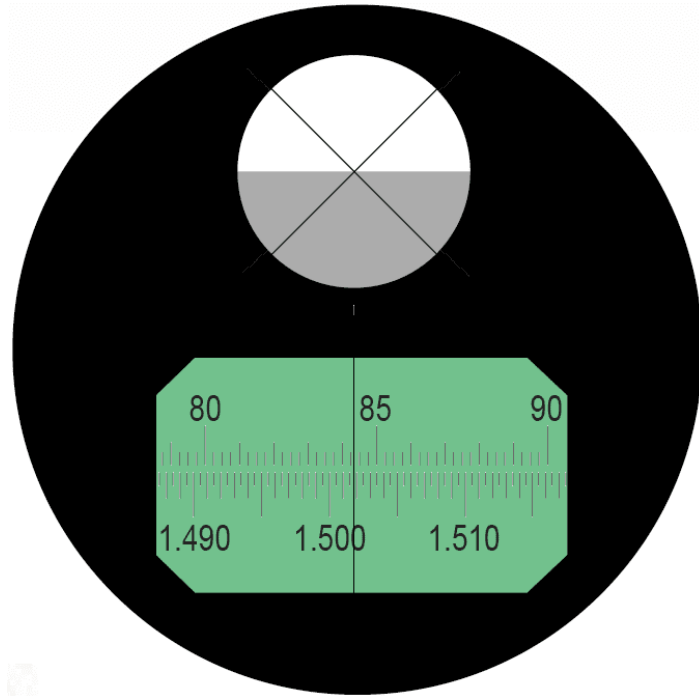
Refraktometrijska metoda se temelji na Snellovom zakonu koji matematički povezuje upadni kut α_1 i kut loma, β_2 s omjerom indeksa loma dvaju sredstava. Pa je tako n_1 - indeks loma sredstva 1, a n_2 - indeks loma sredstva 2. Vidljivo je da je omjer indeksa loma sredstava obrnuto proporcionalan sinusima kutova α_1 i β_2 .¹⁵

$$\frac{\sin \alpha_1}{\sin \beta_2} = \frac{n_2}{n_1} \quad (7)$$

Refraktometar mjeri kut loma svjetlosti prilikom prijelaza iz medija čiji se indeks loma mjeri, u staklenu prizmu već poznatog indeksa loma. Prema tome, dvije otopine različitih koncentracija će imati različite indekse loma. Upravo zbog toga se refraktometrija može koristiti za određivanje koncentracije otopina.

Na slici 7 je prikazan pogled kroz okular refraktometra. Nakon postavljanja uzorka na prizmu, pomicanjem vijaka sa strane uređaja se podešava položaj uzorka i oštrina granica svijetlog i tamnog područja. Kada je vidljiva jasna granica između svijetlog i

tamnog područja, kako je prikazano na slici 7, može se početi s očitanjem indeksa loma ili Brixove ljestvice koje se nalaze na integriranoj ljestvici.



Slika 7. Pogled kroz okular refraktometra.

Brix, Baume i Oeschle ljestvice su postale standard prilikom mjerenja indeksa loma u prehrambenoj industriji. Ujedinjuju indeks loma i temperaturu prilikom određivanja koncentracija otopina. Najčešće se koristi Brixova skala za određivanje koncentracije saharoze u čistoj vodi. Naravno, koristi se prilikom određivanja drugih otopljenih tvari; može odrediti koncentraciju voćnih sirupa, šećernih sokova, masti u mlijeku, marmelada, ali i čistoća mineralnih i eteričnih ulja, glicerola, masti i voskova.¹⁶

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Provedba eksperimenta

Cilj ovog rada bio je odrediti baždarne krivulje kako bi se refraktometrijska metoda mogla koristiti za određivanje koncentracije K_2SO_4 u procesu njegove šaržne kristalizacije hlađenjem. Prije provedbe eksperimenta bilo je potrebno pripremiti otopine poznatih koncentracija otapanjem K_2SO_4 , (p.a. čistoće Kemika) u ultračistoj vodi ($\kappa = 0,054 \mu S cm^{-1}$).

Tablica 3. Koncentracije pripremljenih otopina K_2SO_4 .

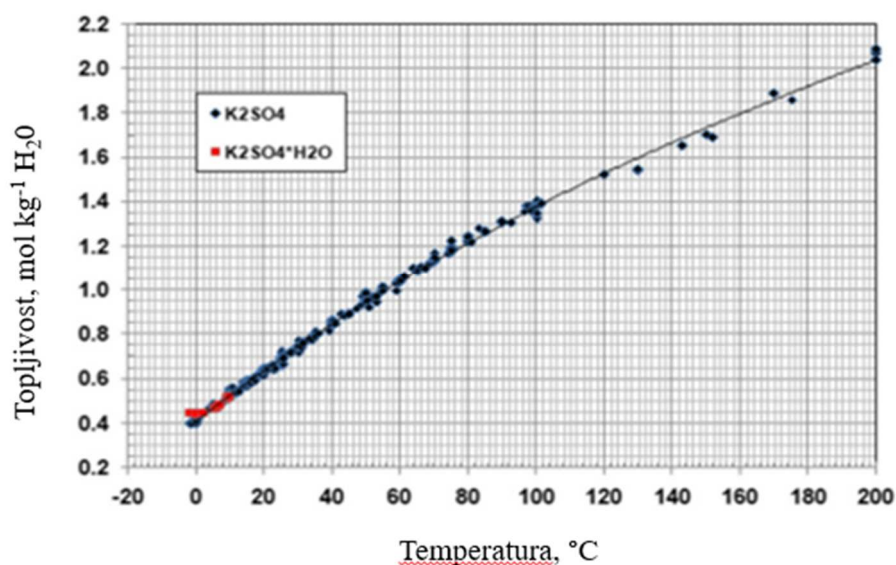
| Otopina | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------|------|------|------|------|------|
| $c, mol dm^{-3}$ | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 0,65 | 0,72 |

Navedene koncentracije odabrane su na temelju vrijednosti topljivosti K_2SO_4 u temperaturnom rasponu od $0\text{ }^\circ C$ do $40\text{ }^\circ C$ prikazanih u tablici 4.

Tablica 4. Topljivost K_2SO_4 u 100 g vode pri različitim temperaturama.¹⁷

| Topljivost K_2SO_4 u g u 100 g vode | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Temperatura | $0\text{ }^\circ C$ | $10\text{ }^\circ C$ | $20\text{ }^\circ C$ | $30\text{ }^\circ C$ | $40\text{ }^\circ C$ |
| K_2SO_4 | 7,35 | 9,22 | 11,11 | 12,97 | 14,76 |

Iako K_2SO_4 ima poprilično visoke temperature tališta i vrelišta te je moguće provoditi njegovu kristalizaciju pri relativno visokim temperaturama, odabrana maksimalna temperatura je iznosila $35\text{ }^\circ C$. Visoke temperature zahtijevaju dodatne sigurnosne mjere. Također, ono što je vidljivo iz krivulje topljivosti K_2SO_4 prikazanoj na slici 8 je da na temperaturama ispod $10\text{ }^\circ C$ postoje dva oblika kalijevog sulfata – K_2SO_4 i $K_2SO_4 \cdot H_2O$. Stoga, kako bi se izbjeglo stvaranje $K_2SO_4 \cdot H_2O$, minimalna temperatura pri kojoj će se provoditi kristalizacija iznosila je $15\text{ }^\circ C$.



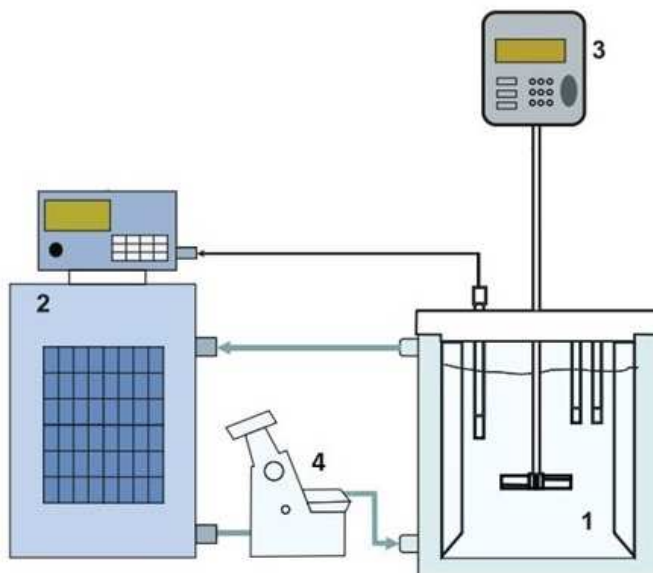
Slika 8. Krivulja topljivosti K₂SO₄.¹⁸

Prema tome, raspon odabranih koncentracija, navedenih u tablici 3, predstavlja očekivane koncentracije K₂SO₄ u matičnoj otopini tijekom kristalizacije u temperaturnom rasponu od 0 do 40 °C.

Pripremljene otopine hlađene su, a potom zagrijavane u kristalizatoru u kojem će se provoditi šaržna kristalizacija kako bi se utvrdilo postoji li razlika u izmjerenim vrijednostima indeksa loma pri istim temperaturama. Svakoj pripremljenoj otopini kalijevog sulfata je potrebno izmjeriti indeks loma pri različitim temperaturama. Mjerenje se provodilo na način da su se temperature prvo snižavale, a zatim povećavale u rasponu od 15 °C do 35 °C. Vrijednosti indeksa loma su očitavane svakih 5 °C uz period stabilizacije temperature otopine od 20 minuta između pojedinih mjerenja.

3.2. Opis aparature za provedbu eksperimenta

Mjerenja indeksa loma otopine potrebne za određivanje baždarne krivulje te provedba kristalizacije kalijevog sulfata izvršena je u aparaturi prikazanoj na slici 9.



Slika 9. Aparatura za provedbu eksperimenta ¹⁹

(1 - kristalizator, 2 - termostat, 3 - miješalica, 4 – refraktometar)

Kristalizacija se provodila u kristalizatoru s dvostrukom stijenkom. Prozirni stakleni kristalizator s volumenom matične otopine od 2 L omogućavao je vizualno praćenje promjena tijekom eksperimenta. Vizualno praćenje promjena je od iznimne važnosti u slučaju zamućenja u trenutku početka nukleacije uslijed čega dolazi do promjene koncentracije otopine.

Regulacija temperature otopine u kristalizatoru, osigurana je korištenjem termostata Lauda Proline RP855 C X Edition. Miješanje se provodi uz pomoć miješalice IKA Eurostar 60 i turbinskog miješala s četiri ravne lopatice koje je osiguravalo radijalan tok kapjevine. Brzina vrtnje miješala za sva mjerenja je iznosila $N = 350 \text{ o. min}^{-1}$.

Indeks loma svjetlosti mjeren je refraktometrom Bellingham & Stanley jer je pomoću njega moguće mjeriti indeks loma svjetlosti u širokom području. Kako je prikazano na slici 9 serijski je povezan s kristalizatorom i termostatom kako bi se uz pomoć cirkulirajuće kupelji održavala temperatura prizme.

3.3. Abbeov refraktometar

Abbeove refraktometar se od dvije staklene prizme, donje i gornje. Između njih se stavlja uzorak čiji se indeks loma određuje. Svjetlost kroz donju prizmu prolazi do uzorka te se pod kritičnim kutem odbija od gornju prizmu.

Kako je već rečeno, u ovom radu korišten je Bellingham & Stanley refraktometar prikazan na slici 10 koji ima mogućnost regulacije temperature prizme. Temperatura prizme prikazana je na integriranom digitalnom zaslonu te se elektronički prati. Mlaznicama za cirkulaciju vode se održavaju temperature prizme i uzorka pri vrijednostima jednakim temperaturi otopine u kristalizatoru.



Slika 10. Refraktometar korišten pri provedbi eksperimenta.

4. REZULTATI I RASPRAVA

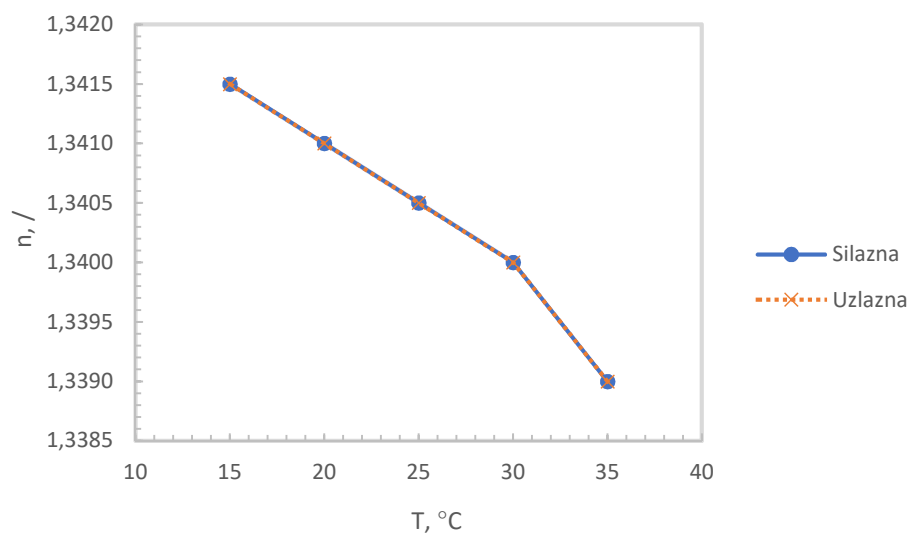
Kalijev sulfat predstavlja važan spoj koji se zbog svojih svojstava primjenjuje u agronomiji, medicini, farmaciji i prehrambenoj industriji. Osim navedenih, za potrebe znanstvenih istraživanja, često se koristi kao modelna sol za ispitivanje utjecaja miješanja na proces šaržne kristalizacije. Ovisno o potrebama tržišta, proces kristalizacije se može voditi u smjeru dobivanja produkata željenih karakteristika kontrolom koncentracije, odnosno prezasićenosti. Ono što je pritom bitno jest izabrati isplative i pouzdane metode praćenja ključnih procesnih veličina. U ovom slučaju to su prvenstveno bile koncentracija i temperatura matične otopine.

U ovom radu ispitivana je mogućnost primjene refraktometrijske metode u svrhu mjerenja koncentracije kalijevog sulfata tijekom procesa šaržne kristalizacije. Refraktometrijska metoda se temelji na mjerenju indeksa loma matične otopine. Kako bi se ova metoda uspješno primjenjivala, potrebno je definirati ovisnost indeksa loma, n , o koncentraciji matične otopine, c . Osim o koncentraciji otopine, indeks loma ovisi i o temperature te je cilj razviti kalibracijsku jednadžbu koja će objediniti sve navedene varijable.

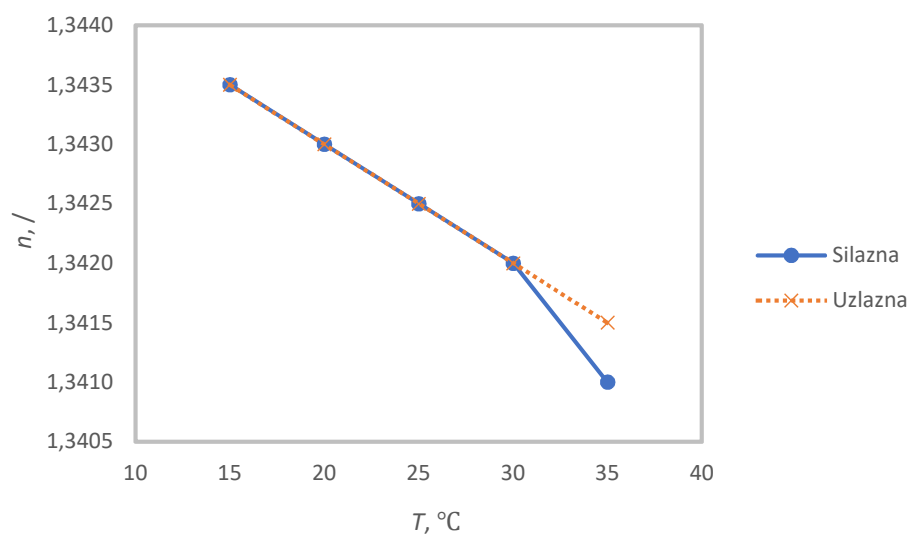
Sva ispitivanja u ovom radu provedena su u aparaturi prikazanoj na slici 9. Stakleni kristalizator s plaštom, ravnog dna, oko kojeg cirkulira termostatirana voda predstavlja osnovni dio aparature. Volumen otopine iznosio je 2 L, a miješanje se provodilo uporabom radijalnog turbinskog miješala pri brzini vrtnje od 350 o. min⁻¹.

4.1. Ovisnost indeksa loma o temperaturi

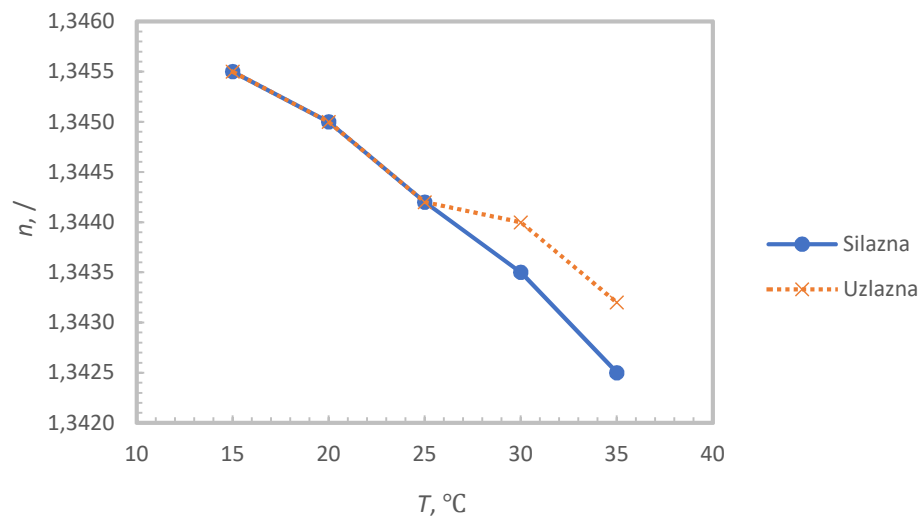
Priprema otopina i način mjerenja indeksa loma opisani su u prethodnom poglavlju, a rezultati mjerenja su prikazani na slikama od 11 do 15.



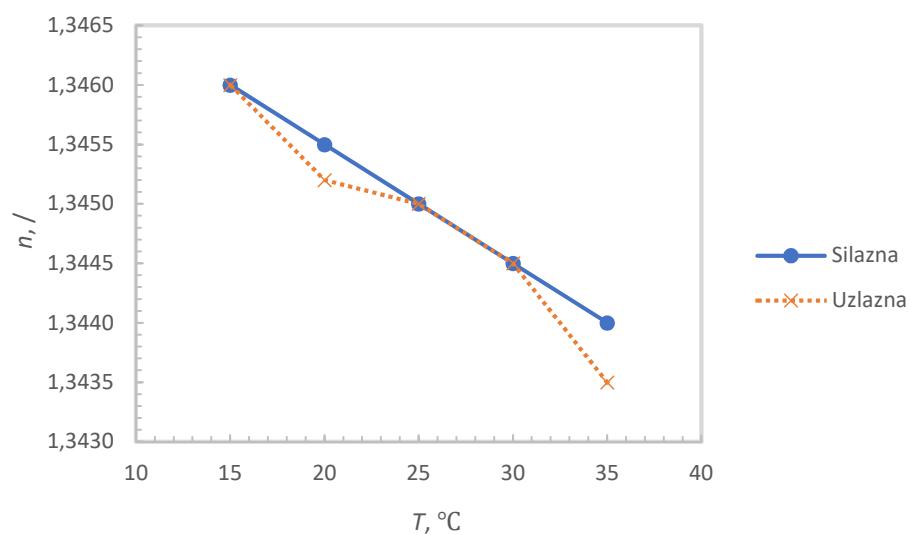
Slika 11. Ovisnost indeksa loma o temperaturi otopine koncentracije $c = 0,40 \text{ mol dm}^{-3}$.



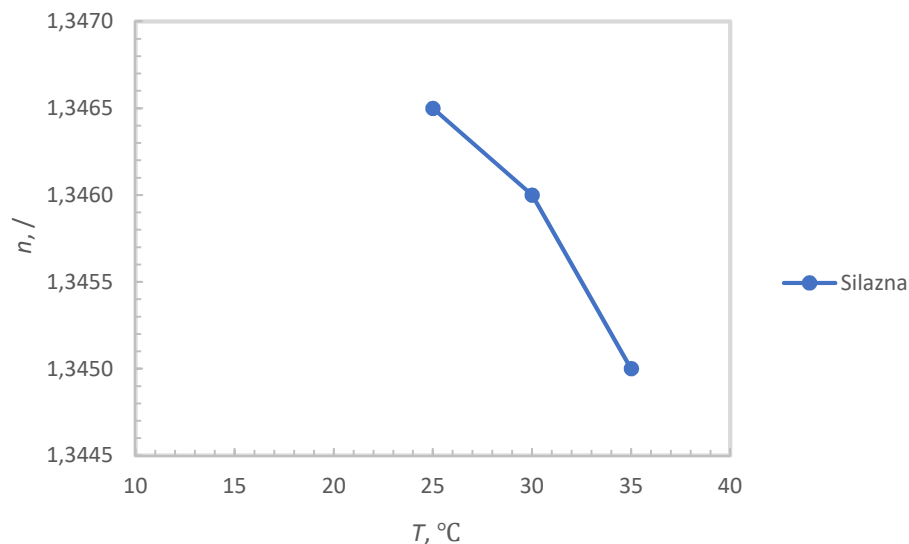
Slika 12. Ovisnost indeksa loma o temperaturi otopine koncentracije $c = 0,50 \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 13. Ovisnost indeksa loma o temperaturi otopine koncentracije $c = 0,60 \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 14. Ovisnost indeksa loma o temperaturi otopine koncentracije $c = 0,65 \text{ mol dm}^{-3}$.



Slika 15. Ovisnost indeksa loma o temperaturi otopine koncentracije $c = 0,72 \text{ mol dm}^{-3}$.

Iz navedenih prikaza vidljivo je da u svim slučajevima indeks loma opada s povećanjem temperature.

Iz prikazane ovisnosti indeksa loma o temperaturi za sve otopine poznatih koncentracija procijenjen je utjecaj zagrijavanja, odnosno hlađenja na izmjerene vrijednosti indeksa loma.

Vidljivo je da jedino kod otopine koncentracije, $c = 0,40 \text{ mol dm}^{-3}$, vrijednosti izmjerenog indeksa loma ostaju iste za sve temperature neovisno o tome grije li se otopina ili hladi. Međutim, pri provedbi mjerenja indeksa loma kod otopina viših koncentracija, pojavljuje se više odstupanja.

Pa tako otopini koncentracije $c = 0,50 \text{ mol dm}^{-3}$, vrijednosti izmjerenog indeksa loma prilikom silaznog, odnosno uzlaznog mijenjanja temperature u rasponu od 15 °C do 35 °C su jednake, osim pri temperaturi od 35 °C . Naime, vrijednost izmjerenog indeksa loma prilikom silaznog mijenjanja temperature je nešto niža u odnosu onu prilikom uzlaznog mijenjanja temperature.

Kada je u pitanju otopina koncentracije $c = 0,60 \text{ mol dm}^{-3}$, situacija je nešto drukčija. Od 15 °C do 25 °C vrijednosti izmjerenog indeksa loma su iste, dok su pri temperaturama od 30 , odnosno 35 °C vrijednosti izmjerenog indeksa loma niže kada se otopina hladi.

Kod otopine koncentracije $c = 0,65 \text{ mol dm}^{-3}$, pri temperaturama od 20 i 35 °C vrijednosti indeksa loma pri zagrijavanju otopine su niže u odnosu na hlađenje. Dok su kod ostalih temperatura vrijednosti indeksa loma iste.

Što se tiče otopine koncentracije $c = 0,72 \text{ mol dm}^{-3}$, hlađenje, odnosno silazno mijenjanje temperature otopine provodilo se do temperature od 25 °C. Naime, nakon daljnjeg snižavanja temperature je primjećeno zamućenje otopine do kojeg je došlo zbog nukleacije, a uslijed koje je pala koncentracija otopine kalijevog sulfata. Zagrijavanje se nije provodilo s obzirom na to da je došlo do enkrustacije, odnosno taloženja kristala na stijenkama posude, miješalu te razbijalima virova.

Vidljivo je da se razlike u vrijednostima izmjerenih indeksa loma povećavaju s povećanjem koncentracije otopina K_2SO_4 . S obzirom na izmjerene razlike u vrijednostima indeksa loma pri hlađenju i zagrijavanju, iste je važno uzeti u obzir pri provedbi procesa šaržne kristalizacije hlađenjem. U tom slučaju, moguće je izraditi i baždarne krivulje samo za hlađenje kako bi se smanjila pogreška prilikom određivanja koncentracije otopine.

4.2. Baždarne krivulje pri različitim temperaturama otopine

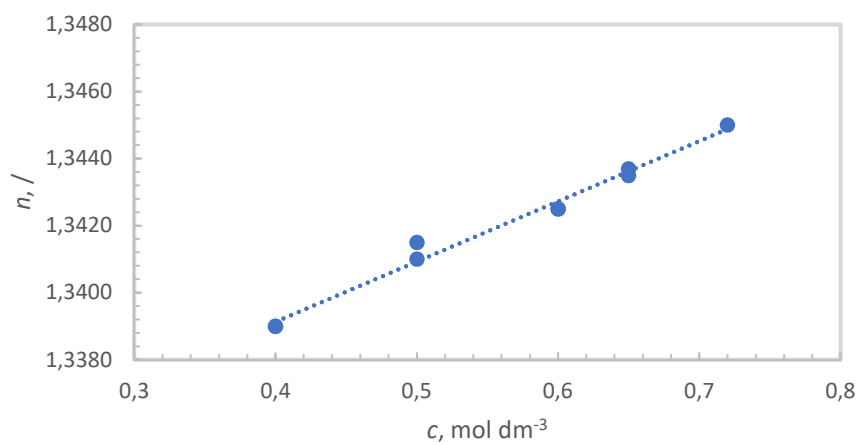
Dobiveni rezultati korišteni su za izradu baždarnih dijagrama. Prikaz baždarnih dijagrama, koji predstavljaju ovisnost indeksa loma o koncentraciji otopine pri konstantnoj temperaturi dan je na slikama od 16 do 20.

Kako je vidljivo na navedenim dijagramima, ovisnost indeksa loma o koncentraciji je linearna te je provedena linearna regresija s ciljem određivanja kalibracijskih jednadžbi (jednadžbi baždarne krivulje). Baždarne krivulje su određene linearnom regresijom u Data Analysis Toolpack add – in programu za Microsoft Excel. Rezultati regresijske analize dani su u tablicama od 5 do 9. Uz navedene koeficijente, prikazane su vrijednosti i koeficijenta korelacije, determinacije te standardna pogreška modela.

S obzirom na to da je ovisnost indeksa loma o koncentraciji linearna, kalibracijske jednadžbe su oblika:

$$n = a \cdot c + b \quad (8)$$

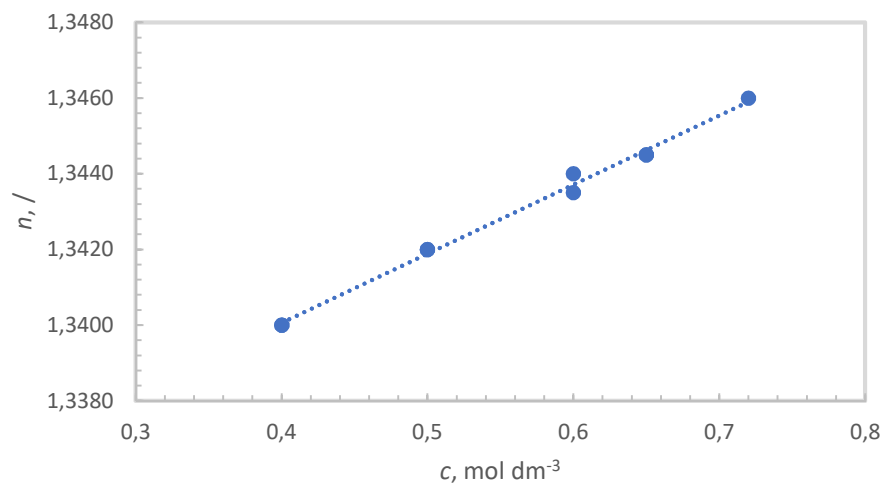
pri čemu n predstavlja zavisnu, a c nezavisnu varijablu.



Slika 16. Ovisnost indeksa loma o koncentraciji otopine K_2SO_4 pri $T = 35$ °C.

Tablica 5. Rezultati linearne regresije za $T = 35$ °C.

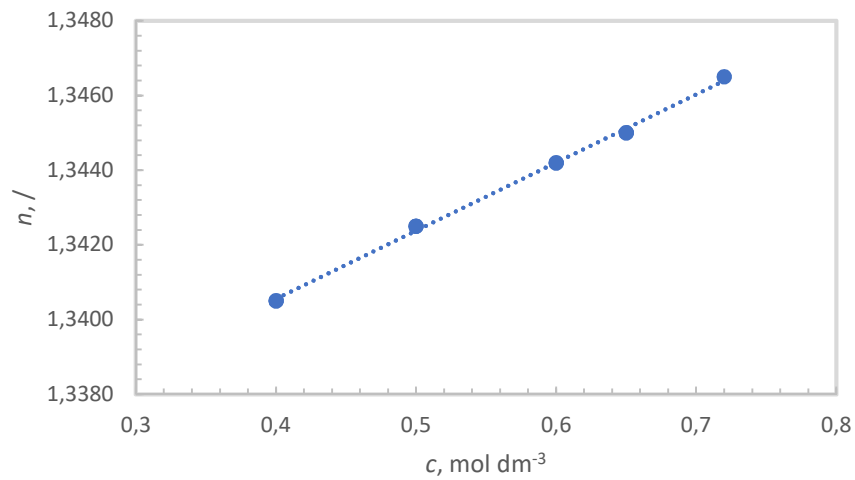
| Koeficijent korelacije | Koeficijent determinacije | Standardna pogreška modela | <i>P</i> vrijednost |
|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 0,9925 | 0,9852 | 0,0003 | $1,17 \cdot 10^{-7}$ |
| | Koeficijent | Standardna pogreška | |
| | <i>b</i> | 0,0005 | |
| | <i>a</i> | 0,0008 | |



Slika 17. Ovisnost indeksa loma o koncentraciji otopine K_2SO_4 pri $T = 30$ °C.

Tablica 6. Rezultati linearne regresije za $T = 30$ °C.

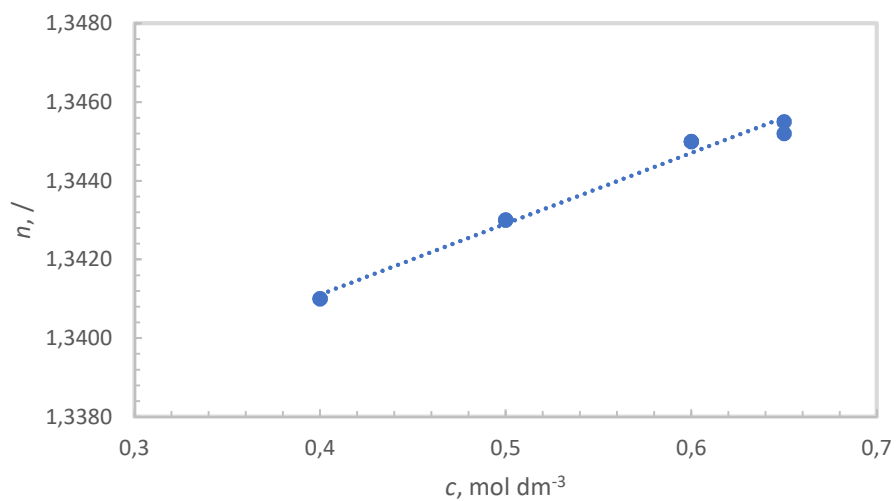
| Koeficijent korelacije | Koeficijent determinacije | Standardna pogreška modela | P vrijednost |
|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 0,9971 | 0,9942 | 0,0002 | $4,35 \cdot 10^{-9}$ |
| | Koeficijent | Standardna pogreška | |
| | <i>b</i> | 0,0003 | |
| | <i>a</i> | 0,0005 | |



Slika 18. Ovisnost indeksa loma o koncentraciji otopine K_2SO_4 pri $T = 25$ °C.

Tablica 7. Rezultati linearne regresije za $T = 25$ °C.

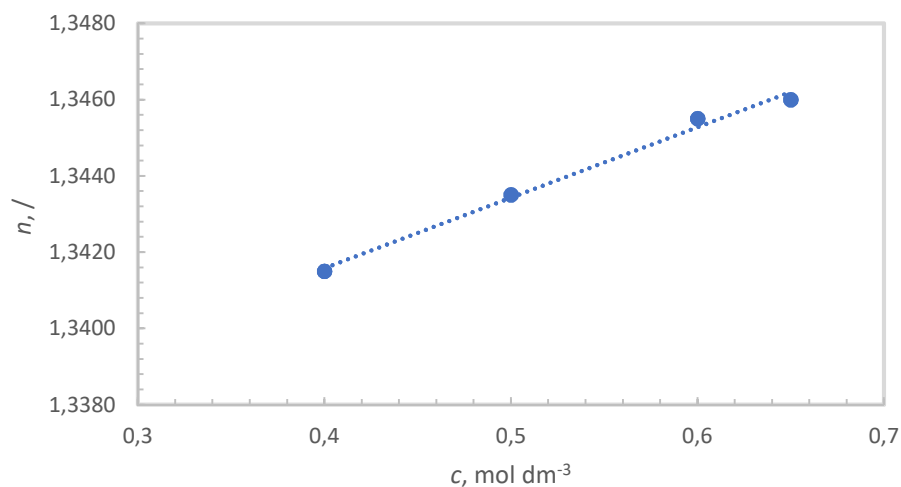
| Koeficijent korelacije | Koeficijent determinacije | Standardna pogreška modela | <i>P</i> vrijednost |
|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|
| 0,9989 | 0,9979 | 0,0001 | $1,31 \cdot 10^{-10}$ |
| | | | |
| | Koeficijent | Standardna pogreška | |
| <i>b</i> | 1,3333 | 0,0002 | |
| <i>a</i> | 0,0182 | 0,0003 | |



Slika 19. Ovisnost indeksa loma o koncentraciji otopine K_2SO_4 pri $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$.

Tablica 8. Rezultati linearne regresije za $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$.

| Koeficijent korelacije | Koeficijent determinacije | Standardna pogreška modela | P vrijednost |
|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 0,9920 | 0,9840 | 0,0003 | $1,28 \cdot 10^{-6}$ |
| | Koeficijent | Standardna pogreška | |
| b | 1,3339 | 0,0005 | |
| a | 0,0180 | 0,0009 | |



Slika 20. Ovisnost indeksa loma o koncentraciji otopine K_2SO_4 pri $T = 15$ °C.

Tablica 9. Rezultati linearne regresije za $T = 15$ °C.

| Koeficijent korelacije | Koeficijent determinacije | Standardna pogreška modela | P vrijednost |
|-------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 0,9960 | 0,9920 | 0,0002 | $1,61 \cdot 10^{-7}$ |
| | Koeficijent | Standardna pogreška | |
| b | 1,3342 | 0,0004 | |
| a | 0,0185 | 0,0007 | |

Koeficijent korelacije govori u kolikoj su mjeri promjene vrijednosti jedne varijable povezane s promjenama vrijednosti druge varijable. Može poprimiti vrijednosti od -1 do +1. Što je vrijednost bliža 1, linearna povezanost je jača, dok predznak ukazuje na smjer povezanosti.²⁰

U ovom slučaju određivao se koeficijent korelacije indeksa loma i koncentracije otopine. Kako je vidljivo iz rezultata prikazanih u tablicama od 5 do 9, koeficijent korelacije se za sve ispitivane temperature kreće u rasponu vrijednosti od 0,9920 do 0,9989 što ukazuje na to da je linearna povezanost dviju navedenih procesnih varijabli jaka.

Mjera koja se koristi u regresijskoj analizi, a koja ukazuje na to koliko dobro nezavisne varijable objašnjavaju varijabilnost zavisne varijable naziva se koeficijentom determinacije. Njegove vrijednosti mogu se kretati od 0 do 1. Vrijednosti bliže broju 1 ukazuju da model dobro objašnjava varijabilnost zavisne varijable.

Koeficijent determinacije se za provedene regresijske analize pri svim temperaturama kreće od 0,9840 do 0,9979 što ukazuje na to da model izvrsno objašnjava varijabilnost zavisne varijable.

Mjera točnosti predviđanja regresijskog modela se izražava standardnom pogreškom. Predstavlja razliku između vrijednosti predviđenih regresijskim modelom i stvarnih vrijednosti zavisne varijable. S manjom vrijednosti standardne pogreške, predviđene vrijednosti će biti bliže stvarnim vrijednostima, odnosno **točnost** modela će biti bolja.

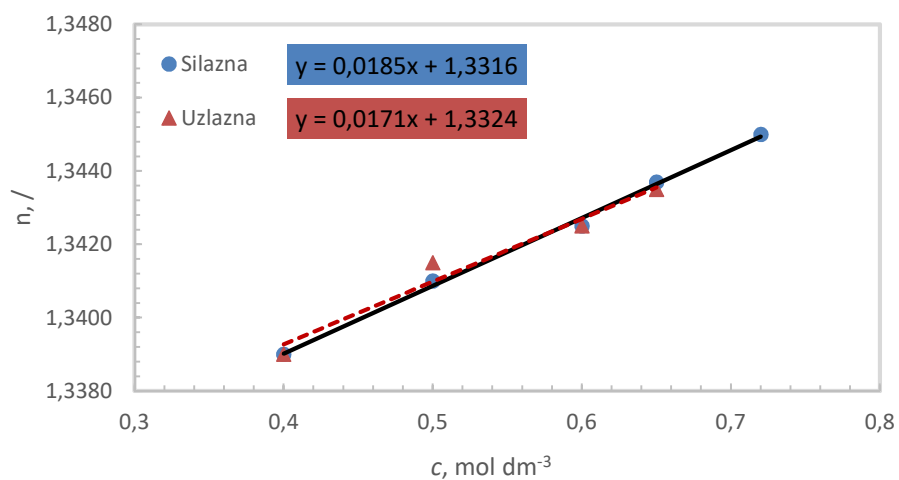
Za provedenu regresijsku analizu, vrijednosti standardne pogreške se kreću u intervalu od 0,0001 do 0,0003. Iz navedenog se može zaključiti da su predviđene vrijednosti bliske stvarnim vrijednostima te da je točnost modela dobra.

Analizom varijance (ANOVA TEST) određena je P vrijednost regresije koja se koristi za procjenu pouzdanosti rezultata. Iz P vrijednosti se može iščitati koliko su rezultati statistički značajni i može li ih se primjenjivati u većem uzorku. S obzirom na to da je P vrijednost u svim slučajevima niža od 0,05, može se zaključiti da je provedena linearna regresija statistički značajna.

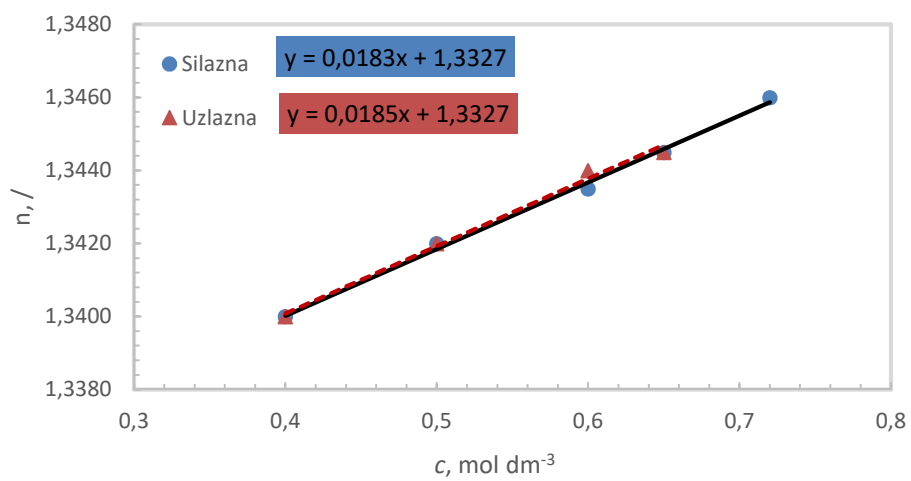
4.3. Osjetljivost refraktometra

Kao što je već spomenuto, indeks loma predstavlja fizičku veličinu koja opisuje koliko se svjetlost mijenja pri prolasku kroz određeni materijal. Različite fizikalne ili kemijske karakteristike materijala mogu utjecati na promjene u indeksu loma. Sposobnost detekcije malih promjena u indeksu loma materijala predstavlja osjetljivost refraktometrijske metode.

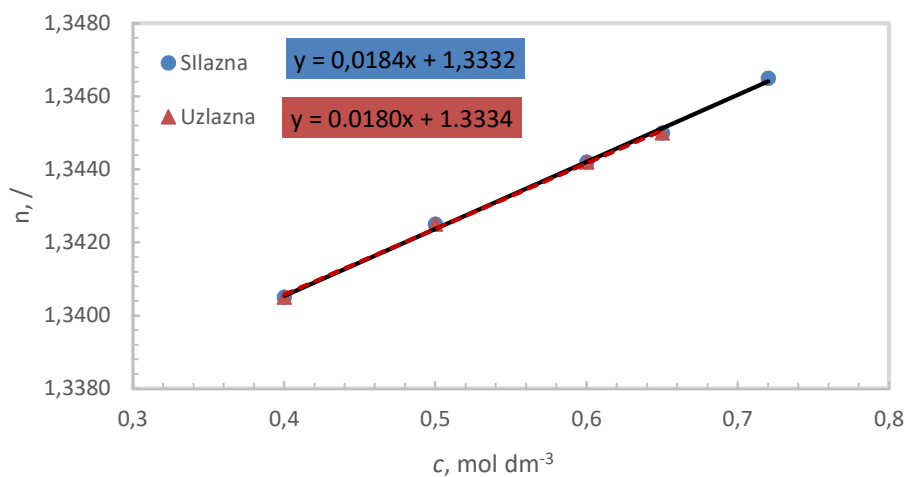
Na slikama od 21 do 25 prikazani su baždarni pravci i njihove jednadžbe za silazno i uzlazno mijenjanje temperature u rasponu od 15 do 35 °C na temelju kojih se može procijeniti utjecaj grijanja (uzlazno), odnosno hlađenja (silazno) na osjetljivost refraktometrijske metode. Jednadžbe su određene uz pomoć Microsoft Excela.



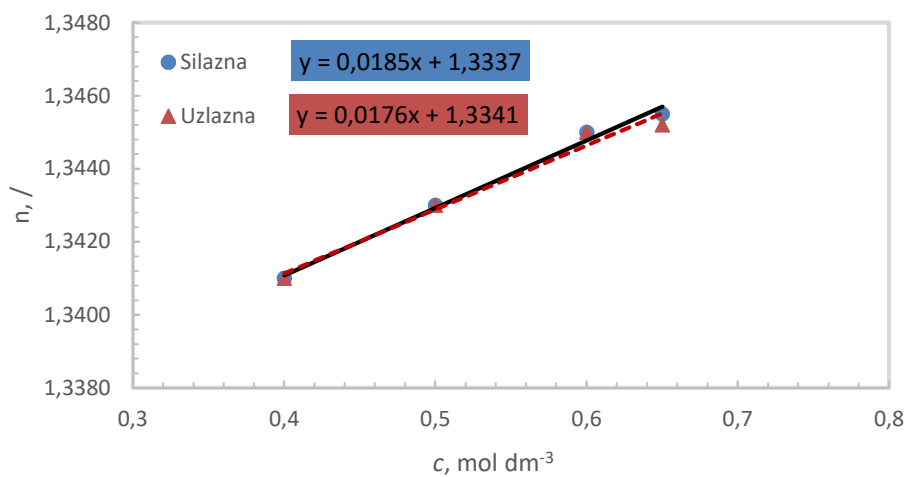
Slika 21. Baždarni pravci za silazno i uzlazno mijenjanje temperature pri $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$.



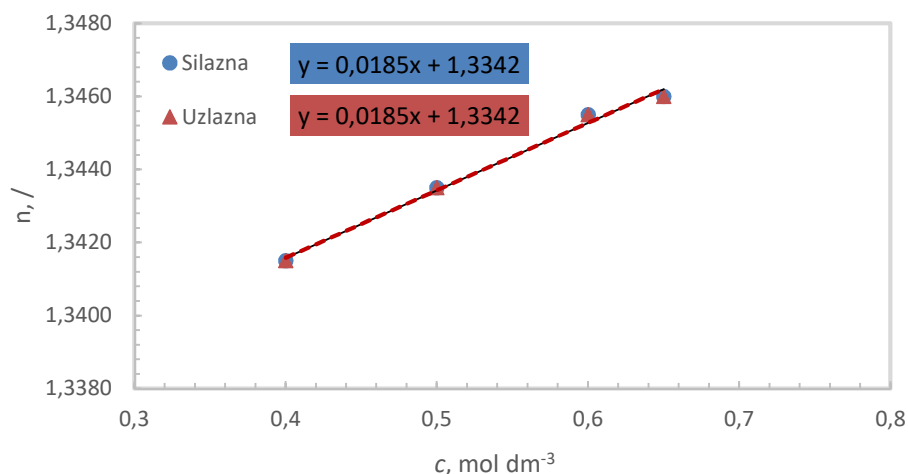
Slika 22. Baždarni pravci za silazno i uzlazno mijenjanje temperature pri $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 23. Baždarni pravci za silazno i uzlazno mijenjanje temperature pri $T = 25$ °C.



Slika 24. Baždarni pravci za silazno i uzlazno mijenjanje temperature pri $T = 20$ °C.



Slika 25. Baždarni pravci za silazno i uzlazno mijenjanje temperature pri $T = 15$ °C.

Omjer promjene izlazne veličine s promjenom ulazne definira osjetljivost mjerne metode. Što je osjetljivost veća, uspješnije će se detektirati različite količine analita u uzorku. U ovom radu, osjetljivost mjerne metode je određena iz nagiba baždarnih pravaca za svaku pojedinu temperaturu. U tablici 10 su navedene osjetljivosti metode pri grijanju i hlađenju.

Tablica 10. Osjetljivost metode pri grijanju i hlađenju.

| T , °C | Osjetljivost metode (hlađenje), dm ³ mol ⁻¹ | Osjetljivost metode (grijanje), dm ³ mol ⁻¹ |
|----------|---|---|
| 35 | 0,0185 | 0,0171 |
| 30 | 0,0183 | 0,0185 |
| 25 | 0,0184 | 0,0180 |
| 20 | 0,0185 | 0,0176 |
| 15 | 0,0185 | 0,0185 |

Kao što je vidljivo iz prikazanih rezultata, nagibi pravaca, odnosno osjetljivost metode je slična za sve temperature pri hlađenju, dok se isto ne može reći kad se otopina grije.

Također je vidljivo da je osjetljivost refraktometrijske metode veća kada se otopina hladi. S obzirom na to da postoje razlike u osjetljivosti grijanja i hlađenja, primjerice pri temperaturi 35 °C razlika osjetljivosti je najveća – može se zaključiti da način promjene temperature otopine, odnosno grije li se otopina ili hladi utječe na osjetljivost refraktometrijske metode te je taj podatak potrebno uzeti u obzir pri provedbi mjerenja.

4.4. Određivanje kalibracijske jednadžbe višestrukom linearnom regresijom

Višestruka linearna regresija se koristi prilikom ispitivanja odnosa između zavisne varijable te dvije ili više nezavisnih varijabli.

Jedan od ciljeva ovog rada je bio primjenom višestruke linearne regresije odrediti kalibracijsku jednadžbu koja će se koristiti za određivanje koncentracije kalijevog sulfata u procesu šaržne kristalizacije na temelju izmjerene temperature i indeksa loma otopine.

Općeniti model prilikom provedbe višestruke regresijske analize glasi:²¹

$$Y = \zeta + \zeta_1 \cdot X_1 + \zeta_2 \cdot X_2 + \dots + \zeta_p \cdot X_p + \varepsilon \quad (9)$$

pri čemu je:

Y - zavisna varijabla koja se pokušava predvidjeti modelom,

ζ_0 - odsječak na osi Y ,

$\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_p$ - regresijski koeficijenti koji predstavljaju iznos utjecaja svake nezavisne varijable na zavisnu varijablu,

X_1, X_2, \dots, X_p - nezavisne varijable

ε - slučajna varijabla.

Rezultati višestruke linearne regresije prikazani su u tablici 11.

Tablica 11. Rezultati višestruke linearne regresije

| Koeficijent korelacije | Koeficijent determinacije | Prilagođeni koeficijent determinacije | Standardna pogreška modela | <i>P</i> vrijednost |
|-------------------------------|----------------------------------|--|-----------------------------------|----------------------------|
| 0,9938 | 0,9876 | 0,9869 | 0,0120 | $8,00 \cdot 10^{-39}$ |
| | Koeficijent | Standardna pogreška | | |
| Odsječak | -71,9378 | 1,2907 | | |
| <i>T</i> | 0,0063 | 0,0003 | | |
| <i>n</i> | 53,8469 | 0,9592 | | |

Prema tablici 11 u ovom slučaju, kalibracijska jednadžba (model) je oblika:

$$c = -71,9378 + 0,0063 \cdot T + 53,8469 \cdot n \quad (10)$$

Iz rezultata je vidljivo da koeficijent korelacije za provedenu regresijsku analizu iznosi 0,9938 što ukazuje na to da je linearna povezanost između nezavisnih (temperature i indeksa loma) i zavisne varijable (koncentracije) jaka.

Koeficijent determinacije za provedenu regresijsku analizu iznosi 0,9876 što ukazuje na to da model poprilično dobro objašnjava varijabilnost zavisne varijable.

Kada je u pitanju višestruka regresija, ono što je važno uzeti u obzir je da se s povećanjem broja nezavisnih varijabli u modelu, koeficijent korelacije ima tendenciju povećavati. To bi značilo da varijable ne moraju nužno doprinositi objašnjenju varijabilnosti zavisne varijable. Stoga je pri provedbi višestruke regresije potrebno uzeti u obzir vrijednost prilagođenog koeficijenta determinacije kojim će se spriječiti prekomjerno usklađivanje baždarnog pravca s eksperimentalnim mjerenjima. Njegova vrijednost se, kao i za koeficijent determinacije, kreće od 0 do 1.

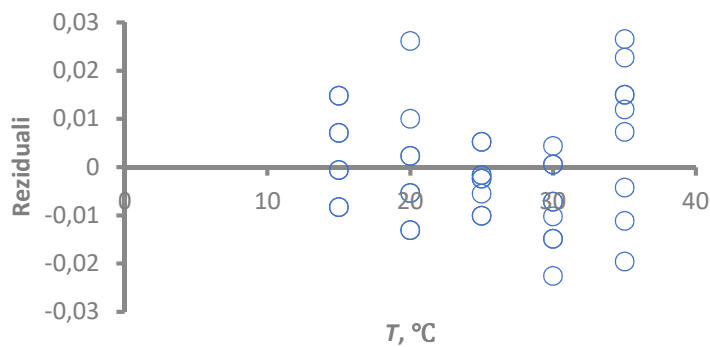
Prilagođeni koeficijent determinacije za provedenu regresijsku analizu iznosi 0,9869 što ukazuje na to da model dobro objašnjava varijabilnost zavisne varijable.

Standardna pogreška za provedenu regresijsku analizu iznosi 0,0120 te se može zaključiti da su predviđene vrijednosti blizu stvarnim vrijednostima kao i da je točnost modela dobra.

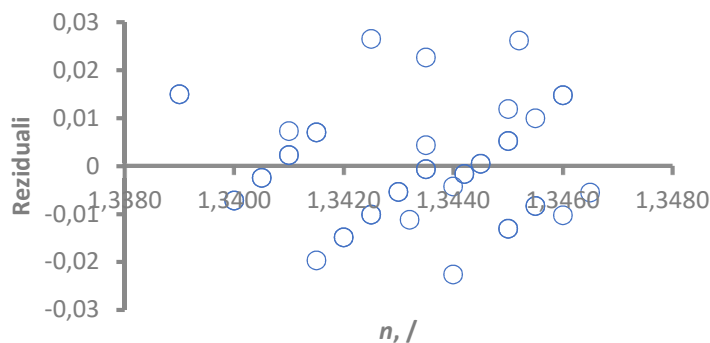
Analizom varijance (ANOVA TEST) određena je P vrijednost regresije koja se koristi za procjenu pouzdanosti rezultata. Iz P vrijednosti se može iščitati koliko su rezultati statistički značajni i može li ih se primjenjivati u većem uzorku. S obzirom da P vrijednost u ovom slučaju iznosi $8,00 \cdot 10^{-39}$ (manji od 0,05) može se zaključiti da postoji statistički značajna veza između varijabli.

Kako bi se odredile razlike između stvarnih vrijednosti koncentracije i onih određenih regresijskim modelom, analizirani su dijagrami reziduala.

Dijagrami reziduala su prikazani na slikama 26 i 27.



Slika 26. Dijagram reziduala za temperaturu.



Slika 27. Dijagram reziduala za indeks loma.

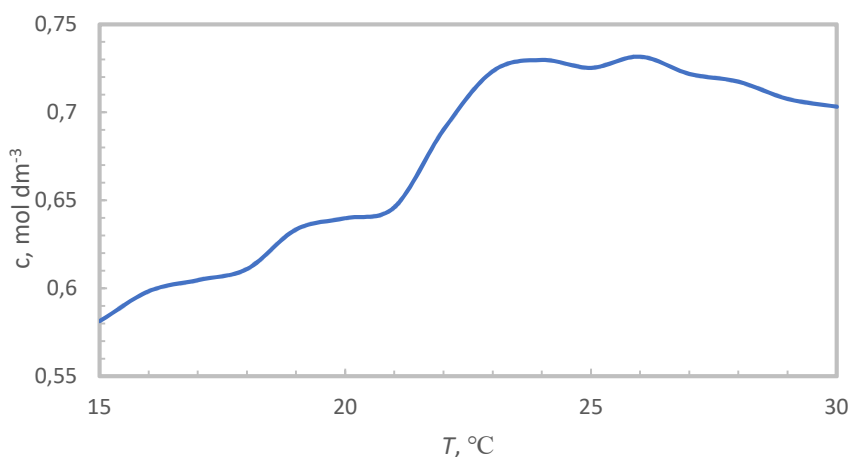
Iz prikazanih dijagrama je vidljivo da su reziduali rasprostranjeni nasumično oko nule te nisu povezani s nekim specifičnim obrascem. To ukazuje na to da je odabrani model,

odnosno kalibracijska jednadžba dobra te da se dobro prilagođava eksperimentalnim podacima.

4.5. Primjena kalibracijske jednadžbe za određivanje koncentracije K_2SO_4 pri provedbi šaržne kristalizacije

Krajnji cilj ovog rada bio je provesti šaržnu kristalizaciju K_2SO_4 iz otopine zasićene na $30\text{ }^\circ\text{C}$, postupkom kontroliranog hlađenja, do temperature od $15\text{ }^\circ\text{C}$. Primjenom razvijene kalibracijske jednadžbe, određene su vrijednosti koncentracija koji je potom korišten za određivanje koncentracije matične otopine K_2SO_4 tijekom procesnog vremena.

Rezultati mjerenja prikazani su na slici 28.



Slika 28. Prikaz koncentracija otopine K_2SO_4 određene pomoću kalibracijskog modela.

Iz navedenog dijagrama, vidljivo je da se vrijednosti koncentracije do početka nukleacije kada dolazi do pada koncentracije nešto razlikuju, iako bi trebale biti jednake jer se tada otopina nalazi u metastabilnoj zoni. Tako bi vrijednost koncentracije K_2SO_4 trebala biti jednaka koncentraciji zasićene otopine na $30\text{ }^\circ\text{C}$. Pri toj temperaturi stvarna koncentracija otopine iznosi $0,679\text{ mol dm}^{-3}$. Dok je vrijednost za one određene primjenom kalibracijske jednadžbe vidljiva na slici 28. Prema tome, relativna pogreška mjerenja iznosi približno 7.7% , a izračunata je prema izrazu:²²

$$E_r = \frac{c_{model} - c_{stvarna}}{c_{stvarna}} \cdot 100\% \quad (11)$$

Njen izvor vjerojatno leži u subjektivnosti mjeritelja pri očitavanju indeksa loma. S obzirom na visoku točnost modela, izraženu vrijednošću standardne pogreške (0,012), moguće je zaključiti da izvor pogreške vjerojatno leži u subjektivnosti mjeritelja pri očitavanju indeksa loma. Pouzdaniji rezultati bi se dobili korištenjem digitalnog refraktometra.

Također, prilikom provedbe eksperimenta primjenom vizualne metode uočeno je da nukleacija započinje pri $T = 24,3$ °C. S obzirom na to da se iz slike 24 jasno vidi nagli pad koncentracije upravo u tom temperaturnom rasponu, može se zaključiti da se refraktometrijskom metodom može relativno precizno odrediti početak nukleacije s malom vremenskom zadržkom.

5. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih eksperimenata s ciljem određivanja kalibracijske jednadžbe za potrebe izračuna koncentracije kalijevog sulfata tijekom šaržne kristalizacije hlađenjem može se zaključiti sljedeće:

- s povećanjem koncentracije kalijevog sulfata snižava se vrijednost indeksa loma pri svim ispitivanim temperaturama.
- s povećanjem koncentracije kalijevog sulfata povećavaju se i odstupanja u izmjerenim vrijednostima indeksa loma kada se otopina grije, odnosno hladi pa je navedene razlike potrebno uzeti u obzir prilikom provedbe šaržne kristalizacije hlađenjem.
- jednadžbe baždarnih krivulja određenih linearnom regresijom u rasponu temperatura od 15 do 35 °C ukazuju na to da je ovisnost indeksa loma o koncentraciji otopine linearna uz visoku vrijednost točnosti modela izraženog standardnom pogreškom koja se za sve ispitivane temperature kreće u intervalu od 0,0001 do 0,0003.
- osjetljivost refraktometrijske metode je slična za sve temperature pri hlađenju, što nije slučaj kada se otopina grije. Također, osjetljivost metode je veća kada se otopina hladi.
- standardna pogreška određena pri provedbi višestruke regresijske analize iznosi 0,012 što ukazuje da je točnost refraktometrijske metode visoka.
- refraktometrijska metoda je podložna subjektivnosti mjeritelja te se preporuča korištenje digitalnog refraktometra. Međutim, visoka osjetljivost omogućava relativno precizno određivanje početka nukleacije te se može zaključiti da se može primjenjivati pri provedbi šaržne kristalizacije kalijevog sulfata hlađenjem.

6. SIMBOLI

A - površina (m^2)

C - brzina svjetlosti (m s^{-1})

C_0 - brzina svjetlosti u vakuumu (m s^{-1})

c - koncentracija otopine (mol dm^{-3})

D - koeficijent difuzije ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)

E_r – relativna pogreška (%)

G – Gibbsova slobodna energija (J m^{-3})

n - indeks loma svjetlosti (l)

n_i - množina (mol)

r - polumjer nukleusa (m)

S - stupanj prezasićenosti (l)

T - temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

X_1, X_2, \dots, X_p - nezavisne varijable

Y - zavisna varijabla koja se pokušava predvidjeti modelom

GRČKA SLOVA

α_1 - upadni kut ($^{\circ}$)

β_2 - kut loma ($^{\circ}$)

ε - slučajna varijabla

ζ_0 - odsječak na osi Y

$\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_p$ - regresijski koeficijenti koji predstavljaju iznos utjecaja svake nezavisne varijable na zavisnu varijablu

λ - valna duljina (m)

7. LITERATURA

¹ A. E. Nielsen, Precipitation, Croat. Chem. Acta 42 (1970) 319-333. Preuzeto s: <https://hrcak.srce.hr/197556>

² Barua P., Hwang I., Bulk Perovskite Crystal Properties Determined by Heterogeneous Nucleation and Growth, *Materials*, **16** (5) (2023) 2110, doi: <https://doi.org/10.3390/ma16052110>

³ J. W. Mullin, Crystallization, 4th ed, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001, str. 181-436.

⁴ A. Kaćunić, Utjecaj miješanja na kinetiku nukleacije i rasta kristala boraksa u šaržnom kristalizatoru s dvama miješalima, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, doktorski rad, 2016., str. 9. Preuzeto s <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:437428>

⁵ J. Ulrich, C. Striege, Some Aspects of Importance of Metastable Zone Width and Nucleation in Industrial Crystallizers, *Journal of Crystal Growth* 237-239 (2002) 2130-2135, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(01\)02284-9](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(01)02284-9)

⁶URL:

https://en.wikipedia.org/wiki/File:Structure_of_K2SO4,_K2CrO4_and_some_related_compounds.tif (pristupljeno 30.8.2023.)

⁷URL:

<https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5b/Arcanite.jpg> (pristupljeno 30.8.2023.)

⁸URL:

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Potassium-sulfate#section=2D-Structure> (pristupljeno 2.6.2023.)

⁹ URL: <https://go.drugbank.com/drugs/DB14499> (pristupljeno 21.6.2023.)

¹⁰ URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32012R0231> (pristupljeno 2.6.2023.)

¹¹A. Prkic, Vježbe iz Analitičke kemije, Interna recenzirana skripta, Kemijsko – tehnološki fakultet u Splitu, (2014), str. 67 i 76.

¹²N. Bolf, Karakteristike i specifikacije mjernih osjetila i pretvornika, *Kemija u industriji*, **67** (7-8), (2018) 370-373, preuzeto s: <https://hrcak.srce.hr/203693>

¹³T.S. Work, E. Work, Conditions for a centrifugal separation – chapter 3, *Laboratory Techniques in Biochemistry and Molecular Biology*, Elsevier, vol. 6 (1978) str. 80., doi: [https://doi.org/10.1016/S0075-7535\(08\)70157-8](https://doi.org/10.1016/S0075-7535(08)70157-8)

¹⁴ Zajac, A., Hecht, E., *Optics*, Fourth Edit, Pearson Higher Education, (2003) str. 95.

¹⁵URL: <https://wiki.anton-paar.com/en/basics-of-refractometry/#:~:text=Measurement%20of%20the%20refractive%20index,and%20check%20samples%20for%20purity>.

¹⁶ URL: <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=52227> (2.6.2023.)

¹⁷Poling B. E., Perry's Chemical Engineers' Handbook, Section 2 Physical and Chemical Data, 8th ed, New York, McGraw-Hill, (2008).
<https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=208255>

¹⁸Krumgalz B.S., Temperature Dependence of Mineral Solubility in Water, Part 3, Alkaline and Alkaline Earth Sulfates, Journal of Physical and Chemical Reference Data, **47 (2)** (2018), doi: <https://doi.org/10.1063/1.5031951>

¹⁹A. Čelan, I. Milanović, M. Ćosić, N. Kuzmanić, Impact of Ultrasound Amplitude on Crystallization of Borax Decahydrate in a Stirred-Batch Crystallizer, Chemical Engineering & Technology, **44 (11)** (2021). doi: <https://doi.org/10.1002/ceat.20210027>

²⁰M. Udovičić, K. Baždarić, L. Bilić-Zulle i M. Petrovečki, Što treba znati kada izračunavamo koeficijent korelacije, Biochemia Medica, **17 (1)** (2007), 10-15,

²¹I. Lulić, Uporaba metode regresijske analize u rješavanju problema vezanih za inženjersku praksu, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, (2014), preuzeto s: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:602483>

²² N. Radić, L. Kukoč Modun, Uvod u analitičku kemiju, I. dio, Redak, Split, (2013)